

# THÈSE

Présentée par

Jérôme KIEFFER

Pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1  
(Spécialité Chimie)

## Synthèse et caractérisation de métallopolymères et de polymétallorotaxanes : vers le stockage moléculaire de l'information.

Soutenue le 6 décembre 2004 devant la commission d'examen :

*Président :* Pierre FABRY  
*Rapporteurs :* Jean-Pierre LÈRE-PORTE  
Pierre AUDEBERT  
*Examineurs :* Jean-Pierre SAUVAGE  
Gerard BIDAN  
*Directrice de thèse :* Bernadette DIVISIA-BLOHORN

Mis en page avec la classe thloria.

## Remerciements

Je remercie très sincèrement Monsieur Pierre FABRY, professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cete thèse. Je suis très reconnaissant envers Messieurs Jean-Pierre LÈRE-PORTE, professeur à l'Université de Montpellier et Pierre AUDEBERT, professeur à École Normale Supérieure de Cachan pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie très sincèrement Monsieur Jean-Pierre SAUVAGE, directeur de recherche à l'Univeristé Louis Pasteur de Strasbourg pour sa participation au jury de thèse.

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le groupe d'électronique moléculaire du CEA de Grenoble et le laboratoire de chimie organo-minérale de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg. Je remercie particulièrement les directeurs de ces laboratoires, Messieurs Gérard BIDAN, Stéphane GUILLEREZ et Jean-Pierre SAUVAGE, pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes.

J'exprime ma grande gratitude à mes deux directeurs de thèse, Madame Bernadette DIVIDIA-BLOHORN à Grenoble, qui a encadré la partie électrochimie et caractérisation, et Monsieur Jean-Marc KERN à Strasbourg qui a supervisé la synthèse des monomères et qui nous a malheureusement quitté trop tôt. J'ai beaucoup apprécié leurs qualités humaines et les longues discussions que nous avons eues sur les montagnes lointaines.

Je remercie en particulier Christiane DIETRICH-BUCHECKER à Strasbourg et Stéphane GUILLEREZ à Grenoble pour leurs nombreux conseils en synthèse organique. Je remercie Madame Pascale MALDIVI du SCIB pour les discussions que nous avons eues quant à la modélisation de ces molécules et Monsieur Thierry DEUTSCH du SP2M pour la mise à disposition des moyens de calcul.

Je voudrais également remercier tous ceux qui m'ont assisté et m'ont permis de réaliser ce travail. Je remercie en particulier Jacques SEROSE grâce à qui tous les instruments fonctionnaient parfaitement, et particulièrement pour son aide lors des mesures de résistivité *in-situ*. Je remercie particulièrement Monsieur Jean Jacques ALLEGRAU pour la microscopie électronique qui a permis une avancée descisive dans la compréhension de la structure des polymères. Je remercie Messieurs Pierre-Alain BAYLE et Jean-Daniel SAUER pour les analyses de résonance magnétique nucléaire et Monsieur Claude BOSO pour la spectrométrie de masse. Je remercie également Maria-Luisa CALVO-MUÑOZ et Frédéric LAFOLET pour m'avoir initié à la spectroélectrochimie UV-Visible et Monsieur Philippe MONTMAYEUL pour avoir usiné la cellule électrochimique.

Je remercie particulièrement Timothy HANKS de l'université Furman (USA), Martial BILLON et Pascal MAILLEY, pour leurs nombreuses idées et pour leurs réponses à mes

questions d'électrochimiste débutant. Je remercie également Sabine SZUNERITS et Roberto CALEMCZUK pour les nombreuses digressions scientifiques, toujours passionnantes.

Je salue également tous mes compagnons de laboratoire, en particulier Ingo POLESCHAK avec qui j'ai passé d'agréables moments à Strasbourg et deux semaines passionnantes de randonnée dans les montagnes corses. Je salue également Nicolas CHARVET (et ses nombreuses femmes), Mike ROBITZER et Gil VILAÇA, les post-docs, ainsi qu'Élodie FORTIN et Émilie MERCEY, les thésardes du CREAB qui ont subi le cliqueti de la boîte à gants et avec qui j'ai partagé les espoirs et les déceptions dont est fait le travail de recherche. Je voudrais également saluer les permanents du laboratoire CREAB : Thierry LIVACHE, André ROGET, Bruno CORSO et Alexandre THAUMOUX avec qui j'ai partagé des moments forts sympathiques au café.

J'aimerais enfin remercier mes amis qui m'ont supporté au cours de ce travail, en particulier dans la ligne droite finale avec ses chasses aux fautes de frappe et ses répétitions. Merci en particulier à Mickaël pour ses calculs et ses conseils en L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X. Merci également à sa femme Sandrine ainsi qu'à ma compagne Isabelle pour un soutien sans faille même quand le moral était au plus bas. Merci finalement à mes parents qui m'ont toujours soutenu et motivé au cours de ces années. Je leur dédie ce travail.

Abrév.	Abréviations et explications
A	Absorbance optique
AN	Addition nucléophile (chimie organique)
AO	Addition oxydante (étape élémentaire en chimie organométallique)
$\vec{B}$	Vecteur champ magnétique
B3LYP	Fonction de corrélation pour la DFT optimisée pour la chimie organique
BAG	Boite à gants pour travailler en atmosphère contrôlée
CCM	Chromatographie sur couche mince
COD	Cycloocta-1,5-diène : ligand $L_2$
Cplx	Complexe de métal de transition
CR	Coordonnée réactionnelle
CV	Voltampérogramme cyclique
<b>dap</b>	2,9-dianisyl-1,10-phénanthroline
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité, (voir page 171)
DHC	acide 2,5-dihydroxybenzoïque : matrice pour le MALDI
DMF	N,N-diméthylformamide : solvant dipolaire $\theta_{eb} = 153^\circ\text{C}$
<b>dmp</b>	2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline
DMSO	Diméthylsulfoxyde : solvant dipolaire $\theta_f = 18^\circ\text{C}$ , $\theta_{eb} = 189^\circ\text{C}$
DO	Degré d'oxydation (d'un atome)
<b>dpp</b>	2,9-diphényl-1,10-phénanthroline
E	Potentiel électrique, dans ce document, la référence est toujours le couple $\text{Fc}^+/\text{Fc}$
EDOT	3,4-éthylènedioxythiophène : dérivé du thiophène, plus oxydable
EDTA	N,N,N',N'-tétraacétate-1,2-diaminoéthane : ligand
$E_g$	Largeur de la bande d'énergie interdite ( <i>gap</i> énergétique) dans un semi-conducteur
épaul.	Épaulement dans un spectre UV-Vis
$E_{pa}$	Potentiel du pic anodique (oxydation)
$E_{pc}$	Potentiel du pic cathodique (réduction)
ER	Élimination réductrice (étape élémentaire en chimie organométallique)
<b>F2</b>	3,8-bi(2,2'-bithièn-5-yl)-1,10-phénanthroline
<b>F2Me</b>	2,9-diméthyl-3,8-bi(2,2'-bithièn-5-yl)-1,10-phénanthroline
FAB	Méthode d'introduction en Spectrométrie de masse par bombardement d'atomes
Fc	Ferrocène : référence pour les potentiels électrochimiques en solvants organiques
FET	Transistor à effet de champ
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée
$\hat{H}$	Opérateur hamiltonien
$\hbar$	Constante de Planck divisée par $2\pi$
$\hat{I}_z$	Opérateur de spin nucléaire projeté sur l'axe z (valeurs propres m)
IR	Lumière infra-rouge
$I_{pa}$	Intensité du pic anodique (oxydation)
$I_{pc}$	Intensité du pic cathodique (réduction)
ITO	Oxyde mixte d'étain et d'indium, conducteur électrique optiquement transparent
IW <sub>3</sub>	Intermédiaire de Wheland en position C <sub>3</sub>
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante

Abrév.	Abréviations et explications
NBA	Alcool m-nitrobenzolique : matrice pour la FAB
[M]	Le métal M est complexé
MALDI	Ionisation par désorption laser assisté par une matrice (MS)
MEB	Microscopie électronique à balayage
MLCT	Bande de transfert de charge du métal vers le ligand
MP2	Méthode post Hartree-Fock de Møller-Plesset incluant la corrélation bi-électronique
MPQC	Programme de chimie quantique <i>ab-initio</i> massivement parallèle (voir page 171)
MS	Spectrométrie de masse : analyse le rapport m/z de fragments moléculaires
NPA	Analyse des densités de charges en chimie quantique
OLED	Diode électroluminescente à base de substrat organique
Ox	Oxydation, perte d'électrons
<b>P6</b>	2,9-bis[4-[[6-(pyrrol-1-yl)-hexyl]oxy]phényl]-1,10-phénanthroline
PCE	Polymère conducteur électronique
PEDOT	Poly-3,4-éthylènedioxythiophène : PCE
<i>ppm</i>	partie(s) par million (unité de déplacement chimique en RMN)
Red	Réduction, gain d'électrons
$Q_{pic}$	Charge de pic
$Q_{synthèse}$	Charge de synthèse
RCM	Réaction de cyclisation intramoléculaire par métathèse d'oléfines
RHF	Calcul <i>ab-initio</i> Hartree et Fock restreint aux singulets (voir page 171)
RMN	Résonance magnétique nucléaire
ROESY	Rotating-frame Overhauser Enhancement Spectroscopy : RMN 2D
SCF	Calcul auto-cohérent de l'énergie dans la théorie de Hartree et Fock
$S_E^{Ar}$	Substitution électrophile aromatique (voir Friedel-Craft)
SEC	Chromatographe d'exclusion stérique : chimie des polymères
$S_N$	Substitution nucléophile
<b>T2</b>	2,9-bis(2,2'-bithièn-5-yl)-1,10-phénanthroline
$t_2$	2,2'-bithiophène
THF	Tétrahydrofurane : solvant $\theta_{eb} = 67^\circ C$
TM	Transmétallation (étape élémentaire en chimie organométallique)
UHF	Méthode de calcul <i>ab-initio</i> Hartree et Fock (voir page 171)
$v$	Vitesse de balayage en voltamétrie cyclique en mV/s
$\delta$	déplacement chimique en <i>ppm</i> ( en RMN)
$\gamma_N$	rapport gyromagnétique du noyau, utilisé en RMN
$\hat{\sigma}$	Opérateur d'écrantage en RMN

Sigle	Organisation
CEA	Commissariat à l'énergie atomique
CERMAV	Centre de recherches sur les macromolécules végétales
CNRS	Centre national de la recherche scientifique
DMITEC	Département des micro-technologies, LETI / CEA Grenoble.
DRFMC	Département de recherche fondamentale de la matière condensée, CEA Grenoble
DRT	Direction des recherches technologiques CEA
DSM	Direction des sciences de la matière CEA
EMSI	Laboratoire d'électrochimie moléculaire et de structure des interfaces, entité du SI3M
GEM	Groupe d'électronique moléculaire, laboratoire du SI3M
LCOM	Laboratoire de chimie organo-minérale, université de Strasbourg
LETI	Laboratoire d'électronique de technologie de l'information, CEA
SI3M	Service des interfaces et des matériaux moléculaires et macromoléculaires (DRFMC)
SPRAM	Laboratoire structure et propriétés d'architectures moléculaires (UMR 5819)
ULP	Université Louis Pasteur (Strasbourg I)
UMR	Unité mixte de recherche entre le CNRS et un autre organisme



# Table des matières

## Avant Propos :

<b>Vers l'optique et électronique moléculaire</b>	<b>1</b>
<b>1 Introduction, état de l'art et présentation du travail</b>	<b>7</b>
1.1 Les polymères conducteurs électroniques . . . . .	7
1.1.1 Présentation . . . . .	7
1.1.2 Conductivité . . . . .	8
1.1.3 Méthodes de synthèse . . . . .	9
1.2 Applications des polymères conjugués . . . . .	10
1.2.1 Applications en optique . . . . .	10
1.2.2 Applications en micro-électronique . . . . .	11
1.2.3 Vers l'électronique moléculaire . . . . .	12
1.3 Les métallopolyères . . . . .	13
1.3.1 La conduction dans les métallopolyères . . . . .	13
1.3.2 Les différents types de métallopolyères . . . . .	14
Les métallopolyères à chaîne pendante (type I) . . . . .	14
Les métallopolyères conjugués de type II . . . . .	15
Les métallopolyères conjugués de type III . . . . .	16
Métallopolyères de type II' et III' incorporant des systèmes à valence mixte . . . . .	16
Métallopolyères de type IV : polymères branchés . . . . .	17
1.4 De la topochimie à l'électronique moléculaire . . . . .	18
1.4.1 Les topologies moléculaires . . . . .	18
1.4.2 Application au stockage d'informations . . . . .	19
1.4.3 Incorporation de ces topologies dans des polymères conducteurs électroniques . . . . .	20
1.5 Notre démarche . . . . .	22

1.5.1	Métallopolymères conjugués linéaires à « motifs en croix » . . . .	24
1.5.2	Polymétallorotaxanes pentacoordinés . . . . .	25
1.5.3	Poly-bimétallorotaxanes . . . . .	25
	<b>Références bibliographiques</b>	<b>27</b>
<b>I</b>	<b>Synthèses moléculaires</b>	<b>37</b>
<b>2</b>	<b>Synthèses des ligands linéaires</b>	<b>39</b>
2.1	Stratégies de synthèse . . . . .	40
2.1.1	Analyse rétrosynthétique des ligands à une phénanthroline . . . .	40
2.1.2	Analyse rétrosynthétique des ligands à deux phénanthrolines . . .	41
2.1.3	Choix des stratégies de synthèse . . . . .	42
2.2	Étude de la 1,10-phénanthroline . . . . .	44
2.2.1	Bibliographie des méthodes de bromation sélective de la 1,10- phénanthroline . . . . .	44
	Bromations en présence de chlorure d'hydrogène . . . . .	44
	Dibromation en présence de chlorure de soufre . . . . .	45
	Conclusion sur les bromations de la phénanthroline . . . . .	46
2.2.2	Approche orbitalaire de la réactivité de la 1,10-phénanthroline . .	46
	Substitutions électrophiles aromatiques . . . . .	48
	Addition nucléophile . . . . .	50
2.3	Méthodes de couplages carbone-carbone en série aromatique . . . . .	50
2.3.1	Hétéro-couplage phénanthroline-aryle . . . . .	50
2.3.2	Homo-couplage réducteur d'aryles halogénés . . . . .	53
	Bibliographie de la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline ( <b>4</b> ) . . . . .	54
2.4	Préparation des synthons bromés de la 1,10-phénanthroline . . . . .	55
2.4.1	Monobromation de la 1,10-phénanthroline . . . . .	55
2.4.2	Dibromation de la 1,10-phénanthroline . . . . .	56
2.5	Synthèse des ligands linéaires contenant une phénanthroline . . . . .	56
2.5.1	Synthèse du ligand <b>F2</b> , 3,8-bis(2,2'-bithiène-5-yl)-1,10-phénanthroline . . . . .	57
2.5.2	Synthèse de <b>F2Me</b> 2,9-diméthyl-3,8-bis(2,2'-bithiène-5-yl)-1,10-phénanthroline . . . .	58

2.6	Tentatives de synthèse des ligands linéaires contenant deux phénanthrolines . . . . .	59
2.6.1	Approche linéaire . . . . .	59
	Synthèse de la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline ( <b>4</b> ) . . . . .	59
	Synthèse de la 2,2',9',9-tétraméthyl-3,3'-bi-1,10-phénanthroline ( <b>4'</b> ) . . . . .	60
	Tentatives de synthèse du 8,8'-dibromo-3,3'-bi-1,10-phénanthroline ( <b>5</b> ) . . . . .	61
2.6.2	Approche convergente . . . . .	63
2.7	Étude orbitale des produits synthétisés . . . . .	64
2.7.1	Modélisation de <b>F2</b> et <b>F2Me</b> . . . . .	64
	Influence des méthyles sur l'angle entre la phénanthroline et le thiophène . . . . .	65
	Transposition aux molécules <b>F2</b> et <b>F2Me</b> . . . . .	66
2.7.2	Comparaison aux faits expérimentaux . . . . .	66
2.7.3	Modélisation de la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline ( <b>4</b> ) . . . . .	69
2.8	Conclusion . . . . .	69
	<b>Références bibliographiques</b> . . . . .	<b>71</b>
	<b>3 Synthèses inorganiques</b> . . . . .	<b>75</b>
3.1	Systèmes en croix :	
	Complexes homoleptiques à base de <b>F2Me</b> . . . . .	77
3.1.1	Suivi par RMN de la formation de $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$ . . . . .	77
3.1.2	Analyse de l'homocomplexe par RMN 2D . . . . .	79
3.1.3	Modélisation du complexe . . . . .	81
	La géométrie du complexe . . . . .	82
	Prédiction de spectre RMN . . . . .	83
3.1.4	Analyse électrochimique du complexe . . . . .	84
3.1.5	Cas du complexe homoleptique de cobalt[II] . . . . .	85
3.2	Métallorotaxanes basés sur le ligand pendant ( <b>P6</b> ) . . . . .	87
3.2.1	Métallorotaxane tétracoordiné au cuivre ( <b>P6</b> )( <b>m30</b> ) $\text{Cu}^+$ . . . . .	87
	Synthèse du complexe . . . . .	87
	Électrochimie du complexe . . . . .	88
3.2.2	Métallorotaxane pentacoordiné au cuivre ( <b>P6</b> )( <b>T34</b> ) $\text{Cu}^+$ . . . . .	88

	Préparation du métallorotaxane . . . . .	88
	Électrochimie du complexe . . . . .	89
3.2.3	Métallorotaxane pentacoordiné au zinc ( <b>P6</b> )( <b>T34</b> )Zn <sup>2+</sup> . . . . .	90
	Préparation du métallorotaxane . . . . .	90
	Électrochimie . . . . .	91
3.3	Métallorotaxanes basés sur le ligand linéaire ( <b>F2Me</b> ) . . . . .	92
3.3.1	Métallorotaxane conjugué pentacoordiné au cuivre ( <b>F2Me</b> )( <b>T34</b> )Cu <sup>+</sup> . . . . .	92
	Préparation . . . . .	92
	Analyse électrochimique . . . . .	92
3.3.2	Métallorotaxane pentacoordiné au zinc ( <b>F2Me</b> )( <b>T34</b> )Zn <sup>2+</sup> . . . . .	93
	Synthèse . . . . .	93
	Analyse par RMN . . . . .	93
	Analyse électrochimique . . . . .	94
3.4	Métallorotaxane à deux centres métalliques ( <b>4</b> )( <b>m30</b> ) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , 2BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> . . . . .	95
3.4.1	Modélisation du complexe . . . . .	95
3.4.2	Préparation . . . . .	96
3.4.3	Analyse par RMN du proton . . . . .	97
3.4.4	Analyse par spectroscopie de masse . . . . .	99
3.4.5	Spectroscopies optiques . . . . .	100
3.4.6	Électrochimie du complexe . . . . .	101
3.5	Conclusion . . . . .	103
	<b>Références bibliographiques</b> . . . . .	<b>105</b>
	<b>II Synthèse et analyse des polymères</b> . . . . .	<b>107</b>
	<b>4 Polymérisation et caractérisations des composés en croix.</b> . . . . .	<b>113</b>
4.1	Complexes de cuivre : ( <b>F2Me</b> ) <sub>2</sub> Cu <sup>+</sup> . . . . .	113
4.1.1	Électropolymérisation . . . . .	113
4.1.2	Analyse électrochimique . . . . .	114
4.1.3	Spectroélectrochimie UV-Vis . . . . .	116
	Présentation . . . . .	116
	Préparation de l'échantillon . . . . .	117
	Analyse par spectrométrie UV-Vis du film déposé . . . . .	117

Spectroélectrochimie . . . . .	118
4.1.4 Analyse par fluorescence X . . . . .	121
4.2 Polymérisation du complexe de cobalt $(\mathbf{F2Me})_2\text{Co}^{2+}$ . . . . .	124
4.2.1 Électropolymérisation du complexe . . . . .	125
4.2.2 Analyse électrochimique du film polymère . . . . .	126
4.3 Conclusion . . . . .	126
<b>Références bibliographiques</b>	<b>129</b>
<b>5 Polymétallorotaxanes pendants</b>	<b>131</b>
5.1 Polymérisation et analyse du complexe de cuivre $(\mathbf{P6})(\mathbf{m30})\text{Cu}^+$ . . . . .	131
5.1.1 Électropolymérisation du complexe . . . . .	131
5.1.2 Analyse électrochimique du film polymère . . . . .	132
5.1.3 Copolymérisation de $(\mathbf{P6})(\mathbf{m30})\text{Cu}^+$ avec le N-méthylpyrrole . . . . .	134
Analyse du film issu de la copolymérisation de $(\mathbf{P6})(\mathbf{m30})\text{Cu}^+$ avec le N-méthylpyrrole . . . . .	134
5.2 Polymétallorotaxane pentacoordiné au cuivre $(\mathbf{P6})(\mathbf{T34})\text{Cu}^+$ . . . . .	136
5.3 Polymérisation et analyse du complexe de zinc $(\mathbf{P6})(\mathbf{T34})\text{Zn}^{2+}$ . . . . .	136
5.3.1 Électropolymérisation du complexe . . . . .	136
5.3.2 Analyse électrochimique du film polymère . . . . .	136
5.4 Conclusion . . . . .	138
<b>Références bibliographiques</b>	<b>139</b>
<b>6 Polymétallorotaxanes linéaires conjugués pentacoordinés</b>	<b>141</b>
6.1 Polymétallorotaxane poly- $(\mathbf{F2Me})(\mathbf{T34})\text{Cu}^+$ . . . . .	141
6.1.1 Électropolymérisation du complexe . . . . .	141
6.1.2 Analyse électrochimique du film polymère . . . . .	143
6.1.3 Analyse par fluorescence des rayons X . . . . .	144
6.1.4 Spectroélectrochimie UV-Vis . . . . .	146
6.2 Polymétallorotaxane poly- $(\mathbf{F2Me})(\mathbf{T34})\text{Zn}^{2+}$ . . . . .	147
6.2.1 Électropolymérisation du complexe . . . . .	147
6.2.2 Analyse du film polymère . . . . .	149
6.2.3 Échange des ions métalliques . . . . .	150
6.2.4 Résistivité couplée à la voltampérométrie cyclique . . . . .	152
Préparation du film de polymère sur les microélectrodes . . . . .	152

Analyse de résistivité couplée . . . . .	154
6.2.5 Analyse par fluorescence des rayons X . . . . .	156
6.3 Conclusion . . . . .	157
<b>Références bibliographiques</b>	<b>159</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>161</b>
<b>III Annexes</b>	<b>165</b>
<b>7 Matériels et méthodes</b>	<b>167</b>
7.1 Instrumentation . . . . .	167
7.1.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN <sup>1</sup> H) . . . . .	167
7.1.2 Spectroscopie de masse . . . . .	168
7.1.3 Spectroscopie UV-Vis . . . . .	168
7.1.4 Microscopie électronique à balayage . . . . .	168
7.1.5 Électrochimie . . . . .	169
Potentiostat : . . . . .	169
Cellule électrochimique : . . . . .	169
7.2 Solvants et réactifs chimiques . . . . .	170
7.2.1 Solvants . . . . .	170
7.2.2 Supports de chromatographie . . . . .	170
7.2.3 Réactifs . . . . .	171
7.3 Modélisation moléculaire . . . . .	171
7.3.1 Création des molécules . . . . .	172
7.3.2 Mécanique quantique . . . . .	172
7.3.3 Bases d'orbitales . . . . .	173
7.3.4 Choix de la méthode . . . . .	174
7.3.5 Prédiction de spectre RMN <i>ab initio</i> . . . . .	174
Rappels sur la technique de RMN . . . . .	174
Méthodes de calculs des déplacements chimiques <i>ab initio</i> . . .	175
Moyens mis en œuvre . . . . .	175
Résultats . . . . .	176
7.3.6 Moyens de calcul . . . . .	177

7.4	Mesure de résistance couplée à la voltampérométrie cyclique . . . . .	177
7.5	Spectroélectrochimie . . . . .	182
<b>Références bibliographiques</b>		<b>187</b>
<b>8</b>	<b>Synthèse des produits</b>	<b>191</b>
8.1	Synthèse organique . . . . .	191
8.1.1	3,8-dibromo-1,10-phénanthroline ( <b>2</b> ) . . . . .	191
8.1.2	3-bromo-1,10-phénanthroline <b>3</b> . . . . .	192
8.1.3	3,3'-bi-1,10-phénanthroline <b>4</b> . . . . .	192
8.1.4	8,8'-dibromo-3,3'-bi-1,10-phénanthroline <b>5</b> . . . . .	193
8.1.5	Synthèse du ligand <b>F2</b> . . . . .	194
8.1.6	Synthèse du ligand <b>F2Me</b> . . . . .	195
8.1.7	Synthèse du ligand <b>P6</b> . . . . .	196
8.2	Synthèse inorganique . . . . .	196
8.2.1	Préparation du complexe ( <b>F2Me</b> ) <sub>2</sub> Cu <sup>+</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> . . . . .	196
8.2.2	Préparation du complexe ( <b>F2Me</b> ) <sub>2</sub> Co <sup>2+</sup> , 2BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> . . . . .	197
8.2.3	Préparation du complexe ( <b>P6</b> )( <b>m30</b> )Cu <sup>+</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> . . . . .	197
8.2.4	Préparation du complexe ( <b>P6</b> )( <b>T34</b> )Cu <sup>+</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> . . . . .	198
8.2.5	Préparation du complexe ( <b>F2Me</b> )( <b>m30</b> )Cu <sup>+</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> . . . . .	198
8.2.6	Préparation du complexe ( <b>F2Me</b> )( <b>T34</b> )Cu <sup>2+</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> . . . . .	199
8.2.7	Préparation du complexe ( <b>F2Me</b> )( <b>T34</b> )Zn <sup>2+</sup> , 2BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> . . . . .	199
8.2.8	Préparation du complexe ( <b>4</b> )( <b>m30</b> ) <sub>2</sub> (Cu <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> , 2BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> . . . . .	199
<b>Références bibliographiques</b>		<b>201</b>



# Avant Propos :

## Vers l'optique et électronique moléculaire

Le dopage des polymères conducteurs électroniques (PCE) a été découvert en 1977<sup>1</sup> par Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa. Ces polymères présentent une succession de liaisons simples et doubles. Dans leur état neutre, ils sont non conducteurs comme les autres polymères. Par contre leur conductivité augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'on oxyde ou que l'on réduit la matrice, on parle alors de « dopage » du polymère. Cette découverte valut à ces chercheurs le prix Nobel en l'an 2000. L'inclusion de centres métalliques avec des propriétés rédox<sup>2</sup> va permettre la modulation des propriétés semi-conductrices de la matrice polymère. Inversement l'état de dopage du polymère peut influencer le système rédox du complexe métallique immobilisé.

Les objectifs de l'électronique moléculaire<sup>3</sup> sont le stockage et le traitement de l'information, mais contrairement à l'électronique sur semi-conducteurs minéraux (silicium, germanium), qui s'applique à réduire la taille des pistes électriques et des transistors (90 nm en 2004 ), l'électronique moléculaire utilise des objets moléculaires de taille nanométrique. Une molécule présentant deux états stables peut être considérée comme un commutateur (*switch* moléculaire) et l'assemblage de ces commutateurs permet de fabriquer les premières mémoires moléculaires.<sup>4</sup>

Même si l'électronique de la molécule unique existe depuis peu,<sup>5</sup> les techniques nécessaires à cette étude, très pointues, ne sont disponibles que dans de rares laboratoires. De plus une molécule unique ne peut constituer un processeur. L'électronique moléculaire s'applique donc à utiliser des techniques d'assemblages supra-moléculaires pour interconnecter ces transistors moléculaires. Par exemple l'effet de matrice (appelé aussi effet *template*) des ions des métaux de transition est un puissant moteur d'auto-organisation moléculaire et permet l'assemblage programmé des chaînes de polymères semi-conducteurs organiques.

L'optique moléculaire a pour but d'utiliser les systèmes moléculaires dans des disposi-

tifs optiques, en particulier les diodes électroluminescentes<sup>6</sup> et les cellules photovoltaïques.<sup>7</sup> Les matrices d'afficheurs OLED (diode électroluminescente organique) commercialisées depuis peu, constituent sans doute l'exemple le plus frappant de l'incursion des composés organiques dans le monde de la microélectronique. L'un des objectifs actuels est de pouvoir prédire *a priori* les propriétés optiques en particulier grâce à des calculs quantiques<sup>8</sup> qui permettent la détermination des orbitales les plus hautes occupées (HOMO) et les plus basses vacantes (LUMO) ainsi que leurs énergies. Ces calculs fournissent une estimation de l'énergie de la bande interdite (*gap*) qui conditionne la plupart des propriétés optiques du matériau. De plus, les systèmes  $\pi$  conjugués présentant une délocalisation importante du nuage électronique entre des systèmes riches en électrons et d'autres plus pauvres présentent souvent d'importantes propriétés d'optique non linéaire du troisième ordre.<sup>9,10</sup>

Ce travail a pour but d'étudier des polymères conjugués dont les monomères sont fonctionnalisés par des systèmes rédox : des complexes métalliques. Tous ces polymères sont formés par l'électropolymérisation d'unités thiophènes ou pyrroles qui se déposent à la surface de l'électrode. Historiquement au laboratoire, l'approche de la fonctionnalisation a été faite en plusieurs étapes : dans un premier temps, les complexes à base de ligands incluant une unité phénanthroline ont été fixés par des bras alkyles espaceurs<sup>11</sup> sur la matrice polymère, montrant une additivité des signaux électrochimiques du complexe et de la matrice polymère. Par la suite les centres métalliques ont été inclus directement dans la matrice polymère. Les ligands en « U »<sup>12,13</sup> ont été synthétisés en premier, ils permettent la formation de complexes bis-chélates présentant un encastrement très importants autour du métal. Les premiers ligands linéaires ont ensuite été formés par substitutions en C<sub>3</sub> et C<sub>8</sub> de la 1,10-phénanthroline et ont permis la synthèse des premiers ligands linéaires conjugués.<sup>14</sup> Ces ligands linéaires qui contiennent des unités coordinantes capables de complexer des métaux de transition, sont très important puisqu'ils peuvent servir de « fils intelligents » capables de s'auto-organiser en présence d'un ion métallique avant de polymériser.

Le travail effectué dans cette thèse s'est donc orienté selon trois axes :

- **Les systèmes « en croix » polymérisables** qui sont en fait constitués de deux ligands linéaires conjugués maintenus par un ion métallique, la forme du ligand et le type de métal empêchant toute autre conformation que la conformation « en croix » avec les deux ligands orthogonaux. Ces systèmes sont faiblement encastrants, il est donc nécessaire de vérifier que la structure est bien maintenue après la polymérisation et que le métal reste présent dans le film polymère.
- **Les polymétallorotaxanes pentacoordinés** : grâce à un nouveau macrocycle tridentate,<sup>15</sup> synthétisé par C. Hamann au LCOM de Strasbourg, nous avons accès à

une nouvelle cavité complexante composée d'une terpyridine et d'une phénanthroline. Cette cavité pentacoordinante stabilise des degrés d'oxydation des métaux plus élevés que la géométrie tétracoordinante utilisée jusqu'à présent.

- Le dernier axe de ce travail est la synthèse de ligands bichélates permettant la réalisation de **systèmes bimétalliques** polymérisables. Dans un système bimétallique, on peut espérer voir une communication privilégiée entre les deux entités rédox du même monomère, bien plus importante qu'entre deux centres de deux monomères voisins.

Tout ce travail a été réalisé en collaboration avec le laboratoire LCOM de J.-P. Sauvage à Strasbourg. La partie de synthèse organique y a été effectuée sous la direction de J.-M. Kern, qui a gracieusement mis à notre disposition les macrocycles pour la réalisation des métallorotaxanes précurseurs des polymères.

## Plan du document :

Après cette brève introduction, le **chapitre 1** est constitué de rappels sur l'état de l'art en optique et en électronique moléculaire avant de présenter la topologie des molécules étudiées ainsi que leur description détaillée.

La première partie de ce document est consacrée à la chimie moléculaire. Elle se décompose en deux chapitres : le **chapitre 2** traite de la synthèse organique des ligands linéaires électropolymérisables et bichélates. Le **chapitre 3** concerne la chimie inorganique : synthèse et étude des complexes de métaux de transition formés à partir des ligands pendants ou linéaires conjugués et des macrocycles. On y trouvera un résumé des propriétés électrochimiques des métallorotaxanes et des autres complexes synthétisés.

L'étude des polymères fait l'objet de la deuxième partie de cet ouvrage : dans les **chapitres 4, 5 et 6**, seront présentées la synthèse et la caractérisation des films réalisés à partir des composés en croix, des métallorotaxanes pendants puis des métallorotaxanes linéaires conjugués. Ces composés sont obtenus par électropolymérisation des complexes synthétisés au chapitre 3. Nous verrons comment déposer les films polymères, ainsi que l'électrochimie de ces films. Pour certains de ces films polymères, d'autres analyses sont également présentées : la spectroscopie UV-Vis couplée à l'électrochimie, la résistivité *in situ* et le dosage des métaux par la fluorescence X.

En **annexe**, au **chapitre 7**, sont regroupées les descriptions des réactifs, du matériel et des méthodes d'instrumentation, qu'elles soient physico-chimiques ou informatiques. Les modes opératoires et les analyses des composés sont reportés dans la seconde partie des annexes, au **chapitre 8**.

## Références bibliographiques

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang et A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene,  $(\text{CH})_x$ ", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, no. 16, p. 578–580, (1977).
- [2] I. Manners, *Synthetic metal-containing polymers*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, April 2004.
- [3] J. R. Heath et M. A. Ratner, "Molecular Electronics", *Physics Today*, vol. May, (2003).
- [4] A. DeHon, "Array-Based Architecture for Molecular Electronics", in *First workshop on non-silicon computation*, février 2002.  
[http://www.cs.caltech.edu/research/ic/pdf/molecular\\_nsc2002.pdf](http://www.cs.caltech.edu/research/ic/pdf/molecular_nsc2002.pdf).
- [5] S. Kubatkin, A. Danilov, M. Hjort, J. Cornil, J.-L. Bredas, N. Stuhr-Hansen, P. Hedegard et T. Bjornholm, "Single-electron transistor of a single organic molecule with access to several redox states", *Nature*, vol. 425, no. 6959, p. 698–701, (2003).
- [6] D. R. Baigent, N. C. Greenham, J. Gruener, R. N. Marks, R. H. Friend, S. C. Moratti et A. B. Holmes, "Light-emitting diodes fabricated with conjugated polymers - recent progress", *Synth. Met.*, vol. 67, no. 1-3, p. 3–10, (1994).
- [7] C. J. Brabec et S. N. Sariciftci, "Recent developments in conjugated polymer based plastic solar cells", *Monatsh. Chem.*, vol. 132, no. 4, p. 421–431, (2001).
- [8] G. Hughes, C. Wang, A. S. Batsanov, M. Fern, S. Frank, M. R. Bryce, I. F. Perepichka, A. P. Monkman et B. P. Lyons, "New pyrimidine- and fluorene-containing oligo(arylene)s : synthesis, crystal structures, optoelectronic properties and a theoretical study", *Org. Biomol. Chem.*, vol. 1, no. 17, p. 3069–3077, (2003).
- [9] A.-J. Attias, "Organic materials for optoelectronics. A new family of compounds based on 3,3'-bipyridine derivatives as an example", *L'Act. Chim.*, vol. 2000, no. 3, p. 12–24, (2000).
- [10] Q. Chen, E. H. Sargent, N. Leclerc et A.-J. Attias, "Ultrafast nonresonant third-order optical nonlinearity of a conjugated 3,3'-bipyridine derivative from 1150 to 1600 nm", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 25, p. 4420–4422, (2003).
- [11] G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, M. Lapkowski, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, "Electroactive films of polypyrroles containing complexing cavities preformed by entwining ligands on metallic centers", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 15, p. 5986–5994, (1992).
- [12] P. L. Vidal, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, G. Bidan, J. M. Kern et J. P. Sauvage, "Conjugated polyrotaxanes containing coordinating units : reversible copper(I) metalation-demetalation using lithium as intermediate scaffolding.", *Chem. Commun.*, vol. 1998, no. 5, p. 629–630, (1998).
- [13] G. Bidan, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, B. Leroy, P. L. Vidal, J. M. Kern et J. P. Sauvage, "New oligothiényl-phenanthroline ligands : precursors for polymers consisting of conjugated links entwined around transition metal", *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, vol. 95, no. 6, p. 1254–1257, (1998).

- [14] J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, G. Bidan, B. Divisia-Blohorn et P.-L. Vidal, "Conjugated polyrotaxanes : improvement of the polymer properties by using sterically hindered coordinating units", *New J. Chem.*, vol. 26, no. 10, p. 1287–1290, (2002).
- [15] C. Hamann, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, "Zinc(II)-Templated Synthesis of a [2]-Catenane Consisting of a 2,2',6',2"-Terpyridine-Incorporating Cycle and a 1,10-Phenanthroline-Containing Ring", *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 6, p. 1877–1883, (2003).



# Chapitre 1

## Introduction, état de l'art et présentation du travail

Les matériaux polymères, aussi appelés matières plastiques sont apparus au XX<sup>ème</sup> siècle et ont connu une expansion sans précédent grâce à de bonnes propriétés mécaniques et à un coût réduit.

### 1.1 Les polymères conducteurs électroniques

À la différence des métaux, les polymères sont des isolants électriques, c'est à dire qu'ils ne conduisent pas les porteurs de charges électriques. Dès les années 1960, la synthèse de polymères conjugués est maîtrisée. Ces polymères présentent une alternance de liaisons simples et doubles et devraient permettre la délocalisation des électrons. Pourtant le polyacétylène<sup>1</sup> présente une conductivité semblable à celle des isolants<sup>2</sup> :  $\sigma = 5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Ce n'est qu'en 1977 que Heeger, MacDiarmid et Shirakawa constatent une formidable augmentation de la conductivité de sept ordres de grandeur du polyacétylène lorsque celui-ci est exposé à des vapeurs d'halogène.<sup>3</sup> Cette conduction électronique intrinsèque du matériau est liée au dopage du polymère par oxydation et l'insertion simultanée d'halogénures dans les chaînes de polymère.

#### 1.1.1 Présentation

Depuis cette première observation de conduction du polyacétylène, d'autres polymères  $\pi$ -conjugués présentant des propriétés de semi-conduction ont été synthétisés : on peut citer, en particulier, le polypyrrole, le polythiophène, la polyaniline et le poly-(*p*-phénylène vinylène) (figure 1.1). Le polypyrrole et le polythiophène à unités monomères constitués

d'hétérocycles à cinq chaînons nous intéresseront plus particulièrement au cours de ce travail. En effet, le pyrrole et le thiophène sont aisément électropolymérisables et leur fonctionnalisation par voie chimique permet d'envisager la modulation de leurs propriétés de conduction.

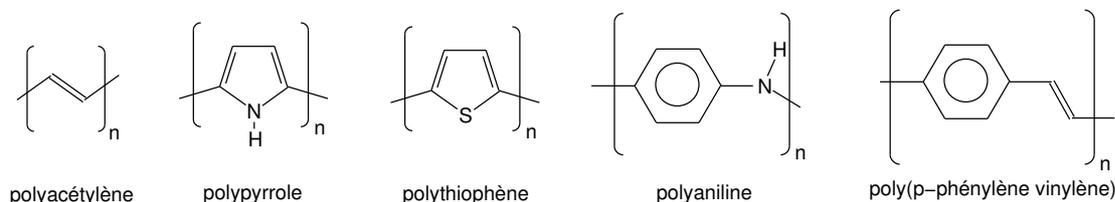


FIG. 1.1 – Quelques exemples de polymères conjugués

### 1.1.2 Conductivité

Les polymères conducteurs électroniques présentent une structure de bandes<sup>4</sup> semblable à celle rencontrée dans les semi-conducteurs. Le niveau le plus haut de la bande de valence (pleine) est en fait l'orbitale HOMO et le niveau le plus bas de la bande de conduction (vide) correspond à la LUMO. L'énergie de la bande interdite, appelée *gap* en anglais, a une valeur typique de 3 eV (modulable). Ces polymères présentent donc souvent une bande d'absorption dans le spectre du visible.

Ce *gap* est trop important pour permettre un peuplement par voie thermique : à l'état neutre les polymères sont des semi-conducteurs. Le dopage du polymère correspond à l'oxydation (dopage *p*) ou à la réduction (dopage *n*) de la matrice qui va devenir conductrice. C'est la nature des porteurs de charges qui détermine le type de dopage du polymère. Le dopage *p* correspond à une conduction par mobilité des trous tandis que le dopage *n* correspond à une mobilité des électrons dans le polymère.

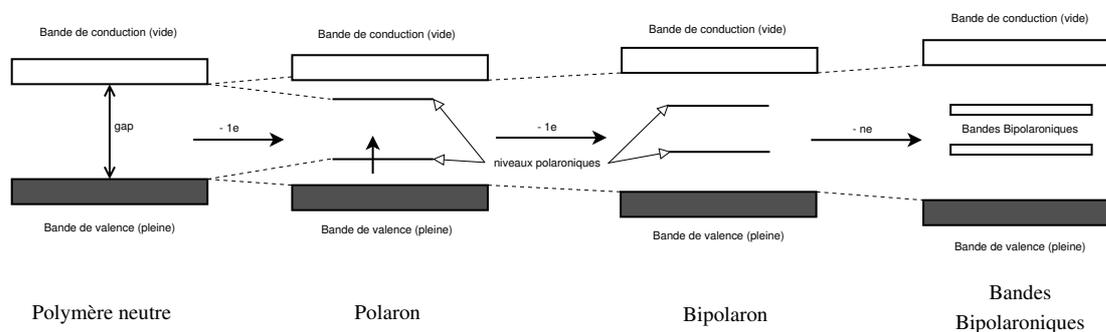


FIG. 1.2 – Structure de bande d'un polymère conjugué en fonction du dopage

La figure 1.2 montre l'évolution des bandes au cours du dopage *p* : l'oxydation du

polymère neutre conduit à la formation de sites de type radical cation entraînant une déformation locale du polymère de nature quinonique plutôt qu'aromatique. Le niveau électronique correspondant, ou niveau polaronique, est alors situé entre les bandes de valence et de conduction. Une oxydation plus poussée du polymère conduit à la formation de sites dicationiques de spin nul<sup>4</sup> correspondant au niveau électronique bipolaronique. Les oxydations successives conduisent ainsi à l'agrégation des niveaux polaroniques en bandes polaroniques puis en bandes bipolaroniques.

Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, le dopage des PCE est réversible et la réduction du polymère dopé  $p$  conduit au polymère neutre. Au cours du dopage, les contre-ions s'insèrent dans la matrice PCE pour assurer l'électroneutralité du matériau (figure 1.3).

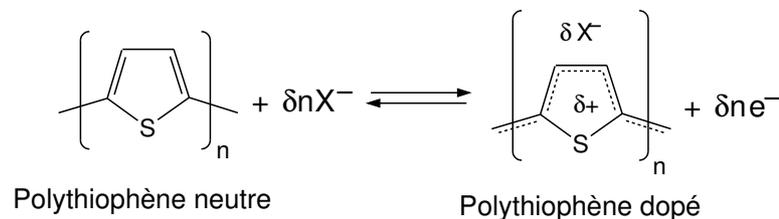


FIG. 1.3 – Dopage réversible du polythiophène.

### 1.1.3 Méthodes de synthèse

On peut distinguer trois types de synthèse : par voie chimique avec un couplage oxydant, par couplage organométallique et par oxydation électrochimique.

- Le **couplage oxydant**, par exemple, des monomères thiophènes ou anilines oxydés par le chlorure de fer conduisent rapidement à la formation de polymères de haut poids moléculaire<sup>5</sup> mais avec de nombreuses impuretés, ce qui limite la conductivité.
- Les **couplages organométalliques** au palladium type Suzuki<sup>6</sup> ou Stille<sup>7</sup> ont permis plus récemment de mettre au point des méthodes d'oligomérisation et de polymérisation permettant le contrôle de la régio-régularité<sup>8</sup> des polymères en limitant au maximum les défauts dans le polymère.
- Le **couplage électrochimique** est la méthode qui va nous intéresser le plus au cours de ce travail car il permet l'obtention d'un film de polymère directement dopé et adhérent à la surface de l'électrode (figure 1.4). Cette technique s'applique particulièrement bien au thiophène et au pyrrole et permet le contrôle de l'épaisseur du film par coulométrie.

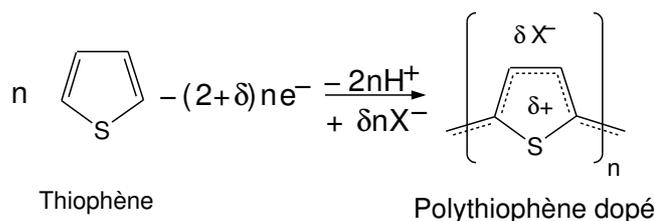


FIG. 1.4 – Réaction d'électropolymérisation du thiophène

Le mécanisme<sup>9</sup> habituellement retenu pour l'électropolymérisation du thiophène se passe en trois étapes : le monomère s'oxyde en un radical cation qui se dimérise puis perd deux protons pour s'aromatiser. Comme le dimère est plus oxydable que le monomère, le mécanisme se poursuit par le couplage entre les radicaux cations du dimère et celui du monomère et ainsi de suite jusqu'à ce que le polymère formé devienne insoluble et précipite à l'électrode.

## 1.2 Applications des polymères conjugués

### 1.2.1 Applications en optique

Avec leur faible coût, leur facilité de mise en œuvre et leur *gap* d'environ 2 ou 3 eV, ce qui correspond au spectre du visible, les PCE sont des semi-conducteurs avec un très fort potentiel en optique souple. On peut distinguer trois types d'applications : les dispositifs électroluminescents, les cellules photovoltaïques et les commutateurs optiques.

- Parmi les dispositifs électroluminescents les plus connus, citons les OLED, **diodes électroluminescentes** sur substrat organique, qui ont servi à fabriquer les premiers dispositifs d'affichages souples. Les premiers produits commerciaux intégrant des matrices OLED ont été les autoradios (Pioneer, 2000) et les appareils photos numériques (Kodak, 2002). Dans ces dispositifs, le semi-conducteur employé est un oligomère, une espèce de faible masse molaire. Plus récemment (2003) Philips a commercialisé le premier rasoir électrique avec afficheur lumineux à base de polymère : le polythiophène. Dans tous ces dispositifs OLED, les principaux problèmes sont leur courte durée de vie et le vieillissement différentiel des couleurs.
- Les PCE ont un spectre d'absorption qui coïncide avec le spectre du visible et un coefficient d'extinction molaire très important. Ils sont donc très bien adaptés pour capter les photons du soleil. Même si les **photopiles** à base de silicium ont un meilleur rendement que les cellules à base de PCE ( $\eta = 18\%$  contre 5 %), elles restent bien plus chères à produire. En effet la facilité de mise en œuvre des PCE et

leur faible coût devraient permettre dans un futur proche de préparer des photopiles de grande surface, contrebalançant la faiblesse du rendement.

- Le dernier champ d’application potentiellement très important pour les polymères conjugués se situe dans **l’optique non-linéaire**. En effet, comme l’ont montré A-J Attias et son équipe,<sup>10</sup> les polymères conjugués alternant régulièrement des groupes très riches en électrons (thiophène, pyrrole) et des groupes très pauvres (pyridine, phénanthroline) présentent d’importants coefficients de non-linéarité du troisième ordre,<sup>11</sup> et peuvent donc être mis à profit dans des ”portes logiques optiques” ou des commutateurs optiques ultra-rapides.

### 1.2.2 Applications en micro-électronique

Les PCE sont des semi-conducteurs susceptibles de remplacer un jour le silicium ou le germanium dans des puces utilisées en microélectronique. Les premiers transistors à effet de champ (FET, décrit dans la figure 1.5) utilisant un PCE comme matériau actif ont été rapportés en 1986 par Tsumura et coll.<sup>12</sup> Ces FET ont été construits par électropolymérisation de thiophène entre la source et le drain du transistor. Ces FET sont largement étudiés aujourd’hui avec de nombreux progrès sur la stabilité,<sup>13</sup> sur la compréhension théorique des mouvements de charges,<sup>14</sup> la facilité de mise en œuvre<sup>15</sup> qui ont conduit à des techniques d’impression de circuits par jet d’encre sur substrat plastique<sup>16</sup> en vue d’arriver à de l’électronique souple.

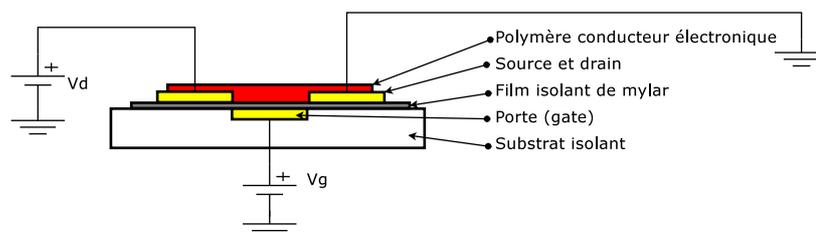


FIG. 1.5 – Exemple de transistor à effet de champ à base de polymère sur substrat plastique<sup>17</sup>

Il faut distinguer deux applications successives des polymères conjugués en microélectronique : dans un premier temps les polymères conjugués compléteront la technologie MOS (semi-conducteur basé sur des oxydes métalliques) où l’insertion de molécules organiques va modifier le comportement des composants en les transformant par exemple en capteurs.<sup>18</sup>

Plus tard il sera possible de construire des circuits électroniques complets sur substrat plastique, ces dispositifs seront probablement limités dans un premier temps à des dispo-

sitifs souples à faible coût avec des performances moins bonnes que celles des systèmes à base de silicium.

### 1.2.3 Vers l'électronique moléculaire

En 1965, Gordon Moore (co-fondateur de Intel) prédit que le nombre de transistors intégrés sur une même surface de silicium allait doubler tous les 18 mois.<sup>19</sup> Quarante ans plus tard cette loi est encore vérifiée et la gravure des circuits intégrés se fait aujourd'hui avec une finesse de 90 nm. Cette approche, connue sous le nom de *top-down*, arrivera à une limite vers 2015, quand la nature quantique des électrons empêchera toute autre miniaturisation.

L'électronique moléculaire propose une approche radicalement opposée puisqu'il s'agit de constituer les éléments de base de l'électronique (fils, transistors, diodes, résistances) à partir de molécules. On peut imaginer un système dans lequel des nanotubes de carbone constitueraient les fils électriques et où une liaison pyridine-thiophène jouerait le rôle de jonction  $p - n$  (jonction entre un site pauvre et un site riche en électrons). Comme le diamètre du nanotube de carbone est de l'ordre du nanomètre et que les cycles aromatiques ont des tailles de quelques dixièmes de nanomètres, les éléments électroniques formés seraient « par fabrication » **cent fois plus petits** que ce qui se fait de mieux en microélectronique en 2004. Cette approche innovante consiste donc à partir de l'infiniment petit puis à l'assembler pour former des ensembles plus complexes. C'est l'approche *bottom-up*. Comme les phénomènes de déplacement de charge dans des molécules sont intrinsèquement quantiques, ils seront pris en charge dès la conception des molécules.

Les problèmes d'ordre technologique sont nombreux, en particulier il faut être capable d'étudier indépendamment chaque partie du circuit électronique, de savoir adresser une molécule unique<sup>20</sup> et d'en étudier la caractéristique courant/tension. Une des avancées récentes est celle de l'équipe de Bjornholm et coll.<sup>21</sup> qui ont réussi à réaliser un transistor à effet de champ basé sur une seule molécule et permettant le comptage des électrons individuellement.

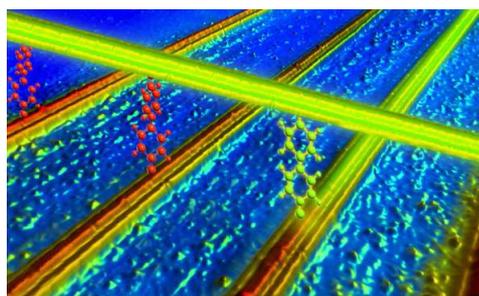


FIG. 1.6 – Circuit électronique utilisant des molécules organiques<sup>22</sup> (vue d'artiste, selon HP).

Ainsi, l'approche à deux échelles, tant micrométrique que nanométrique, de l'électro-

nique organique nous a conduit à développer des molécules facilement oligomérisables ou polymérisables. Les monomères qui nous intéressent présentent des propriétés variées très spécifiques, par exemple des unités conductrices électroniques et des centres rédox accepteurs ou donneurs d'électrons. Après polymérisation, ces monomères conduisent à des polymères dont la structure est bien contrôlée et permettent l'étude d'une manière macroscopique d'un ensemble homogène de molécules déposées. En effet l'étude de la molécule unique reste aujourd'hui très difficile et ces monomères sont donc intéressants pour aller vers la molécule unique.

Une molécule électroniquement bistable peut être considérée comme une mémoire moléculaire. Si cette molécule est polymérisable et que le polymère déposé garde cette propriété de bistabilité, alors les oligomères seront utilisables en électronique moléculaire comme mémoire. De plus en faisant varier la longueur de l'oligomère, la taille de la molécule peut être accordé au dispositif.

Il est donc important de comprendre le comportement électrochimique des polymères si on veut pouvoir utiliser les oligomères correspondants en électronique moléculaire. Nous allons maintenant voir en quoi l'inclusion d'ions métalliques au sein de la structure d'un polymère peut être utile en électronique moléculaire .

## 1.3 Les métallopolymères

Du fait des nombreux degrés d'oxydation disponibles, les complexes des métaux de transition présentent des caractéristiques optiques et électrochimiques particulièrement intéressantes et déjà largement utilisées, par exemple en catalyse. Ces propriétés physico-chimiques, toujours liées aux mouvements électroniques, peuvent venir s'ajouter ou moduler celle de la matrice polymère conjuguée.

### 1.3.1 La conduction dans les métallopolymères

La conduction électronique dans les polymères conducteurs électroniques incluant des complexes de métaux de transition est régie par deux modes de conduction distincts :

- La conductivité rédox se produit entre des sites métalliques ayant des degrés d'oxydations différents. On parle de « *hopping* », ce qui correspond à une conduction par des sauts d'électrons de proche en proche. Cette conduction est possible dans les métallopolymères dont la matrice est isolante à condition qu'elle soit suffisamment poreuse pour laisser les contre-ions migrer pour équilibrer la charge électrique.
- La conductivité par bande s'applique surtout au sein de la matrice polymère conju-

guée. Elle est liée au recouvrement des orbitales  $\pi$  tout au long d'une chaîne polymère et est régie par la théorie des bandes comme dans les métaux.

### 1.3.2 Les différents types de métallopolymères

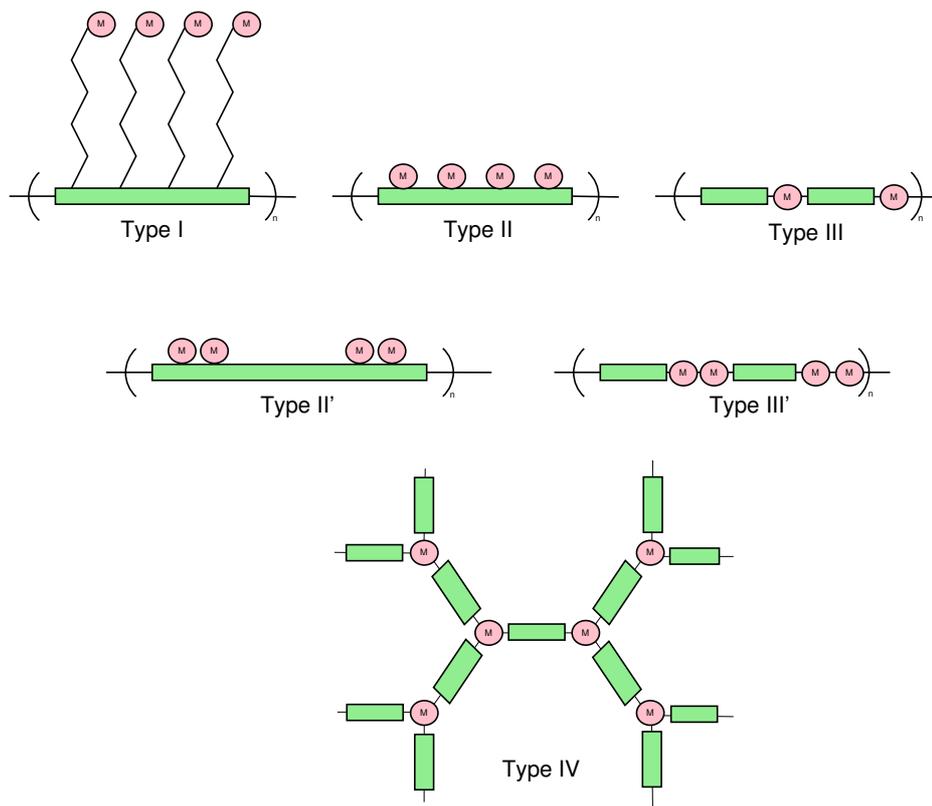


FIG. 1.7 – Les quatre classes de polymères conjugués contenant des centres métalliques.

Il faut distinguer quatre classes<sup>23,24</sup> de polymères incluant des complexes métalliques régulièrement répartis dans la matrice ainsi que deux sous classes dérivées présentant des systèmes bimétalliques (figure 1.7).

#### Les métallopolymères à chaîne pendante (type I)

Le type I correspond à des complexes de métaux de transition qui sont reliés à la matrice polymère par des chaînes saturées souples qui isolent électriquement le centre rédox de la matrice. On les appelle « polymères à chaîne pendante »<sup>25</sup> et ils présentent une **additivité des phénomènes rédox** de la matrice et des complexes.

Le premier métallopolymère à chaîne pendante a été synthétisé par G. Bidan et coll. au début des années 1980.<sup>26</sup> Il inclut un complexe de ruthénium bis-bipyridine bis-pyridine,

ces dernières sont liées de manière covalente à la chaîne polypyrrole. Ce concept a été largement développé et repris par de nombreux groupes.<sup>27</sup> On peut notamment distinguer les pyrroles substitués sur l'azote<sup>28,29</sup> et ceux substitués en C<sub>3</sub><sup>30</sup> avant électropolymérisation. Ces derniers sont plus électroactifs, plus faciles à polymériser mais présentent également un potentiel d'oxydation plus faible, donc une moindre stabilité vis à vis de la sur-oxydation.<sup>27</sup>

Du fait de la très grande surface spécifique de ces films électrodéposés, les principales applications de telles électrodes modifiées sont la catalyse hétérogène en y greffant des complexes ayant des propriétés catalytiques comme les cyclames<sup>31</sup> ou les porphyrines.<sup>32</sup>

### Les métallopolymères conjugués de type II

Le type II correspond aux polymères qui incluent des ligands au sein de la chaîne polymère conjuguée. Les ions métalliques sont complexés par des ligands polymères électroactifs. L'état rédox du métal complexé influence les niveaux électroniques de la chaîne polymère entraînant une modification des propriétés de la matrice et inversement. Ce phénomène, appelé **coopérativité** a été découvert par Wrighton et Wolf en 1994.<sup>33</sup> Ils ont constaté que l'état de dopage d'un polythiophène-bithiazole greffé par des complexes du rhénium[I] triscarbonyles influençait la force de la liaison C=O des carbonyles. Cette influence réciproque du métal sur le polymère a été mis à profit pour l'élaboration de capteurs électrochimiques<sup>18</sup>

Les polymères de type II ont été développés en incorporant différents types de ligands : des bipyridines,<sup>34-38</sup> des salènes,<sup>39,40</sup> des phénanthrolines<sup>41</sup> et les bithiazoles.

Le groupe de T. Yamamoto a montré que l'insertion de ruthénium[II] dans une polybipyridine induit une importante augmentation de la conductivité (le matériau devient semi-conducteur)<sup>34,42</sup> et une déformation importante des vagues rédox indiquant une forte coopérativité entre matrice et métal. D'autres exemples sont décrits dans la revue de P. Pickup,<sup>34</sup> en particulier les polymères alternant régulièrement les unités 2,2'-bipyridine avec d'autres groupes comme des thiophènes, permettant une électropolymérisation<sup>36</sup> même si pour des questions de régiorégularité du polymère, un couplage chimique peut être préféré.<sup>35</sup>

Les salènes (dérivés du N,N'-bis(salicylidène)-diaminoéthane) sont d'excellents complexants pour les ions appréciant la géométrie plan-carrée (nickel[II],<sup>43</sup> cobalt[II],<sup>40</sup> cuivre[II]<sup>44-46</sup>). Les salènes peuvent être fonctionnalisés sur le cycle aromatique par des thiophènes pour permettre l'électropolymérisation.<sup>40</sup> Des thiophènes (ou des terthiophènes) ont également été incorporés en position 3,4 du salène ce qui correspond à la jonction entre les azotes.<sup>39</sup> Finalement les salènes peuvent électropolymériser directement

par leur sites aromatiques (salicylaldéhyde).<sup>43,47</sup>

Les polymères conjugués de type II contenant des 1,10-phénanthrolines seront discutés tout au long de ce document. Rappelons cependant la poly-phénanthroline<sup>48</sup> qui a été synthétisée, par l'équipe de T. Yamamoto par couplage chimique. Seul l'insertion de potassium a été rapportée. Elle semble induire une conjugaison importante entre les unités phénanthrolines en diminuant l'angle dièdre entre les groupements.

### Les métallopolyères conjugués de type III

Le **type III** correspond aux polymères qui contiennent le métal au sein même de la chaîne et les orbitales du métal font partie intégrante du système  $\pi$  délocalisé. Les polymères conjugués du troisième type sont plus rares car ils impliquent une liaison forte entre le métal et le ligand ainsi qu'une délocalisation électronique entre le métal et les ligands.

Cette liaison métal-ligand peut être faite au travers des ligands thiolène sur un métal appréciant les coordinations plan-carré comme le nickel[II] (labile) ou le palladium[II] (moins labile).<sup>49</sup> Bien que l'équipe de Hursthouse ait obtenu un polymère stable électrochimiquement avec le nickel, Pickup note une certaine instabilité du groupe nickel-thiolène avec une démétallation assez importante au cours des balayages électrochimiques.<sup>50</sup>

D'autres polymères ont été synthétisés. Par exemple Velten et Rehahn ont synthétisé des monomères contenant deux **dpp**. L'action de cuivre[I] ou d'argent[I] conduit à un polymère conjugué de type III. Ici encore la labilité des métaux utilisés rend les polymères très sensibles au type de solvant.

Une dernière catégorie de polymères de type III, très intéressante pour les applications photoélectriques, concerne des polymères composés de deux ligands bipyridines<sup>51</sup> ou terpyridines.<sup>52</sup> Ils forment des complexes stables avec le ruthénium[II] ou l'osmium[II]. Dans le cas du ligand contenant deux terpyridines,<sup>52</sup> le polymère forme une tige rigide (*rode-like*) grâce à la rigidité de chacun des monomères utilisés et à la géométrie autour du métal. Le groupe de Hjelm a synthétisé des molécules semblables<sup>53,54</sup> avec une approche différente : en partant d'une terpyridine substituée par un thiophène ils forment d'abord le complexe (de ruthénium[II] ou d'osmium[II]) qui est ensuite électropolymérisé pour former des tiges. En plus des propriétés photoélectriques de ces matériaux, leur conduction électrique est très bonne.

### Métallopolymères de type II' et III' incorporant des systèmes à valence mixte

Il est intéressant de rapprocher les centres métalliques deux à deux pour créer un système à valence mixte au sein de la matrice. Le type II' correspond aux métaux directement connectés à la matrice polymère alors que le type III' correspond à ce même système bimétallique inséré dans le système  $\pi$  délocalisé. Dans ces systèmes, les métaux sont appariés deux à deux permettant une communication très forte entre les centres rédox. Le système réagit alors comme un seul centre rédox avec deux niveaux électroniques. Si la communication est modérée on observe l'apparition de deux signaux distincts. En l'absence d'interactions entre les deux centres, ceux-ci réagissent indépendamment et ne donnent naissance qu'à un signal unique biélectronique.

Les salènes et aniles bimétalliques<sup>55</sup> synthétisés par Maumy et coll. forment des films électrodéposés de type II', ils présentent une très forte communication entre les centres métalliques (cuivre[II] ou nickel[II]) qui sont très proches et réagissent donc comme un seul système électrochimique. Seule la réduction d'un cuivre[II] par monomère a pu être mise en évidence, indiquant une très forte corrélation entre les deux centres. Les aniles<sup>a</sup> présentent une faible conjugaison entre les métaux et la matrice : les centres métalliques ne participent donc pas au système  $\pi$  du polymère.

### Métallopolymères de type IV : polymères branchés

Ce dernier type de polymères est appelé système « branché » ou « dendrimère ». En fait chaque monomère est susceptible d'être connecté à plus de deux autres monomères induisant une réticulation importante.

De très nombreux exemples ont été rapportés : par exemple les polymères encastrés réalisés à partir de phénanthrolines substitués par des groupes polymérisables.<sup>56</sup> Le groupe de J. Roncali a également rapporté un silicium substitué de quatre groupes terthiophènes à la géométrie tétraédrique tout à fait remarquable<sup>57,58</sup> qui s'électrodépose avant de dimériser pour former des segments sexithiophènes. D'autres exemples ont été rapportés à base de porphyrines tetrasubstituées par des pyrroles (électropolymérisables) ou de  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  ou chaque bipyridine est substitué de deux groupes électropolymérisables. Chaque complexe est alors susceptible de réaliser quatre ou six liaisons avec d'autres complexes.<sup>27,34</sup>

Les polymétallocaténanes et polymétallorotaxanes sont une sous-classe des métallopolymères présentant non seulement les propriétés topographiques spécifiques d'un ion métallique dans son environnement complexant mais aussi des propriétés topologiques

---

<sup>a</sup>salènes dont les deux liaisons imines ont été hydrogénées

particulières.

## 1.4 De la topochemie à l'électronique moléculaire

### 1.4.1 Les topologies moléculaires

Dès les années 1970, les chimistes se sont intéressés à la topologie moléculaire<sup>59</sup> : cette discipline qui consiste à réaliser des molécules représentant les concepts nœuds,<sup>60</sup> de caténane, de rotaxanes ou des autres objets topologiques<sup>b</sup>.

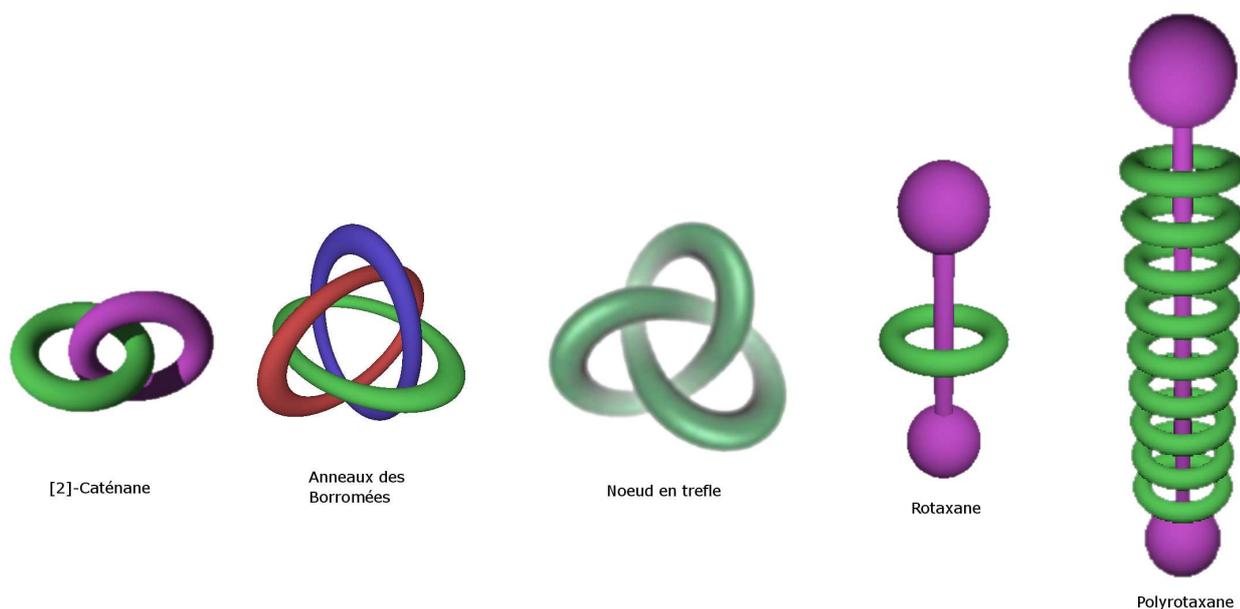


FIG. 1.8 – Quelques topologies remarquables

La première révolution dans ce domaine vint du laboratoire de J.-P. Sauvage : une formidable augmentation du rendement obtenue grâce à l'effet de matrice d'un ion métallique<sup>61</sup> qui permit de synthétiser des [2]-caténanes avec un rendement jamais atteint jusqu'alors (19% sur 3 étapes). Bien que cette méthode soit toujours la plus utilisée pour maintenir la géométrie avant de cycliser, d'autres méthodes ont vu le jour depuis. Elles utilisent toutes des interactions « faibles » comme les interactions hydrophiles/hydrophobes (enfilage de cyclodextrines<sup>62</sup>), du  $\pi$  – *stacking*,<sup>63</sup> des interactions électrostatiques ou des liaisons hydrogènes.<sup>64</sup> Une avancée majeure a récemment permis de faciliter la fermeture des macrocycles : c'est la cyclisation par métathèse RCM (*ring closing metathesis*) avec un catalyseur de Grubbs suivi de l'hydrogénation de la double liaison ainsi produite.<sup>65–68</sup>

<sup>b</sup>deux objets sont topologiquement identiques s'il existe une transformation continue de l'espace qui transforme l'un en l'autre.

Ces recherches en topologie moléculaire ont conduit à la synthèse de nombreuses représentations topologiques telle que des nœuds,<sup>64,69,70</sup> des anneaux des borromées<sup>71-73</sup> ainsi que des moteurs moléculaires<sup>74</sup> à l'échelle nanométrique.

Plusieurs types de moteurs moléculaires ont été synthétisés dans le laboratoire de J.-P. Sauvage parmi lesquels des modèles pour des muscles<sup>75,76</sup> et des moteurs rotatifs<sup>77</sup> haute vitesse.<sup>78</sup> Ils s'appuient tous sur la différence d'affinité de l'ion cuivre pour une géométrie tétra- ou pentacoordinante en fonction du degré d'oxydation (+1 ou +2). Toutes les tentatives d'immobilisation de ce type de moteurs « rédox », que ce soit au sein d'un polymère conducteur<sup>77</sup> ou sur une surface d'or,<sup>79</sup> n'ont conduit qu'à des systèmes très lents. La cinétique des moteurs moléculaires en phase solide est donc extrêmement lente, probablement à cause de la gêne stérique liée à ces mouvements de grande amplitude dans des phases solides ou à l'interface solide-liquide.

## 1.4.2 Application au stockage d'informations

Les molécules présentant deux états stables sont appelés des « *switchs* moléculaires », <sup>80</sup> chacun de ces deux états est appelé « station ». Une des propriétés fondamentales d'une mémoire moléculaire est de pouvoir changer de station sous l'action d'un stimulus externe et cet état doit pouvoir être « lu ». Nous ne nous intéresserons qu'aux mémoires électroniques, actionnées électrochimiquement, même s'il existe un grand nombre de *switchs* optiques.

La figure 1.9 représente deux systèmes moléculaires développés par l'équipe de F. Stoddart<sup>63</sup> en 2001. Il s'agit de modèles de mémoires moléculaires basées sur des caténanes et des rotaxanes présentant deux stations, adressables électrochimiquement. Dans l'exemple du rotaxane ci-dessous, l'anneau bleu est composé de deux groupes viologènes, chargé positivement. Cet anneau a une moindre affinité pour le site rouge, composé d'anthracène que pour le site vert qui est un dérivé du tétrathia-fulvalène (TTF). Si on oxyde le site vert (TTF), la répulsion électrostatique va chasser le macrocycle. Ce dernier va se déplacer vers l'anthracène (site rouge), neutre qui le stabilise uniquement par  $\pi$ -stacking. La position du macrocycle va donc être liée au degré d'oxydation du TTF et modifier la réponse électrochimique de l'ensemble du rotaxane, situé dans un système « *crossbar* ». L'organisation des pistes conductrices, parallèles entre elles dans un même plan mais orthogonales avec celles d'un autre plan réalise un quadrillage (ou « *crossbar system* ») qui permet l'adressage individuel des systèmes et une intégration haute densité des mémoires.

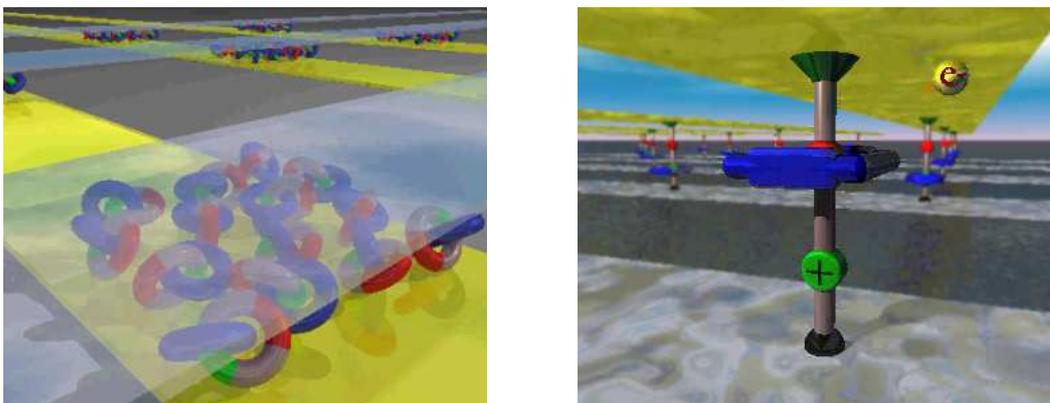


FIG. 1.9 – Deux systèmes pour le stockage d'informations : les caténanes et les rotaxanes bistables placés entre des pistes conductrices orthogonales<sup>63</sup>

Bien que ces dispositifs ait été réalisés et publiés en 2001, ces résultats n'ont pas convaincu la communauté scientifique et F. Stoddart lui même a admis que l'hystérésis sur la courbe I/V observé est tout à fait semblable entre le rotaxane complet et le rotaxane sans le macrocycle.<sup>81</sup> De plus, remplacer ces molécules par l'acide carboxylique de longueur équivalente ( $C_{20}$ ) conduit à des résultats identiques ce qui semble indiquer que ce n'est pas le mouvement du macrocyle qui est à l'origine de cet effet mémoire mais plutôt les interactions entre le métal des électrodes et les substrats organiques.

Cet échec montre clairement les difficultés de la réalisation d'un dispositif électronique organique de dimension nanométrique et les problèmes concernant le transfert de charge entre une électrode et une molécule organique. Néanmoins, ces molécules bistables ouvrent un champ immense d'investigation pour élaborer de nouvelles molécules stockant l'information sur des sites redox bien spécifiques. D'autres molécules plus simples pour lesquelles le stockage de l'information n'induirait pas de mouvements moléculaires à grande échelle seraient vraisemblablement plus fiables et présenteraient une augmentation certaine de la vitesse de basculement du commutateur. Les mouvements moléculaires impliquant de nombreux atomes sont forcément plus lents qu'une translocation d'un atome unique.

### 1.4.3 Incorporation de ces topologies dans des polymères conducteurs électroniques

La stratégie de synthèse des premiers polymétallocaténanes<sup>82</sup> décrits dans la littérature est le produit d'une collaboration entre le laboratoire de G. Bidan du DRFMC au CEA Grenoble, spécialisé dans la fonctionnalisation des polypyrroles, et le laboratoire de J.-P.

Sauvage de l'université Louis Pasteur à Strasbourg qui venait de publier la synthèse des complexes à ligands encastrés de différents métaux de transition, des caténands et caténanes. Cette stratégie repose sur la synthèse de ligands incluant une unité complexante 2,9-diphénylphénanthroline reliée par des bras espaceurs alkyles à des entités électrolymétrisables, N-pyrrole,<sup>82</sup> 3-pyrrole<sup>83</sup> et thiophène.<sup>84</sup> L'ion cuivre[I] assemble dans l'espace ces ligands qui s'encastrant l'un dans l'autre avant électropolymérisation en un polymétallocaténane.<sup>82</sup> Cette électropolymérisation fige les cavités complexantes et permet une démétallation réversible du cuivre ou bien l'échange du cuivre[I] avec d'autres ions<sup>85</sup> tels que le cobalt[II], le zinc[II] et l'argent[I]. Cette stratégie a conduit à toute une palette de polymétallocaténanes présentant des domaines d'électroactivité caractéristiques de la matrice conductrice associées aux propriétés redox spécifiques de chaque complexe inclu.<sup>85</sup>

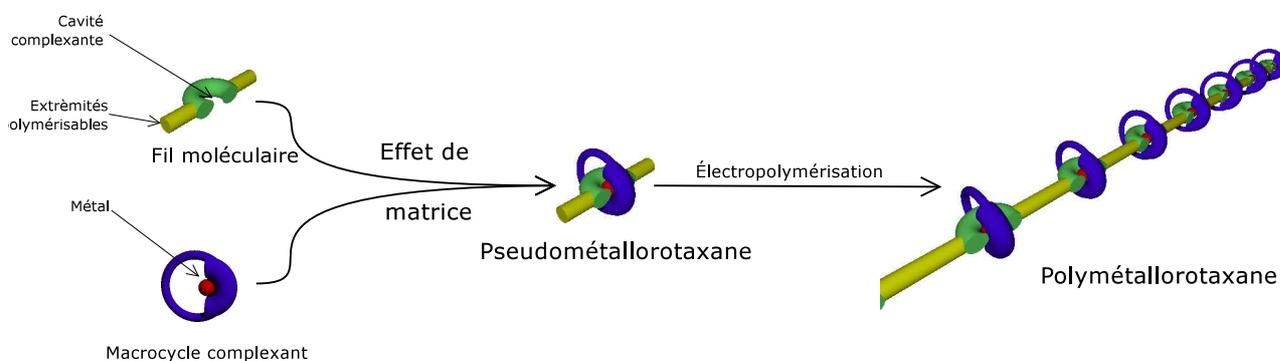


FIG. 1.10 – Principe de l'assemblage supramoléculaire conduisant aux polymétallorotaxanes

La stratégie de synthèse électrochimique des premiers polymétallorotaxanes (figure 1.10) met aussi en jeu le pouvoir assembleur de l'ion cuivre[I], assurant l'enfilage d'un macrocycle coordinant incluant une unité phénanthroline (**m30**) sur un ligand linéaire précédemment liés à deux unités 3-pyrrole avant électropolymérisation.<sup>86</sup> Outre les propriétés d'additivité précédentes,<sup>87</sup> des propriétés très particulières dues à la topologie de ces polymères ont été mises en évidence. En particulier, la valeur du potentiel redox du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  est semblable dans le cas du polymétallorotaxane et du polymétallocaténane d'argent[I] alors que cette valeur diffère et subit un déplacement cathodique lorsque l'on passe du complexe à ligands encastrés au pseudorotaxane puis au caténand d'argent. La similitude des potentiels du caténand avec celui des deux métallopymères suggère une topologie de type multicaténane dans les métallopymères à ligands encastrés.<sup>88</sup>

Tous ces polymétallorotaxanes sont de « type I » et sont appelés « pendants »<sup>25</sup> car une chaîne alkyle, isolante, relie le groupe complexant à la matrice polymère (figure 1.7). Ces polymères montrent une indépendance des comportements électrochimiques des centres

métalliques et de la matrice polymère après électropolymérisation. Par ailleurs, l'échange entre divers ions est aisément réalisable par démétallation - remétallation.

L'effet de coopérativité entre le métal et la matrice polymère découvert par Wrigh-ton<sup>33</sup> dans certains polymères de types II incita T. Swager et S. Zhu à développer des polymétallorotaxanes en vue de faire des capteurs électrochimiques.<sup>36,89,90</sup> Leurs polymétallorotaxanes sont composés du macrocycle **m30** et d'une 2,2'bipyridine substituée en C<sub>5</sub>,C<sub>5'</sub> par des oligothiophènes ou des groupes EDOT afin de permettre l'électropolymérisation. Le métal servant au maintien de la structure du métallorotaxane au cours de l'électropolymérisation est soit un cuivre[I] soit un zinc[II]. Ces polymétallorotaxanes ont montré une forte coopérativité entre le métal et la matrice polymère qui voit sa structure fortement influencée par la présence (ou l'absence) du cation métallique au sein de sa structure. En particulier, la réponse électrochimique de la matrice est fortement modifiée par la présence du cation métallique en comparaison de celle du polymère démétallé. À une large vague peu résolue, classique dans les polymères conducteurs électroniques, se substituent deux vagues bien résolues associées au polymétallorotaxane.

Plus récemment, au cours de sa thèse au sein du DRFMC, P.-L. Vidal<sup>91</sup> a étudié des métalpolymères et des polymétallorotaxanes de type II (figure 1.7), basés sur des oligothiophènes électropolymérisables couplés à la 1,10-phénanthroline en position C<sub>2</sub> et C<sub>9</sub> pour former des ligands en « U »,<sup>92</sup> ou bien couplés en position C<sub>3</sub> et C<sub>8</sub> pour former des ligands linéaires.<sup>93</sup> Les polymétallorotaxanes formés à partir de ligands en « U », du macrocycle **m30** et de cuivre[I] présentent un fort effet de coopérativité entre la matrice et le métal. Une remétallation est possible grâce à l'effet d'échaffaudage du lithium qui maintient la structure de la cavité lors du retrait de l'ion cuivre. L'électropolymérisation des ligands linéaires a montré la nécessité de stabiliser le complexe métallique par un encastrement suffisant. En effet le métallorotaxane (**F2**)(**m30**)Cu<sup>+</sup> s'électropolymérise en perdant partiellement le métal (et sans doute le macrocycle). En effet au potentiel d'électropolymérisation, le centre métallique se trouve déjà oxydé au degré +2, or le cuivre[II] préfère les géométries penta- ou hexacoordinantes. L'insertion de méthyles en position C<sub>2</sub> et C<sub>9</sub> assure une stabilité supplémentaire, par encastrement, au complexe et autorise l'électropolymérisation sans perte du métal. Le polymétallorotaxane (**F2Me**)(**m30**)Cu<sup>+</sup> présente de bonnes propriétés de démétallation/remétallation<sup>93</sup> et de coopérativité<sup>94</sup> électronique.

## 1.5 Notre démarche

Dans le cadre de la recherche de nouvelles molécules susceptibles de stocker l'information, il nous a paru particulièrement intéressant de tenter la synthèse de systèmes

moléculaires basés sur des ligands mettant en jeu deux sites de complexation proches l'un de l'autre et présentant des géométries distinctes, à savoir un site pentacoordinant, l'autre tétracoordinant présentant respectivement deux unités phénanthroline ou seulement une phénanthroline et une terpyridine afin de stabiliser le cuivre au degré d'oxydation +II ou +I.

Dans un premier temps, il était essentiel de bien connaître les propriétés de chacun de ces motifs métalliques lorsqu'ils sont inclus dans une matrice polymère conducteur électronique. Ceci nous a conduit à compléter les travaux précédents<sup>92,93</sup> par la synthèse et la caractérisation de métallopolymères linéaires conduisant à des structures en croix à partir du ligand **F2Me** et de polymétallorotaxanes pendants ou conjugués tétra- et pentacoordinés.

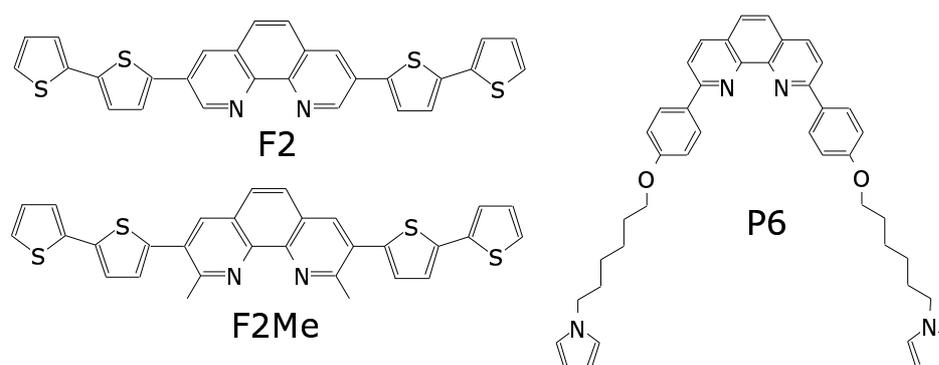


FIG. 1.11 – Les ligands électropolymérisables qui vont servir de base à la synthèse des polymétallorotaxanes

Ces métallorotaxanes<sup>c</sup> ont été élaborés à l'aide de deux macrocycles synthétisés à Strasbourg incluant chacun une seule unité coordinante, à savoir **m30** et **T34**. **m30**<sup>95</sup> inclue une phénanthroline substituée en C<sub>2</sub> et C<sub>9</sub> par des phényles (**dpp**), c'est un petit anneau qui assure un excellent encastement des métaux. **T34**<sup>65</sup> est basé sur une terpyridine ce qui fait que le nombre de coordinations offert par ce ligand est de trois contre deux pour **m30** (figure 1.12).

<sup>c</sup>formellement il ne d'agit pas de rotaxanes mais de pseudorotaxanes car en l'absence de « bouchons », la démétallation entraîne le désenfilage de l'anneau.

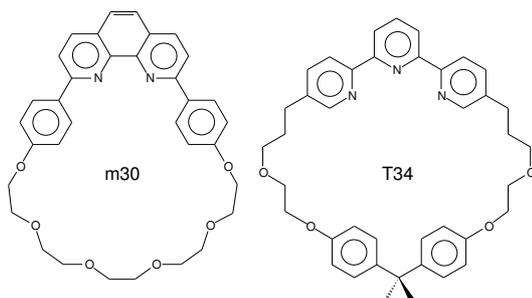


FIG. 1.12 – Les macrocycles **m30** et **T34** utilisés au cours de ce travail

En couplant ces deux macrocycles avec des ligands linéaires **X2** et **X2Me** contenant deux unités phénanthrolines directement reliées entre elles, il est possible d'envisager la synthèse de poly-bimétallorotaxanes tétra- ou pentacoordinés susceptibles d'être utilisés pour le stockage d'informations (figure 1.13).

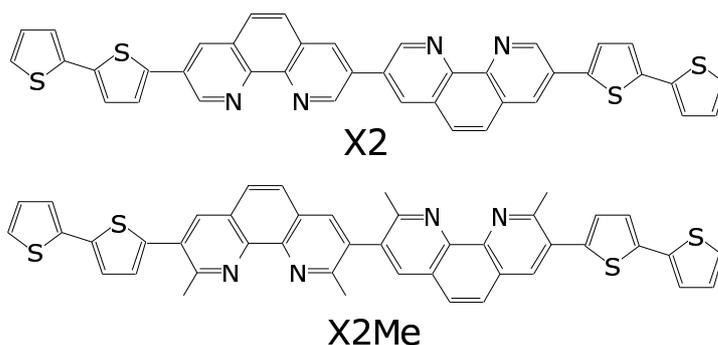


FIG. 1.13 – Les ligands linéaires électropolymérisables permettant la synthèse de poly-bimétallorotaxane

### 1.5.1 Métallopolymères conjugués linéaires à « motifs en croix ».

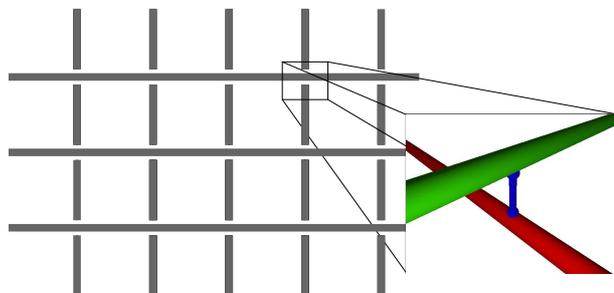


FIG. 1.14 – Réseau « quadrillé » avec représentation des positions des « motifs en croix ».

Les métallopolymères à base du ligand **F2Me** n'avaient pas encore été étudiés. L'effet de matrice de l'ion cuivre[I] impose une géométrie tétraédrique à deux ligands rigides **F2Me**. Ces deux ligands sont donc orthogonaux, distants d'environ un nanomètre et forment une structure en croix. Par la suite, l'électropolymérisation de ces monomères « en croix » devrait permettre de former des polymères conducteurs électroniques présentant une structure de « quadrillage » fortement réticulée. Ceci est une approche éloignée mais cependant intéressante de l'un des enjeux actuels de l'électronique moléculaire qui visent à réaliser des interconnexions entre des conducteurs électroniques placés orthogonalement et séparés par une faible distance.

### 1.5.2 Polymétallorotaxanes pentacoordinés

Les travaux précédents ne concernent que des polymétallorotaxanes tétracoordinés à base du macrocycle **m30** à chaînes pendantes ou conjugués. En particulier, le poly-(**F2Me**)(**m30**)Cu<sup>+</sup> présente d'excellentes propriétés d'échange de métal et une bonne coopérativité. Nous nous sommes donc attachés à étudier les polyrotaxanes pentacoordinés formés à partir du ligand **F2Me** et du macrocycle **T34** et à réaliser les échanges métalliques. Le poly-(**F2Me**)(**T34**)Cu<sup>2+</sup> sera particulièrement étudié car il devrait permettre une électropolymérisation dans des conditions optimales pour le cuivre[II] ou le zinc[II]. Les polymétallorotaxanes pentacoordinés n'ayant jamais été décrits, il est également intéressant de comparer leurs propriétés avec celles de leurs homologues tétracoordinés réalisés avec des polymères de type I c'est à dire des ligands pendants (**P6**). Les études réalisées dans notre groupe<sup>85</sup> ont montré que la longueur de la chaîne alkyle entre le complexe et la matrice était très importante : trop courte la matrice polymère est isolante, la longueur de conjugaison est insuffisante du fait de l'encombrement stérique du complexe greffé ; trop longue, elle est isolante car la matrice conductrice est noyée dans des chaînes alkyles. Nous avons donc utilisé le ligand **P6** qui présente une chaîne hexyle, optimale pour permettre l'électropolymérisation.

### 1.5.3 Poly-bimétallorotaxanes

Dans la continuité du travail précédent, nous envisageons de réaliser un polymétallorotaxane qui présente au niveau de chaque monomère deux cavités complexantes de géométrie distincte et que nous appellerons poly-birotaxane dans le but de réaliser une translocation<sup>96</sup> d'un ion métallique en fonction de son degré d'oxydation. Le phénomène de base est ici encore la différence de degré de coordination préféré du cuivre suivant qu'il est au degré d'oxydation +1 (tétracoordinant) ou +2 (pentacoordinant). Le dispositif

imaginé contiendrait alors deux types de cavités complexantes proches l'une de l'autre. Les études récentes sur les échanges métalliques ont montré qu'il était possible de retirer et de remettre un centre métallique dans certains types de polyrotaxanes.<sup>93</sup>

L'intérêt principal de ce type de molécules est la réalisation de mémoire moléculaire grâce à des systèmes bistables. Pour que ces mémoires moléculaires soient rapides, il faut éviter les mouvements moléculaires de forte amplitude. C'est pourquoi il est intéressant de réaliser des systèmes bi-métalliques, utilisant deux ligands chélatants comme la phénanthroline. Il faut que les deux ligands soient proches l'un de l'autre pour assurer une bonne communication électronique entre les deux sites, permettre la translocation d'un ion métallique et surtout pour éviter que les monomères ne se dimérisent en formant une double hélice.<sup>69</sup>

Pour empêcher cette dimérisation nous avons choisi de coupler directement les deux sites 1,10-phénanthroline en position C<sub>3</sub>. De plus la communication électronique devrait être encore meilleure<sup>97</sup> qu'entre des phénanthrolines séparés par une phényle.<sup>69</sup> Il ne reste plus qu'à ajouter quatre méthyles, en  $\alpha$  des azotes pour assurer un encastrement des ions complexés et des bithiophènes pour assurer l'électropolymérisabilité du monomère ainsi formé (molécule X2Me, figure 1.13). L'électropolymérisation de ce système devrait permettre de figer la structure et de réaliser la translocation du métal.

# Références bibliographiques

- [1] S. Kambara, M. Hatano et T. Hosoe, "Polymerization of acetylene by binary systems composed of triethylaluminum and various acetylacetonates of transition metals", *Kogyo Kagaku Zasshi*, vol. 65, p. 720–723, (1962).
- [2] S. V. Meshcheryakov et Y. A. Shvachkin, "Synthesis of polyacetylene and study of its chemical reactions", *Khim. Khim. Tekhnol., Tezisy Kraev. Nauchno-Tekh. Konf. Molodykh Uch., Aspir. Spets.-Khim. Kubani, 2nd*, vol. 2, p. 206–207, (1973).
- [3] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang et A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene,  $(CH)_x$ ", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, no. 16, p. 578–580, (1977).
- [4] T.-C. Chung, J. H. Kaufman, A. J. Heeger et F. Wudl, "Charge storage in doped poly(thiophene) : Optical and electrochemical studies", *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 2, (1984).
- [5] J. Bruce, F. Challenger, H. B. Gibson et W. E. Allenby, "Substitution and polymerization reactions of thiophene and the isomeric thiophthenes", *J. Inst. Pet.*, vol. 34, p. 226–235, (1948).
- [6] S. Guillerez et G. Bidan, "New convenient synthesis of highly regioregular poly(3-octylthiophene) based on the Suzuki coupling reaction", *Synth. Met.*, vol. 93, no. 2, p. 123–126, (1998).
- [7] L. Trouillet, A. D. Nicola et S. Guillerez, "Synthesis of polymers alternating 3-alkylthiophene oligomers and 2,2'-bipyridine", *Synth. Met.*, vol. 102, no. 1-3, p. 1474–1475, (1999).
- [8] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman et D. L. Anderson, "Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures : structurally homogeneous poly-(3-alkylthiophenes)", *J. Org. Chem.*, vol. 58, no. 4, p. 904–912, (1993).
- [9] J. Roncali, "Conjugated poly(thiophenes) : Synthesis, functionalization, and applications", *Chem. Rev.*, vol. 92, no. 4, p. 711–738, (1992).

- [10] A.-J. Attias, "Organic materials for optoelectronics. A new family of compounds based on 3,3'-bipyridine derivatives as an example", *L'Act. Chim.*, no. 3, p. 12–24, (2000).
- [11] Q. Chen, E. H. Sargent, N. Leclerc et A.-J. Attias, "Ultrafast nonresonant third-order optical nonlinearity of a conjugated 3,3'-bipyridine derivative from 1150 to 1600 nm", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 25, p. 4420–4422, (2003).
- [12] A. Tsumura, H. Koezuka, et T. Ando, "Macromolecular electronic device : Field-effect transistor with a polythiophene thin film", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, p. 1210–1212, Novembre 1986.
- [13] H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siergist, W. Li, Y.-Y. Lin et A. Dodabalapur, "A Soluble and Air-Stable Organic Semiconductor with High Electron Mobility", *Nature*, vol. 404, no. 6777, (2000).
- [14] G. Horowitz, R. Hajlaoui, R. Bourgouiga et M. Hajlaoui, "Theory of Organic Field-Effect Transistors", *Synth. Met.*, vol. 101, no. 1-3, (1999).
- [15] Z. Bao, A. Dodabalapur et A. J. Lovinger, "Soluble and Processable Regioregular Poly(3-hexylthiophene) for Thin Film Field-Effect Transistor Applications with High Mobility", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 26, (1996).
- [16] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar et P. Srivastava, "All-Polymer Field-Effect Transistors Realized by Printing Techniques", *Science*, vol. 265, no. 5179, (1994).
- [17] A. Bonfiglio, F. Mameli et O. Sanna, "A completely flexible organic transistor obtained by a one-mask photolithographic process", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, May 2003.
- [18] D. T. McQuade, A. E. Pullen et T. M. Swager, "Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors", *Chem. Rev.*, vol. 100, no. 7, p. 2537–2574, (2000).
- [19] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits", *Electronics*, vol. 38, April 1965.
- [20] M. Schunack, F. Rosei, Y. Naitoh, P. Jiang, A. Gourdon, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim et F. Besenbacher, "Adsorption behavior of Lander molecules on Cu(110) studied by scanning tunneling microscopy", *J. Chem. Phys.*, vol. 117, p. 6259–6265, Octobre 2002.
- [21] S. Kubatkin, A. Danilov, M. Hjort, J. Cornil, J.-L. Bredas, N. Stuhr-Hansen, P. Hedegard et T. Bjornholm, "Single-electron transistor of a single organic molecule with access to several redox states", *Nature*, vol. 425, no. 6959, p. 698–701, (2003).

- [22] H. P. Labs, "An artist's concept of a molecular electronic circuit. Molecular switches connect nanometer-scale wires in two different planes to form a cross-bar array", (2003). <http://www.hpl.hp.com/research/qsr/gallery/images/molelectronics.html>.
- [23] T. L. Stott et M. O. Wolf, "Electronic interactions in metalated polythiophenes : what can be learned from model complexes", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 246, no. 1-2, p. 89–101, (2003).
- [24] I. Manners, *Synthetic metal-containing polymers*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, April 2004.
- [25] S. J. Higgins, "Conjugated polymers incorporating pendant functional groups- synthesis and characterisation", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 26, no. 4, (1997).
- [26] G. Bidan, A. Deronzier et J.-C. Moutet, "Redox polymeric film electrode by electropolymerization of a pyrrole-containing complexe of ruthenium[II]", *Nouv. J. Chim.*, vol. 8, no. 8-9, (1984).
- [27] A. Deronzier et J.-C. Moutet, "Polypyrrole films containing metal complexes : syntheses and applications", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 147, no. 2, p. 339–371, (1996).
- [28] G. Bidan, "N-(hydroxyalkyl)pyrroles : precursors for the synthesis of polypyrroles bearing active centres", *Tetrahedron Lett.*, vol. 26, no. 6, (1985).
- [29] G. Bidan et M. Guglielmi, "Electrochemical characteristics of some N-(hydroxyalkyl) and N-(tosylalkyl) pyrroles; electrochemical behaviour of the corresponding polymers", *Synth. Met.*, vol. 15, no. 1, p. 49–58, (1986).
- [30] A. P. Kozikowski et X. M. Cheng, "A synthesis of 3-substituted pyrroles through the halogen-metal exchange reaction of 3-bromo-1-(triisopropylsilyl)pyrrole", *J. Org. Chem.*, vol. 49, no. 17, p. 3239 – 3240, (1984).
- [31] J. P. Collin et J. P. Sauvage, "Electroactive films of nickel(II)-cyclam (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) covalently attached to polypyrrole", *Chem. Commun.*, no. 1, p. 1075, (1987).
- [32] F. Bedioui, J. Devynck, et C. Bied-Charreton, "Immobilization of metalloporphyrins in electropolymerized films : design and applications", *Acc. Chem. Res.*, vol. 28, no. 1, (1995).
- [33] M. . Wolf et M. S. Wrighton, "Tunable electron density at a rhenium carbonyl complex coordinated to the conducting polymer poly[5,5'-(2-thienyl)-2,2'-bithiazole]", *Chem. Mater.*, vol. 6, no. 9, (1994).
- [34] P. G. Pickup, "Conjugated metallopolymers. Redox polymers with interacting metal based redox sites.", *J. Mater. Chem.*, vol. 9, no. 8, p. 1641–1653, (1999).

- [35] S. Panozzo, F. Lafalet, L. Trouillet, J.-C. Vial et S. Guillerez, "Control of field-effect mobilities in oligothiophene-bipyridine alternated copolymers", *Synth. Met.*, vol. 142, no. 1-3, p. 201–206, (2004).
- [36] S. S. Zhu et T. M. Swager, "Conducting Polymetallorotaxanes : Metal Ion Mediated Enhancements in Conductivity and Charge Localization", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, no. 51, (1997).
- [37] S. S. Zhu et T. M. Swager, "Design of conducting redox polymers. A polythiophene-Ru(bipy)<sub>3</sub>n<sup>+</sup> hybrid material", *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, vol. 8, no. 6, p. 497–500, (1996).
- [38] S. S. Zhu, R. P. Kingsborough et T. M. Swager, "Conducting redox polymers : investigations of polythiophene-Ru(bpy)<sub>3</sub>n<sup>+</sup> hybrid materials", *J. Mater. Chem.*, vol. 9, no. 9, p. 2123–2131, (1999).
- [39] J. L. Reddinger et J. R. Reynolds, "Site specific electropolymerization to form transition-metal-containing, electroactive polythiophenes", *Chem. Mater.*, vol. 10, no. 5, (1998).
- [40] R. P. Kingsborough et T. M. Swager, "Electrocatalytic Conducting Polymers : Oxygen Reduction by a Polythiophene-Cobalt Salen Hybrid", *Chem. Mater.*, vol. 12, (2000).
- [41] J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, G. Bidan et B. Divisia-blohorn, "Transition-metal-templated synthesis of rotaxanes and catenanes : From small molecules to polymers", *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, vol. 4, no. 2, p. 3470–347, (2003).
- [42] T. Yamamoto, T. Maruyama, Z.-H. Zhou, T. Ito, T. Fukuda, Y. Yoneda, F. Begum, T. Ikeda et S. Sasaki, " $\pi$ -Conjugated Poly(pyridine-2,5-diyl), Poly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl), and Their Alkyl Derivatives. Preparation, Linear Structure, Function as a Ligand to Form Their Transition Metal Complexes, Catalytic Reactions, n-Type Electrically Conducting Properties, Optical Properties, and Alignment on Substrates", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, no. 11, (1994).
- [43] J. L. Reddinger et J. R. Reynolds, "Tunable redox and optical properties using transition metal-complexed polythiophenes", *Macromol.*, vol. 30, no. 3, (1997).
- [44] P. Audebert, P. Capdevielle et M. Maumy, "Description of new redox and conducting polymers based on copper containing units : emphasis on the role of copper in the electron transfer mechanism", *Synth. Met.*, vol. 43, no. 1-2, p. 3049–3052, (1991).
- [45] P. Audebert, P. Capdevielle et M. Maumy, "Synthesis and characteristics of new redox polymers based on copper containing units ; evidence for the participation of

- copper in the electron transfer mechanism”, *New J. Chem.*, vol. 15, no. 4, p. 235–237, (1991).
- [46] P. Audebert, P. Capdevielle et M. Maumy, “Redox and conducting polymers based on salen-type metal units ; electrochemical study and some characteristics”, *New J. Chem.*, vol. 16, no. 6, p. 697–703, (1992).
- [47] P. Audebert, P. Hapiot, P. Capdevielle et M. Maumy, “Electrochemical polymerization of several salen-type complexes. Kinetic studies in the microsecond time range”, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 338, no. 1-2, p. 269–278, (1992).
- [48] T. Miyamae, N. Ueno, S. Hasegawa, Y. Saito, T. Yamamoto et K. Seki, “Electronic structure of poly(1,10-phenanthroline-3,8-diyl) and its K-doped state studied by photoelectron spectroscopy”, *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 5, p. 2552–2557, (1999).
- [49] C. Pozo-Gonzalo, R. Berridge, P. J. Skabara, E. Cerrada, M. Laguna, S. J. Coles et M. B. Hursthouse, “A new family of conjugated metallopolymer from electropolymerised bis[(terthiophene)dithiolene] complexes”, *Chem. Commun.*, vol. 2002, no. 20, p. 2408–2409, (2002).
- [50] C. L. Kean, D. O. Miller et P. G. Pickup, “Thiophene-substituted nickel dithiolene complexes. Precursors for low band gap conjugated metallopolymer”, *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 10, (2002).
- [51] S. Kelch et M. Rehahn, “High-molecular-weight ruthenium[II] coordination polymers : Synthesis and solution properties”, *Macromol.*, vol. 30, no. 20, (1997).
- [52] S. Kelch et M. Rehahn, “Synthesis and properties in solution of rodlike, 2,2' :6',2' '-Terpyridine-Based ruthenium[II] Coordination Polymers”, *Macromol.*, vol. 32, no. 18, (1999).
- [53] J. Hjelm, E. C. Constable, E. Figgemeier, A. Hagfeldt, R. Handel, C. E. Housecroft, E. Mukhtar et E. Schofield, “A rod-like polymer containing Ru(terpy)<sub>2</sub> units prepared by electrochemical coupling of pendant thienyl moieties”, *Chem. Commun.*, vol. 2002, no. 3, p. 284–285, (2002).
- [54] J. Hjelm, R. W. Handel, A. Hagfeldt, E. C. Constable, C. E. Housecroft et R. J. Forster, “Electropolymerisation dynamics of a highly conducting metallopolymer : poly-[Os(4'-(5-(2,2'-bithienyl))-2,2' :6',2' '-terpyridine)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>”, *Electrochem. Commun.*, vol. 6, no. 2, p. 193–200, (2004).
- [55] P.-H. Aubert, P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy et M. Roche, “Electrochemical oxidative polymerization of binuclear 'anil' and 'salen'-type complexes and tetrahydro derivatives”, *New J. Chem.*, vol. 23, no. 3, p. 297–301, (1999).

- [56] J. marc Kern, J. pierre Sauvage, G. Bidan et B. Divisia-blohorn, "Transition-metal-templated synthesis of rotaxanes and catenanes : From small molecules to polymers", *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, vol. 41, no. 22, p. 3470–3477, (2003).
- [57] J. Roncali, C. Thobie-Gautiera, H. Brisseta, J.-F. Favarta et A. Guyb, "Electro-oxidation of tetra(terthienyl)silanes : Towards 3D electroactive  $\pi$ -conjugated systems", *J. Electroanal. Chem.*, vol. 381, no. 1-2, (1995).
- [58] J. Roncali, "Synthetic principles for bandgap control in linear  $\pi$ -conjugated systems", *Chem. Rev.*, vol. 97, no. 1, p. 173–205, (1997).
- [59] G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*. Academic Press : New York, (1971).
- [60] J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker et G. Rapenne, *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots*, ch. 6, p. 107–139. Wiley-VCH Weinheim, (1999).
- [61] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage et J.-M. Kern, "Templated synthesis of interlocked macrocyclic ligands : The catenands", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, no. 10, p. 3043–3045, (1984).
- [62] A. Harada, "Cyclodextrin-Based Molecular Machines", *Acc. Chem. Res.*, vol. 34, no. 6, (2001).
- [63] A. R. Pease, J. O. Jeppesen, J. F. Stoddart, Y. Luo, C. P. Collier et J. R. Heath, "Switching Devices Based on Interlocked Molecules", *Acc. Chem. Res.*, no. 34, p. 433–444, (2001).
- [64] O. Safarowsky, M. Nieger, R. Fröhlich et F. Vögtle, "A Molecular Knot with Twelve Amide Groups : One-Step Synthesis, Crystal Structure, Chirality", *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 39, p. 16161618, (2000).
- [65] C. Hamann, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, "Zinc(II)-Templated Synthesis of a [2]-Catenane Consisting of a 2,2',6',2"-Terpyridine-Incorporating Cycle and a 1,10-Phenanthroline-Containing Ring", *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 6, p. 1877–1883, (2003).
- [66] F. Arico, P. Mobian, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, "Synthesis of a [2]Catenane around a  $\text{Ru}(\text{diimine})_3^{2+}$  Scaffold by Ring-Closing Metathesis of Olefins", *Org. Lett.*, vol. 5, no. 11, p. 1887–1890, (2003).
- [67] P. Mobian, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, "Building [2]catenanes around a tris(diimine)ruthenium(2+) ( $[\text{Ru}(\text{diimine})_3]^{2+}$ ) complex core used as template", *Helv. Chim. Acta*, vol. 86, no. 12, p. 4195–4213, (2003).
- [68] J.-C. Chambron, J.-P. Collin, V. Heitz, D. Jouvenot, J.-M. Kern, P. Mobian, D. Pome-ranc et J.-P. Sauvage, "Rotaxanes and catenanes built around octahedral transition metals", *Eur. J. Org. Chem.*, vol. 2004, no. 8, p. 1627–1638, (2004).

- [69] C. Dietrich-Buchecker, G. Rapenne, J.-P. Sauvage, A. D. Cian et J. Fischer, "A Dicopper(I) Trefoil Knot with m-Phenylene Bridges between the Ligand Subunits : Synthesis, Resolution, and Absolute Configuration", *Chem. Eur. J.*, vol. 5, no. 5, (1999).
- [70] L.-E. Perret-Aebi, A. von Zelewsky, C. Dietrich-Buchecker et J.-P. Sauvage, "Stereo-selective synthesis of a topologically chiral molecule : The trefoil knot", *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 43, no. 34, p. 4482–4485, (2004).
- [71] K. S. Chichak, S. J. Cantrill, A. R. Pease, S.-H. Chiu, G. W. V. Cave, J. L. Atwood et J. F. Stoddart, "Molecular Borromean Rings", *Science*, vol. 304, no. 5675, p. 1308–1312, (2004).
- [72] J. S. Siegel, "Chemistry : Chemical topology and interlocking molecules", *Science*, vol. 304, no. 5675, p. 1256–1258, (2004).
- [73] C. A. Schalley, "Borromean rings : A one-pot synthesis", *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 43, no. 34, p. 4399–4401, (2004).
- [74] D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez et F. Zerbetto, "Unidirectional Rotation in a Mechanically Interlocked Molecular Rotor", *Nature*, vol. 424, no. 6945, p. 174–179, (2003).
- [75] J.-P. Collin, C. O. Dietrich-Buchecker, P. Gaviña, M. C. Jimenez-Molero et J.-P. Sauvage, "Shuttles and Muscles : Linear Molecular Machines Based on Transition Metals", *Acc. Chem. Res.*, vol. 34, no. 6, p. 477–487, (2001).
- [76] M.-C. Jimenez-Molero, C. Dietrich-Buchecker et J.-P. Sauvage, "Towards artificial muscles at the nanometric level", *Chem. Commun.*, vol. 2003, no. 14, (2003).
- [77] G. Bidan, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, J.-M. Kern, L. Raehm et J.-P. Sauvage, "Electrode-deposited films of polyrotaxanes : electrochemically induced gliding motion.", *New J. Chem.*, vol. 22, no. 11, p. 1139–1141, (1998).
- [78] I. Poleschak, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, "A copper-complexed rotaxane in motion : pirouetting of the ring on the millisecond timescale", *Chem. Commun.*, vol. 2004, no. 4, (2004).
- [79] C. Hamann, *Mouvements moléculaires dans des caténanes et rotaxanes : Composés en solution et systèmes immobilisés*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur : Strasbourg 1, (2003).
- [80] B. L. Feringa, ed., *Molecular Switches*. Wiley-VCH, June 2001.
- [81] D. R. Stewart, D. A. A. Ohlberg, P. A. Beck, Y. Chen, , R. S. Williams, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen et J. F. Stoddart, "Molecule-Independent Electrical Switching in Pt/Organic Monolayer/Ti Devices", *Nano Lett.*, vol. 4, no. 1, p. 133–136, (2004).

- [82] G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, “Electroactive films of  $[\text{Cu}(\text{dpp})_2]^+$  covalently attached to polypyrrole (ddp = 2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline)”, *Chem. Commun.*, vol. 1988, no. 11, p. 723–724, (1988).
- [83] G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, M. Billon, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, “Tangled 3-functionalized polypyrrole derivatives built around  $\text{Cu}(\text{dpp})_2^+$  (dpp = 2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline)”, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 360, no. 1-2, (1993).
- [84] G. Bidan, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, J. M. Kern et J. P. Sauvage, “Functionalization of polythiophene by a copper complex with fitting ligands”, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, vol. 8, p. 1045–1055, (1992).
- [85] G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, M. Lapkowski, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, “Electroactive films of polypyrroles containing complexing cavities preformed by entwining ligands on metallic centers”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 15, p. 5986–5994, (1992).
- [86] M. Billon, *Préparation et étude d’électrodes modifiées par un film polymère conducteur électronique fonctionnalisé par des complexes de métaux de transition à ligands encastrés*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier : Grenoble 1, (1993).
- [87] J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, G. Bidan, M. Billon et B. Divisia-Blohorn, “Electroactive films with a polyrotaxane organic backbone”, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, vol. 8, no. 7, p. 580–582, (1996).
- [88] M. Billon, B. Divisia-Blohorn, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, “Electroactive Polymer Films of Silver Complexes with Intertwined and Interlocked Ligands : the  $\text{AgI-Ag}^0$  Redox Couple as a Topological Probe”, *J. Mater. Chem.*, vol. 7, no. 7, (1997).
- [89] S. S. Zhu, P. J. Carroll et T. M. Swager, “Conducting Polymetalloporotaxanes : A Supramolecular Approach to Transition Metal Ion Sensors”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 36, (1996).
- [90] R. P. Kingsborough et T. M. Swager, “Transition metals in polymeric p-conjugated organic frameworks”, *Prog. Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 1, p. 123–231, (1999).
- [91] P. L. Vidal, *Synthèse et caractérisation de ligands polymères conjugués alternant oligothiophènes et complexes de métaux de transition de type bis(1,10-phénantroline)*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier : Grenoble 1, (1999).
- [92] G. Bidan, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, B. Leroy, P. L. Vidal, J. M. Kern et J. P. Sauvage, “New oligothiophenyl-phenanthroline ligands : precursors for polymers consisting of conjugated links entwined around transition metal”, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, vol. 95, no. 6, p. 1254–1257, (1998).

- [93] J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, G. Bidan, B. Divisia-Blohorn et P.-L. Vidal, "Conjugated polyrotaxanes : improvement of the polymer properties by using sterically hindered coordinating units", *New J. Chem.*, vol. 26, no. 10, p. 1287–1290, (2002).
- [94] B. Divisia-Blohorn, F. Genoud, C. Borel, G. Bidan, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, "Conjugated Polymetallorotaxanes : In-Situ ESR and Conductivity Investigations of Metal-Backbone Interactions", *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 22, p. 5126–5132, (2003).
- [95] C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage et J.-M. Kern, "Synthesis and electrochemical studies of catenates : stabilization of low oxidation states by interlocked macrocyclic ligands", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, no. 20, p. 7791–7800, (1989).
- [96] V. Amendola, L. Fabbrizzi, C. Mangano et P. Pallavicini, "Molecular machines based on metal ion translocation", *Acc. Chem. Res.*, vol. 34, no. 6, (2001).
- [97] Y.-Z. Hu, Q. Xiang et R. P. Thummel, "Bi-1,10-phenanthrolines and Their Mononuclear Ru(II) Complexes", *Inorg. Chem.*, vol. 41, no. 13, p. 3423–3428, (2002).



**Première partie**  
**Synthèses moléculaires**



# Chapitre 2

## Synthèses des ligands linéaires

Ce chapitre concerne la synthèse des ligands linéaires incluant une unité 1,10-phénanthroline, à savoir le ligand à motif pendant **P6** et les ligands conjugués **F2** et **F2Me**. De plus, il décrit les tentatives de synthèse des ligands conjugués à deux unités phénanthrolines directement liées entre elles **X2** et **X2Me**.

Alors que la synthèse du ligand **P6** met en jeu la réactivité bien connue des carbones situés en  $\alpha$  des azotes (positions C<sub>2</sub> et C<sub>9</sub>) de la 1,10-phénanthroline (figure 2.1, page 40, les assignations des atomes de toutes les molécules sont reportées en dernière page), la synthèse des autres ligands concerne les positions C<sub>3</sub> et C<sub>8</sub> beaucoup moins réactives. Ainsi, la synthèse du ligand **P6** mettant en œuvre des conditions strictes et bien maîtrisées a été reproduite aisément.<sup>1</sup> En revanche, la synthèse des ligands **F2** et **F2Me** décrite précédemment par P-L. Vidal<sup>2</sup> met en œuvre un couplage de Stille, c'est-à-dire un couplage au palladium entre le 2,2'-bithiophène stannylé, et le dérivé halogéné de la phénanthroline conduisant à **F2** et ultérieurement une méthylation pour obtenir **F2Me**. Lors du couplage, P-L. Vidal a utilisé le catalyseur au palladium le plus réactif et un dérivé triméthylstannylé, lui aussi très réactif et très toxique<sup>a</sup>, notamment parce qu'il se sublime à température ambiante. Le caractère très toxique<sup>3</sup> de ce réactif ainsi que les conditions de solvant (DMF) et température (120°C) nécessaires nous ont amenés à envisager une nouvelle méthode de couplage, dérivée de la réaction de Negishi<sup>4</sup> dans le THF. Ce dernier met en jeu un catalyseur au palladium moins réactif et permet le couplage entre le dérivé halogéné et un organozincique beaucoup moins toxique que les dérivés stannylés. Cette nouvelle stratégie nous a permis d'obtenir le ligand **F2** avec un rendement voisin mais dans des conditions plus douce que celles de P-L. Vidal. Ayant rencontré des problèmes de reproductibilité lors de l'étape suivante de méthylation, probablement dûe à la polymérisation des unités thyényles dans les conditions opératoires choisies, nous avons également

---

<sup>a</sup>la limite tolérée est de 6 ppm

modifié le protocole de cette étape.

Enfin, nous avons essayé d'appliquer le couplage de Negishi à la synthèse des ligands à motifs biphénanthroline **X2** et **X2Me**. Cependant, lors de ces essais, nous avons rencontré de grandes difficultés dues en particulier à la faible solubilité des intermédiaires. Seuls quelques intermédiaires intéressants ont pu être isolés et purifiés.

Dans un premier temps, nous nous attacherons à une analyse rétrosynthétique des molécules cibles **F2**, **F2Me**, **X2** et **X2Me**. Cela nous permettra de définir les synthons intermédiaires communs aux différentes stratégies et de déterminer les étapes clés à savoir la fonctionnalisation du 2,2'-bithiophène et de la 1,10-phénanthroline et les différents couplages carbone-carbone entre ces composés. Après avoir rappelé les différentes voies de fonctionnalisation de la 1,10-phénanthroline précédemment décrites dans la littérature, nous aborderons une étude théorique de la réactivité de cette molécule justifiant les différences de réactivité observées selon les sites concernés. Une discussion des différentes méthodes de couplage carbone-carbone précèdera les résultats des synthèses que nous avons réalisées. Enfin, la modélisation des molécules obtenues nous permettra de mettre en évidence leur intérêt pour l'électronique moléculaire.

## 2.1 Stratégies de synthèse

Pour synthétiser les ligands linéaires, nous avons à notre disposition deux produits commerciaux : la 1,10-phénanthroline et le 2,2'-bithiophène (figure 2.1).

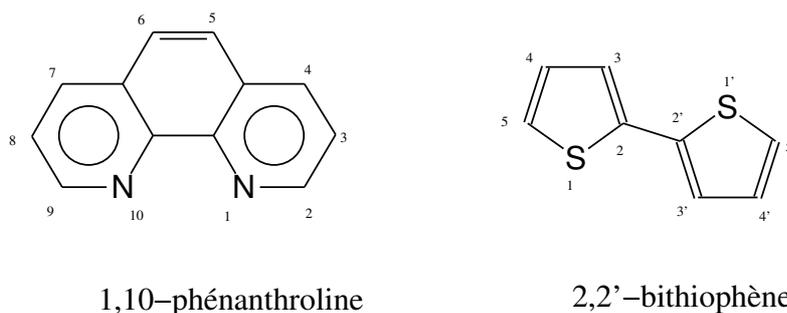
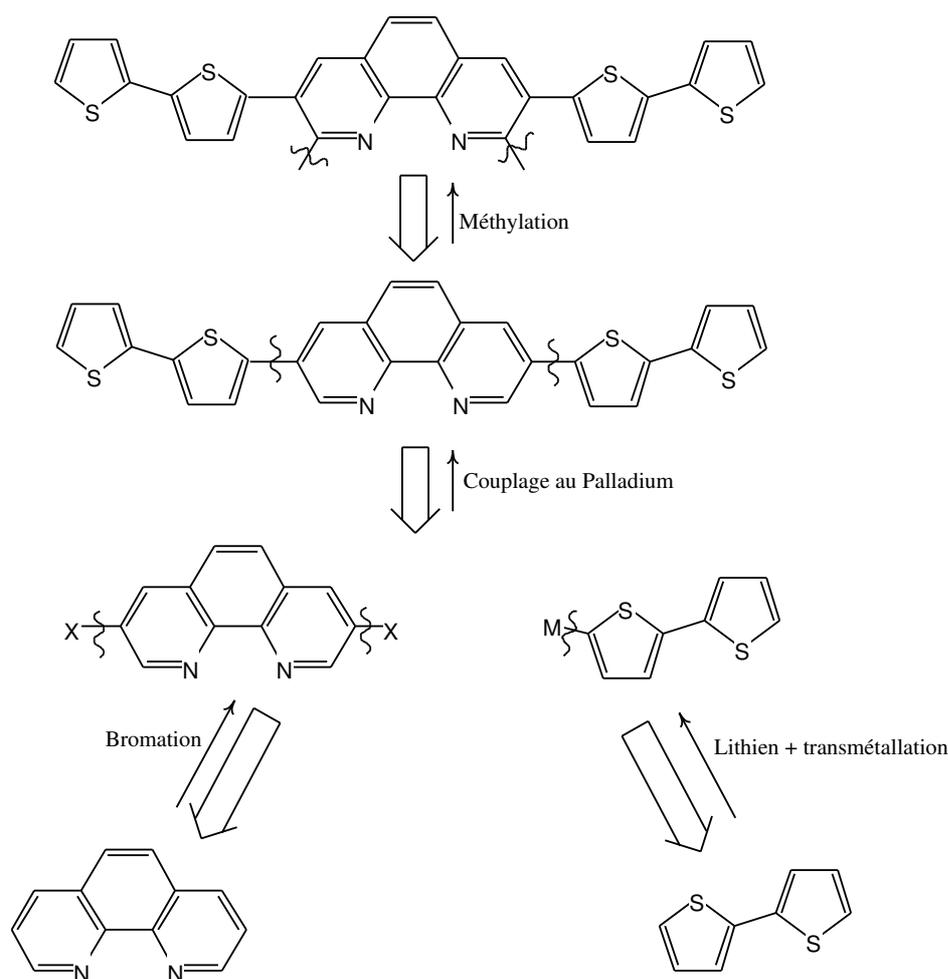


FIG. 2.1 – Les synthons de base : la 1,10 phénanthroline et le 2,2'-bithiophène

### 2.1.1 Analyse rétrosynthétique des ligands à une phénanthroline

L'analyse rétrosynthétique de **F2** et **F2Me** est décrite dans la figure 2.2, page 41. Cette synthèse est linéaire et présente deux étapes importantes : d'une part la fonctionnalisation

FIG. 2.2 – Analyse rétrosynthétique de **F2Me**

en position C<sub>3</sub> et C<sub>8</sub> de la 1,10-phénanthroline par bromation conduisant au synthon 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline (**2**) et d'autre part le couplage de deux organométalliques du bithiophène avec cette 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline (**2**). Le bithiophène est fonctionnalisé de manière classique par l'action d'un organolithien puis par transmétallation (TM). L'insertion des deux groupes méthyles se fait à la fin par l'addition nucléophile de méthyllithium.

### 2.1.2 Analyse rétrosynthétique des ligands à deux phénanthrolines

Le schéma rétrosynthétique des ligands **X2** et **X2Me** montré dans la figure 2.3 (page 43) est beaucoup moins direct et l'on peut distinguer deux stratégies distinctes :

- Une approche linéaire qui consiste à coupler deux 2,2'-bithiophène de part et d'autre

d'un cœur contenant deux 1,10-phénanthrolines fonctionnalisées en C<sub>8</sub> et C<sub>8'</sub>.

- Une approche convergente car la molécule est symétrique et l'on peut espérer synthétiser la moitié de la molécule avant de réaliser un homocouplage.

Ici encore on retrouve comme réactions clés les couplages thiophène-phénanthroline ainsi que l'homocouplage entre deux phénanthrolines. Les autres réactions mises en œuvre sont, comme précédemment, la méthylation de la phénanthroline, la fonctionnalisation en  $\alpha$  du soufre des 2,2'-bithiophènes ainsi que la mono- et di-bromations en C<sub>3</sub> et C<sub>8</sub> de la 1,10-phénanthroline.

### 2.1.3 Choix des stratégies de synthèse

La stratégie de synthèse retenue dérive de celle décrite par C.O. Dietrich-Buchecker<sup>5</sup> et coll. dans la figure 2.4 : après une dibromation de la 1,10-phénanthroline en C<sub>3</sub> et C<sub>8</sub>, deux aryles boroniques sont greffés par un couplage de Suzuki avant de méthyler la 1,10-phénanthroline en position C<sub>2</sub> et C<sub>9</sub>.

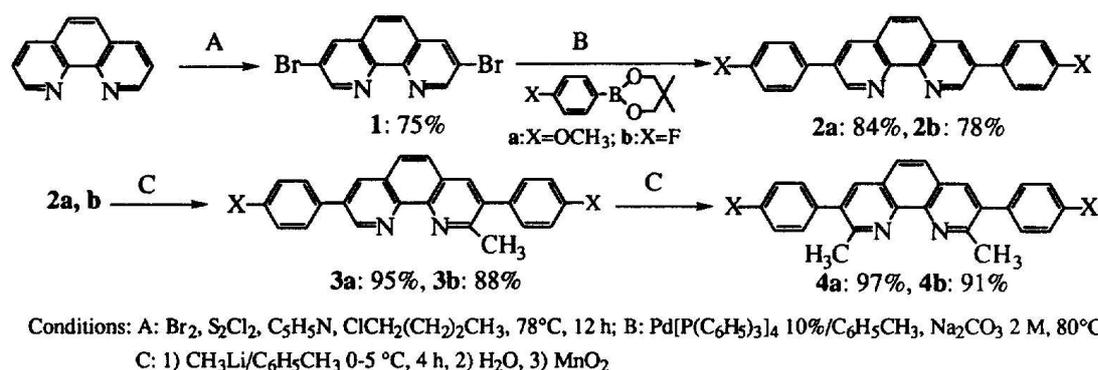


FIG. 2.4 – Stratégie de synthèse<sup>5</sup> pour développer des ligands linéaires à base de 1,10-phénanthroline

À la différence des synthons de C. O. Dietrich-Buchecker qui mettent en jeu un couplage aryle-phénanthroline, nos synthons nécessitent le couplage de la phénanthroline avec un hétérocycle, le 2,2'-bithiophène. Or ce dernier est beaucoup plus riche en électrons que les cycles benzéniques et la réaction de Suzuki nécessite la présence d'une base, typiquement un carbonate dans l'eau. En conséquence, le couplage de Suzuki ne semble pas recommandé dans notre cas car les dérivés boroniques du thiophène, très riches en électrons, pourraient subir une hydrolyse plutôt qu'un couplage dans les conditions de la figure 2.4. Il nous a donc paru intéressant d'adapter le type de réactions mises en jeu et d'utiliser plutôt un couplage de type Stille ou Negishi.

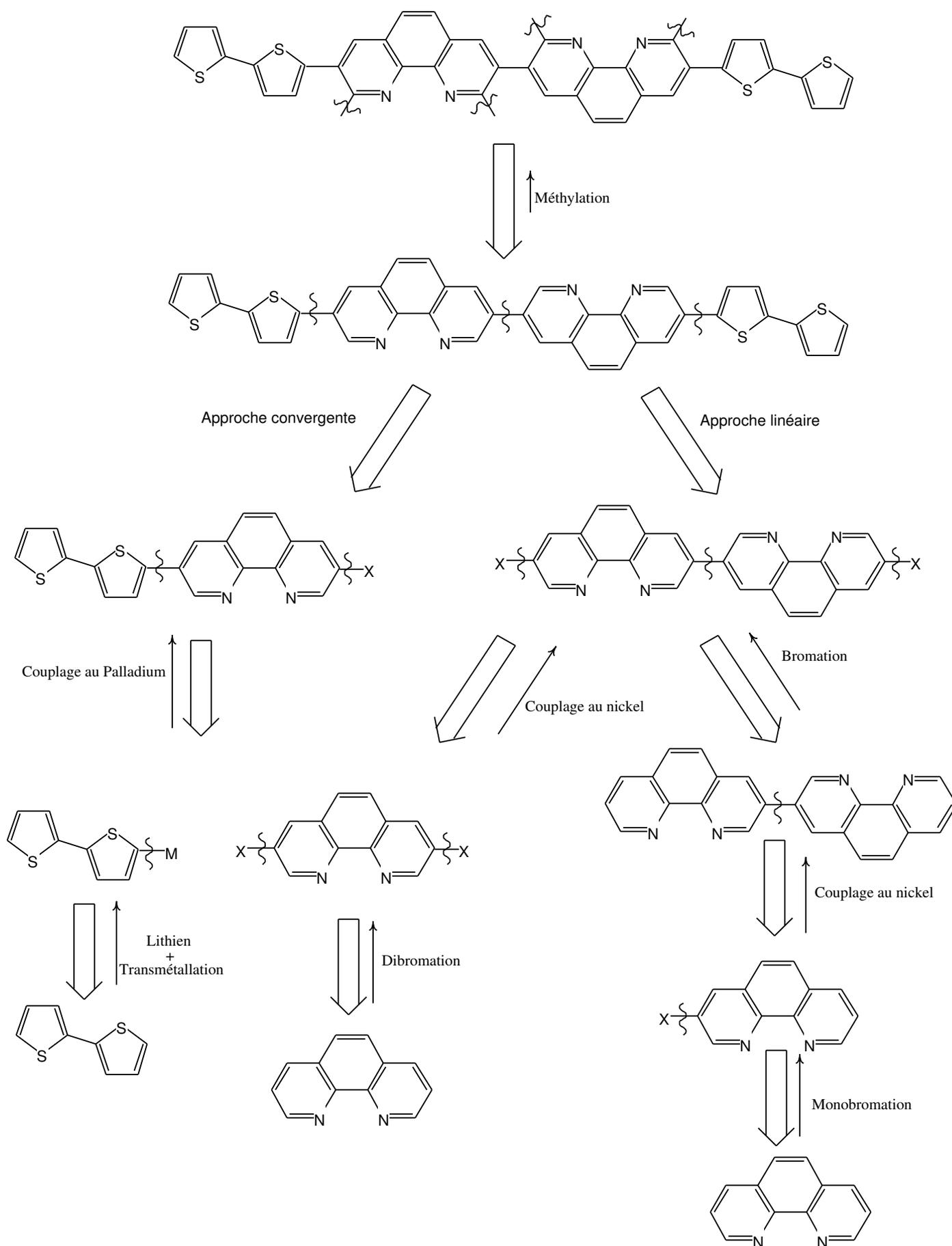


FIG. 2.3 – Analyse rétrosynthétique de X2Me

Pour les ligands contenant deux phénanthrolines (**X2** et **X2Me**), les étapes mises en œuvre sont les mêmes, plus un couplage phénanthroline-phénanthroline. La différence entre les deux voies envisagées plus haut (page 41) étant l'ordre dans lequel sont faites les réactions. Il est difficile de prédire quelle sera la voie la plus efficace pour synthétiser ces molécules.

Les analyses rétrosynthétiques précédentes indiquent clairement la nécessité de fonctionnaliser le bithiophène d'une manière classique par un organolithien<sup>6</sup> et la phénanthroline par bromation, la difficulté étant d'obtenir une phénanthroline mono- et difonctionnalisée en position C<sub>3</sub> et C<sub>8</sub>, à savoir la 3-bromo-1,10-phénanthroline **3** et la 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline (**2**). De plus, ces synthons doivent être obtenus en quantité suffisante pour réaliser les couplages ultérieurs.

## 2.2 Étude de la 1,10-phénanthroline

La réactivité de la phénanthroline est tout à fait particulière en comparaison des hétérocycles aromatiques à 5 chaînons et il est très difficile de synthétiser, d'isoler et de purifier un isomère mono- ou dibromé dans des positions bien spécifiques des cycles aromatiques. Dans un premier temps nous rappellerons les différentes synthèses décrites dans la littérature, notamment celles qui permettent l'obtention des synthons monobromés et dibromés. Nous avons complété ce travail par une étude théorique de la réactivité de la 1,10-phénanthroline à l'aide d'une méthode *ab-initio* qui justifie les conditions de synthèse permettant de synthétiser préférentiellement l'un ou l'autre de ces synthons.

### 2.2.1 Bibliographie des méthodes de bromation sélective de la 1,10-phénanthroline

La bromation directe de la phénanthroline n'est pas possible par S<sub>E</sub><sup>Ar</sup> à cause de la faible densité électronique du nuage  $\pi$ . Différents auteurs ont réussi des synthèses sélectives par activation de la phénanthroline en présence de chlorure d'hydrogène ou de soufre.

#### Bromations en présence de chlorure d'hydrogène

D. Tzalis, Y. Tor et coll. ont publié deux méthodes en 1995<sup>7</sup> et 1998<sup>8</sup> qui permettent de passer en une étape, du chlorhydrate de 1,10-phénanthroline à la fois à la 3-bromo-1,10-phénanthroline (**3**) et à la 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline (**2**), par une S<sub>E</sub><sup>Ar</sup> avec le dibrome. Ces méthodes diffèrent surtout par le solvant, la température et la durée de la réaction. Les conditions expérimentales sont résumées dans la figure 2.5 et montrent que

le passage d'une méthode à l'autre permet d'améliorer le rendement de la dibromomation au détriment de la monobromation.

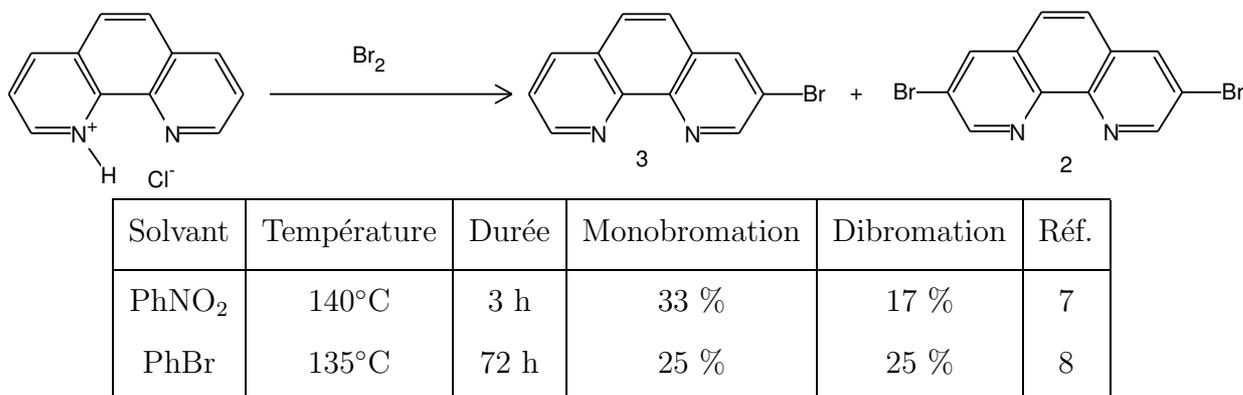


FIG. 2.5 – Monobromation de la 1,10-phénanthroline

Ces auteurs montrent que le chlorure d'hydrogène active la 1,10-phénanthroline en formant un adduit<sup>b</sup>, plus réactif que la phénanthroline elle-même. Le dibrome se dismute en ions bromure et bromonium, ce dernier réalisant effectivement la  $S_E^{Ar}$ . Le proton libéré se dégage sous forme de bromure d'hydrogène (gazeux). Cependant, il se forme toujours une quantité assez importante de produits polybromés, il est donc important d'interrompre la réaction avant son terme afin de favoriser la formation préférentielle de composés monobromés, en particulier la 3-bromo-1,10-phénanthroline (**3**).

### Dibromation en présence de chlorure de soufre

Lorsque T. Yamamoto et coll. publièrent<sup>9</sup> en 1997 une synthèse directe (figure 2.6) de la 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline (**2**) dans des conditions relativement douces (70°C) en présence de chlorure de soufre (S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) avec un bon rendement (34%), le monde de la chimie supramoléculaire s'intéressa à ce synthon très prometteur. C.O. Dietrich-Buchecker et coll. ont obtenu de bien meilleurs rendements,<sup>5</sup> plus de 75%, avec la même synthèse.

<sup>b</sup>L'adduit est le produit d'une addition, je réserve le terme *complexe* pour les complexes des métaux de transition

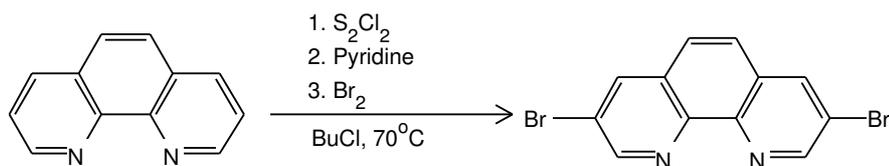


FIG. 2.6 – dibromation de la 1,10-phénanthroline

Cette méthode est particulièrement intéressante car elle se passe à température modérée et ne conduit qu'à un seul produit. Le mélange réactionnel est donc plus facile à purifier. Néanmoins, la réaction reste délicate et les rendements sont peu reproductibles<sup>c</sup>.

L'ordre d'introduction des réactifs est très important. En particulier, il est essentiel d'ajouter le chlorure de soufre avant la pyridine et le dibrome. Ceci suggère que la 1,10-phénanthroline est activée par l'addition de chlorure de soufre. Celui-ci réagit vraisemblablement avec la phénanthroline pour donner un adduit phen-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> réagissant avec l'ion bromonium en position 3 et 8 de la phénanthroline. Par analogie avec la réaction de formation de bis(pyridine)iodonium, la pyridine peut aider à la dissociation du dibrome en bromure de bis(pyridine)bromonium, ce dernier étant une source possible de bromonium pour la réaction. La pyridine, en excès, sert probablement à capter les protons libérés<sup>d</sup> par la réaction et à éviter qu'ils ne détruisent l'adduit phen-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Des mécanismes analogues ont été proposés par différents auteurs lors de la bromation de la pyridine.<sup>10</sup>

### Conclusion sur les bromations de la phénanthroline

Au regard des résultats de la littérature, nous constatons de grands écarts de réactivité entre les adduits de la 1,10-phénanthroline avec le chlorure d'hydrogène ou de soufre. Il nous a donc paru particulièrement intéressant d'avoir une approche théorique de la réactivité de la phénanthroline et de ses adduits à l'aide d'une méthode de calcul *ab initio*.

### 2.2.2 Approche orbitale de la réactivité de la 1,10-phénanthroline

La 1,10-phénanthroline est une molécule tricyclique<sup>e</sup> aromatique contenant deux azotes<sup>f</sup>, la densité électronique du système  $\pi$  est donc faible, modifiant sensiblement sa

<sup>c</sup>Communication personnelle de C. O. Dietrich-Buchecker

<sup>d</sup>Le bromure d'hydrogène est précipité sous forme de bromure de pyridinium

<sup>e</sup>Avec 6 électrons  $\pi$  sur 6 atomes, la densité électronique est plus faible que sur les cycles à 5 chaînons comme le thiophène ou le pyrrole.

<sup>f</sup>L'azote ( $\chi=3.04$ ) est plus électronégatif que le carbone ( $\chi=2.55$ )

réactivité. En particulier cette molécule est plus apte à subir des attaques nucléophiles<sup>11</sup> que des substitutions électrophiles aromatiques ( $S_E^{Ar}$ ).

Les adduits de la phénanthroline avec les chlorures de soufre et d'hydrogène modifient sensiblement sa réactivité et nous nous proposons de le vérifier au moyen de calculs Hartree Fock. Cette méthode optimise bien les orbitales occupées. Par contre les niveaux des orbitales vides sont mal décrits (et l'énergie de la LUMO calculée par RHF n'est pas représentative). Ceci ne présente pas d'inconvénient majeur dans la mesure où seule la réactivité de la phénanthroline et de ses adduits vis à vis d'électrophiles nous importe.

L'analyse orbitalaire de la 1,10-phénanthroline ainsi que de son chlorhydrate et l'adduit avec le chlorure de soufre va nous donner deux types d'informations :

- Le niveau énergétique des orbitales frontières<sup>g</sup> donnera une idée de la réactivité de la molécule : une molécule avec une HOMO élevée réagit plus vite avec un électrophile car la barrière d'activation est d'autant plus faible.
- La densité de charge de chaque atome : on pourra alors –si ce n'est prévoir– au moins justifier la régiosélectivité des attaques sous contrôle de charge.

Le niveau énergétique de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) ainsi que les densités de charge<sup>h</sup> ont été déterminés par un calcul *ab-initio* RHF 6-31G\* (voir annexe page 171) et sont reportés dans le tableau 2.1. Afin de ne pas surcharger le tableau, seules les densités de charge des atomes qui nous intéressent sont reportées.

Méthode RHF Base 6-31G*	Énergie de la HOMO	Densité de charge « naturelle » <sup>13</sup>					
		C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>
Phen	-8.20 eV	+0.09	-0.20	-0.20	-0.20	-0.20	+0.09
Phen-HCl	-8.04 eV	+0.20	-0.30	-0.20	-0.10	-0.20	+0.11
Phen-S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-6.70 eV	+0.04	-0.30	-0.19	-0.19	-0.30	+0.04

TAB. 2.1 – Énergie de la HOMO et densité de charge de la phénanthroline et des adduits avec HCl et S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Nous allons maintenant analyser ces données pour interpréter la réactivité de la phénanthroline et de ses adduits : d'abord vis à vis des attaques électrophiles, puis pour les attaques nucléophiles.

<sup>g</sup>la HOMO et la LUMO

<sup>h</sup>MPQC,<sup>12</sup> calcule la densité électronique « naturelle »,<sup>13</sup> par opposition aux théories plus anciennes de Mulliken<sup>14</sup> et de Löwdin<sup>15</sup>

## Substitutions électrophiles aromatiques

Le mécanisme classique de la substitution électrophile aromatique par l'ion bromonium passe par un intermédiaire cationique appelé intermédiaire de Wheland (figure 2.7). Nous supposons que le mécanisme de bromation passe par des intermédiaires analogues pour les adduits avec les chlorures d'hydrogène et de soufre.

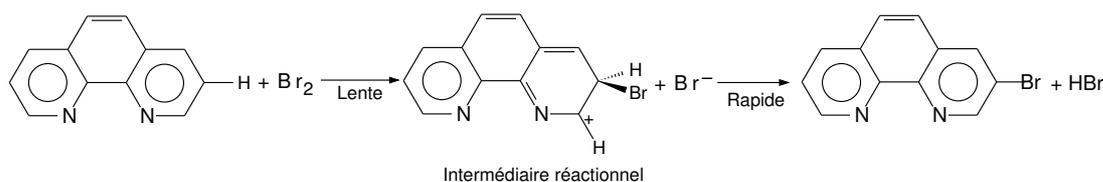


FIG. 2.7 – Substitution électrophile aromatique sur la 1,10-phénanthroline

Pour comparer la réactivité de la 1,10-phénanthroline à celle de ses adduits avec le chlorure d'hydrogène ou de soufre, on peut se contenter d'observer l'énergie ( $E_{HOMO}$ ) de l'orbitale haute occupée.

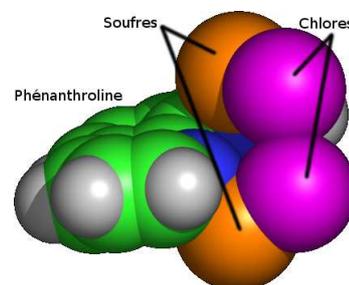
On constate que l'énergie de cette orbitale augmente lorsque l'on passe de la phénanthroline au chlorhydrate puis à l'adduit avec le chlorure de soufre (tableau 2.1). Donc la formation des adduits déstabilise le nuage électronique, remontant le niveau de la HOMO ce qui va favoriser la réaction. Ceci concorde bien avec la réactivité observée : phen-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> > phen-HCl > phen. Dans tous les cas, l'orbitale la plus haute occupée reste localisée sur le système  $\pi$  des cycles aromatiques et non sur le proton, les soufres ou les chlores, confirmant la déstabilisation des orbitales de la 1,10-phénanthroline.

Après minimisation<sup>i</sup>, la structure du chlorhydrate de phénanthroline montre que l'hydrogène est localisé sur l'un des deux azotes. La barrière énergétique pour passer d'un des azotes à l'autre est élevée (148 kJ/mol<sup>j</sup>), donc l'échange n'est pas facile. Une tentative d'ajouter un second proton à la molécule a conduit à son éjection immédiate, il est donc raisonnable de considérer une seule protonation, même à des températures assez élevées, localisée sur un seul azote, rendant la molécule dissymétrique.

<sup>i</sup>La structure minimisée correspond à la conformation d'énergie minimale, la plus stable.

<sup>j</sup>calculs effectués en phase gaz sur une transition intramoléculaire. La vitesse d'échange doit être plus rapide du fait des chocs en solution.

Le chlorure de soufre ( $S_2Cl_2$ ) active la phénanthroline en formant probablement un adduit. La minimisation de la structure de cet adduit montre une dissociation de  $S_2Cl_2$ . Chaque soufre se lie à un azote, de part et d'autre du plan de la 1,10-phénanthroline. En effet la distance S–S est de 2.1 Å dans le chlorure de soufre et augmente à 4.5 Å dans l'adduit. Le plan de la phénanthroline est assez fortement déformé, ce qui rompt partiellement la résonance aromatique entre les différents cycles. Ceci explique la forte déstabilisation calculée de l'orbitale HOMO et par conséquent le très fort gain de réactivité observé expérimentalement, page 45.

FIG. 2.8 – Adduit Phen- $S_2Cl_2$ 

**L'orientation de la  $S_E^{Ar}$**  est régie par la stabilité de l'adduit- $\sigma$  (intermédiaire de Wheland) dans le cas des réactions de Friedel-Craft car l'état de transition est tardif. Par contre, dans le cas d'une  $S_E^{Ar}$  avec l'ion bromonium, un électrophile puissant, l'état de transition est précoce et l'hypothèse du contrôle de charge devient pertinente. Par ailleurs, une même démarche a déjà été appliquée par l'équipe de T. Yamamoto<sup>9</sup> avec le calcul semi-empirique AM1 pour justifier l'orientation de la bromation de la 4,7-butoxy-1,10-phénanthroline.

À l'issue de ces calculs, quatre sites apparaissent particulièrement riches en électrons et susceptibles de subir des  $S_E^{Ar}$  :  $C_3$ ,  $C_5$ ,  $C_6$  et  $C_8$  (tableau 2.1. Dans le cas de la 1,10-phénanthroline, ces quatre sites ont sensiblement les mêmes densités électroniques ( $q = -0.20 e$ ) ce qui indique que les attaques sont susceptibles de se faire sur les quatre sites de manière statistique conduisant à des isomères. En revanche pour le chlorhydrate de phénanthroline, un seul site est vraiment activé correspondant à la position  $C_3$ , si on considère la protonation sur l'azote  $N_1$ . Cette dissymétrie dans les densités électroniques des carbones  $C_3$  et  $C_8$  due à la protonation d'un seul atome d'azote de la phénanthroline est bien en accord avec les résultats expérimentaux, à savoir la formation préférentielle du composé mono-bromé en  $C_3$ . Par la suite, il peut y avoir un échange de proton entre les deux sites imides ce qui va conduire au dérivé dibromé après une seconde bromation<sup>k</sup>.

Enfin, le chlorure de soufre réagit simultanément avec les deux azotes de la 1,10-phénanthroline donnant naissance à un adduit symétrique. On note une charge identique nettement plus importante sur les positions  $C_3$  et  $C_8$  ( $q = -0.30 e$ ) que sur les positions  $C_5$

<sup>k</sup>La réaction de transprotonation est lente car son énergie d'activation est importante.

et C<sub>6</sub> (q = -0.20 e) en accord avec la formation majoritaire du dérivé dibromé symétrique 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline.

### Addition nucléophile

La 1,10-phénanthroline, électrodéficiente du fait de la présence de deux azotes sur des cycles à six chaînons subit donc assez facilement des attaques nucléophiles (figure 2.9), par exemple par le méthyllithium ou tout autre organolithien.<sup>16</sup>

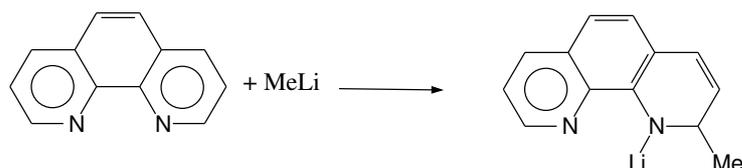


FIG. 2.9 – Attaque nucléophile sur la 1,10-phénanthroline

Les organolithiens sont des nucléophiles puissants, l'attaque se fera donc sous contrôle de charge, sur les sites les plus pauvres en électrons. Comme on peut le voir dans le tableau 2.1, ce sont les sites C<sub>2</sub> et C<sub>9</sub> qui présentent la charge la plus importante de tous les atomes lourds de la périphérie de la 1,10-phénanthroline (q = +0.09e). Ce sont donc ces deux sites qui doivent être attaqués préférentiellement. C'est d'ailleurs bien ce qui est observé dans la pratique lors des étapes de méthylation.

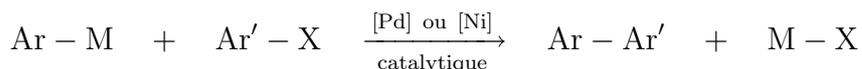
## 2.3 Méthodes de couplages carbone-carbone en série aromatique

Depuis vingt ans, les progrès les plus remarquables en synthèse organique ont été obtenus grâce aux métaux de transition qui catalysent les réactions de couplage carbone-carbone. Les couplages à réaliser sont, d'une part les hétéro-couplages phen-aryle par les méthodes de Stille et Neghishi et d'autre part l'homo-couplage phen-phen. Ce paragraphe décrit la bibliographie concernant les méthodes susceptibles d'être mises en œuvre pour les réaliser ainsi que les mécanismes généralement admis.

### 2.3.1 Hétéro-couplage phénanthroline-aryle

Les méthodes de Stille, Neghishi et Suzuki étant très proches, elles seront exposées et discutées simultanément.

Les réactions de couplage entre composés hétéro-aromatiques sont, en général, réalisées en mettant en contact un dérivé organométallique (Ar-M) avec un dérivé halogéné (Ar'-X), la réaction étant catalysée par un complexe métallique à base de palladium ou plus rarement de nickel. Ces réactions ont été développées depuis la fin des années 1970 et ont révolutionné la synthèse organique en permettant l'usage d'organométalliques moins réactifs, dans des conditions plus douces tout en ayant une meilleure sélectivité.



Ces réactions sont habituellement favorisées thermodynamiquement, notamment du fait de la libération du sel M-X, très stable. Néanmoins elles ne sont pas possibles à température ambiante (sans catalyseur) et augmenter (trop) la température conduirait à un grand nombre de produits secondaires. L'usage de catalyseurs permet d'établir un nouveau chemin réactionnel, chaque acte élémentaire ayant une barrière d'activation assez faible, ce qui est cinétiquement favorable.

On admet communément que la réaction se fait en trois actes élémentaires, décrits dans la figure 2.10 :

- Addition oxydante de l'halogénure sur un complexe de palladium[0] ayant deux ou trois ligands L.
- Transmétallation du dérivé organométallique libérant le sel M-X.
- Élimination réductrice libérant le produit de couplage et régénérant le catalyseur au degré d'oxydation zéro.

C'est un mécanisme général, simplifiant probablement la réalité. Par exemple, certains actes élémentaires peuvent se faire en plusieurs étapes dans certains cas (transmétallation), d'autres pouvant être couplés (addition oxydante et élimination réductrice).

**Choix des catalyseurs :** Ce sont des complexes de palladium (ou plus rarement de nickel) au degré d'oxydation zéro entouré par 4, 3 ou 2 ligands neutres (ligands L), souvent<sup>18</sup> de la triphénylphosphine (PPh<sub>3</sub>), bon marché. Dans certains cas, on peut être amené à utiliser des ligands chélatants ayant deux phosphines aromatiques (dppp, dppf)<sup>1</sup>, ou des arsines aromatiques (AsPh<sub>3</sub>).

Les principaux catalyseurs sont :

- directement sous forme neutre Pd<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> : ce complexe est stable et disponible commercialement, par contre il s'oxyde rapidement à l'air. Le complexe perd un ligand phosphine avant d'être actif.

---

<sup>1</sup>dppp = 1,3-di-(diphénylphosphino)-propane, dppf = 1,1'-di-(diphénylphosphino)-ferrocène.

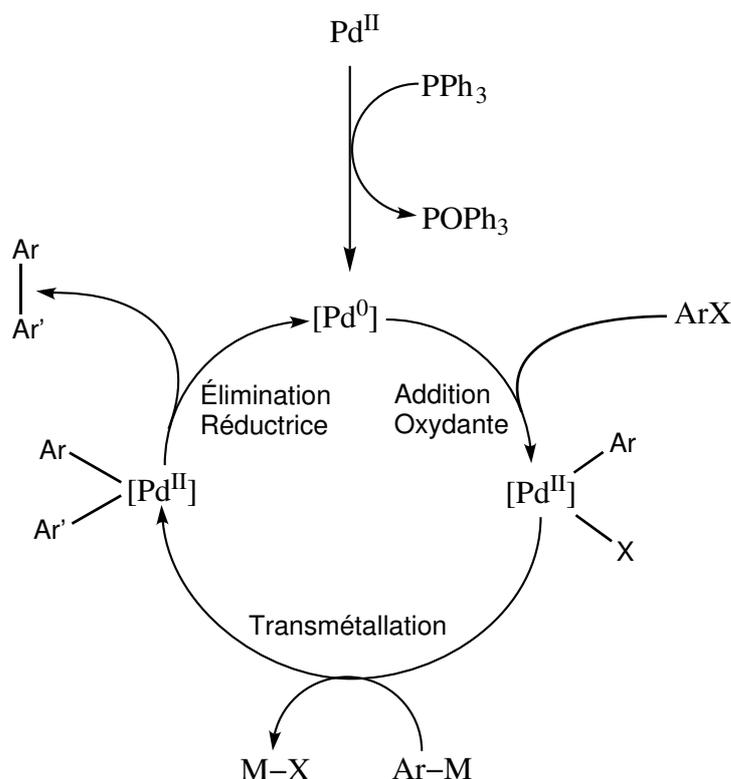


FIG. 2.10 – Boucle catalytique de Tolman<sup>17</sup> des couplages aryle-aryle catalysés par le palladium[0]

- formés par réduction de l'acétate de palladium[II] par un excès de triphénylphosphine, conduisant au Pd<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : cette méthode permet d'avoir un catalyseur performant à bon prix mais le catalyseur ne se conserve pas.
- formés par réduction d'un sel de palladium[II], par exemple Pd<sup>II</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> réduit par le butyllithium en un catalyseur très actif, Pd<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

On note une nette différence de vitesse entre ces catalyseurs : Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  $\gg$  Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> > Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Le premier étant très rapide mais peu stable thermiquement (décomposition en palladium métallique) alors que le dernier est moins actif car il nécessite la perte d'un ligand phosphine avant d'être actif mais il agit plus longtemps. La durée prévue de la réaction influencera donc sur le choix du catalyseur.

**Les organométalliques :** Initialement, les organolithiens et les magnésiens ont été étudiés pour ce type de réactions mais leur forte réactivité conduit à de nombreuses réactions parasites. Un deuxième groupe composé des organozinciques, des esters boroniques et des dérivés stannylés constitue les organométalliques les plus efficaces pour ce type de couplage. D'autres métaux sont également possibles : le zirconium, l'aluminium ou le cuivre

qui, dans certains cas, peuvent être très efficaces. Ces réactions de couplages au palladium sont nommées en fonction du métal : Negishi pour les organozinciques, Suzuki pour les esters boroniques et Stille pour les organostanniques.

La différence majeure entre ces réactions concerne surtout la stabilité de l'organométallique dans l'eau : les zinciques sont hydrolysés instantanément, les aromatiques stannylés sont d'autant plus stables que les chaînes substituant l'étain sont longues. Les esters boroniques sont stables dans l'eau et nécessitent même une base aqueuse (dans la plupart des cas) pour réagir.

**Les halogénures d'aryle :** On constate habituellement l'ordre de réactivité  $I \gg \text{OTf}^m > \text{Br} > \text{Cl}$ . Souvent, l'étape cinétiquement déterminante des couplages au palladium est l'addition oxydante de l'halogénure organique ou la transmétallation.

**Les solvants :** Beaucoup de solvants ont été testés avec succès pour ces réactions, en particulier le THF (propre, sec et bon marché), mais aussi le benzène ou le DMF (qui permet de monter à des températures supérieures).

En plus des couplage phénanthroline-thiophène nous avons besoin de réaliser des couplages entre deux 1,10-phénanthroline pour le cœur biphénantholine des ligand **X2** et **X2Me**

### 2.3.2 Homo-couplage réducteur d'aryles halogénés

Lorsque nous avons commencé ce travail, l'homocouplage de la 3-bromo-1,10-phénanthroline (**3**) n'était pas publié. Nous avons envisagé de réaliser un homo-couplage réducteur de ce composé.

L'homo-couplage d'aryles halogénés par des complexes de nickel[0] a été développé initialement par le groupe de Semmelhack<sup>19,20</sup> au début des années 1970 en utilisant le  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , un complexe stable mais très sensible à l'oxygène. La réaction se fait dans le DMF, à température modérée pour éviter la décomposition du complexe métallique (moins de 60°C).



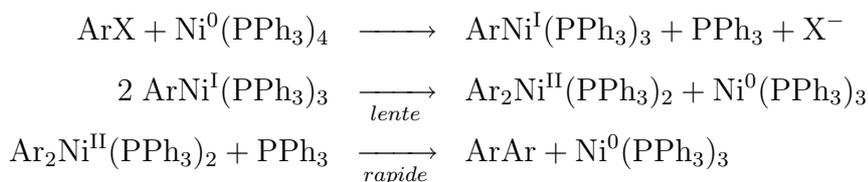
Kende et Coll<sup>21</sup> ont remplacé le  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  par du  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  obtenu par réduction *in-situ* du chlorure de nickel par la poudre de zinc en présence de triphénylphosphine. Par

---

<sup>m</sup>OTf =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$

la suite le groupe de Kumada<sup>22</sup> a rendu cette réaction catalytique en utilisant environ 10% de nickel, le réducteur final étant, ici aussi, la poudre de zinc.

L'application de ces méthodes aux cycles pyridiniques a été faite en 1984 par Tiecco et Coll<sup>23</sup> motivés par la préparation de la 2,2'-bipyridine et de ses dérivés. Cette méthode a été étendue à la plupart des cycles hétéro-aromatiques comme les thiophènes,<sup>24</sup> puis aux phénanthrolines.<sup>25,26</sup> L'espèce active est toujours un complexe du nickel[0], avec 4 ligands neutres (L). Plusieurs mécanismes ont été proposés pour cette réaction. Kochi et Tsou<sup>27</sup> ont proposé en 1979 un mécanisme radicalaire passant par des espèces Ni<sup>I</sup>, Ni<sup>II</sup> et Ni<sup>III</sup>. Pourtant l'hypothèse radicalaire dans un solvant polaire comme le DMF est peu probable et en 1991, un autre mécanisme –non radicalaire celui là– est proposé par l'équipe de Udea<sup>24</sup> :



### Bibliographie de la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (4)

La première synthèse de la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (4) n'a été rapportée qu'en 2002 par P. Thummel et coll.,<sup>28</sup> peu de temps après que j'ai moi même fait cette même synthèse. Le couplage passe naturellement par l'action de nickel[0] comme décrit ci-dessus. Thummel et coll. ont utilisé deux équivalents de nickel[0] : en effet un équivalent est directement complexé par les 1,10-phénanthrolines et ne peut sans doute pas réagir. Notons qu'ils ont extrait les ions métalliques complexés par la 1,10-phénanthroline par l'action de cyanure de potassium dans un mélange méthanol/eau à reflux comme décrit dans la figure 2.11.

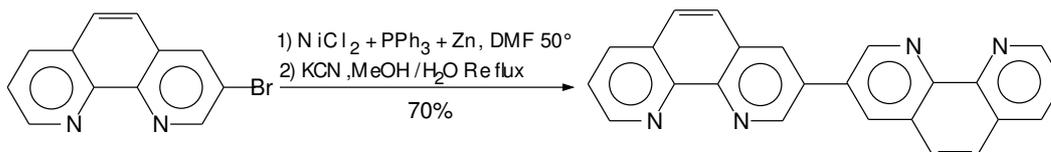


FIG. 2.11 – Synthèse de la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (4) par P. Thummel

## 2.4 Préparation des synthons bromés de la 1,10-phénanthroline

### 2.4.1 Monobromation de la 1,10-phénanthroline

Comme nous l'avons vu page 45, il existe plusieurs méthodes qui permettent de préparer la 3-bromo-1,10-phénanthroline (**3**), l'une rapide dans le nitrobenzène à 140°C, l'autre plus lente dans le chlorobenzène sans différence suffisamment notable dans les rendements indiqués pour choisir *a priori* l'une ou l'autre méthode. Nous avons donc reproduit les deux méthodes afin de choisir la mieux adaptée. Chaque synthèse a été effectuée deux fois. Les résultats sont résumés dans le tableau de la figure 2.12.

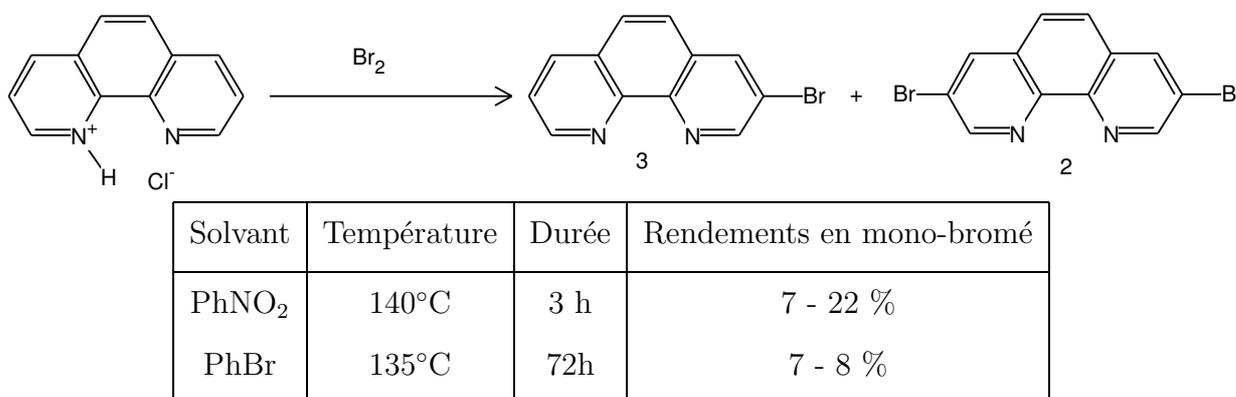


FIG. 2.12 – Bromation de la 1,10-phénanthroline

Après avoir essayé les deux synthèses deux fois sur de petites quantités (1-3 g), j'ai retenu la synthèse dans le nitrobenzène.<sup>7</sup> En effet, le rendement est meilleur mais surtout le temps de réaction est limité à la journée, ce qui évite de laisser tourner une réaction –avec des produits dangereux– pendant plusieurs nuits. La réaction a donc été reproduite sur une plus grande échelle (10 g). On obtient alors, après chromatographie sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0 – 5% MeOH) :

- 3-bromo-1,10-phénanthroline (**3**), recristallisée dans l'eau ( $\eta=22\%$ ),
- 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline (**2**) recristallisée dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane ( $\eta=10\%$ ),
- 1,10-phénanthroline (**1**) qui n'a pas réagi et qui peut être recyclée.

Cette méthode m'a permis de synthétiser la 3-bromo-1,10-phénanthroline (**3**). En revanche elle n'est vraiment pas idéale pour la préparation en grande quantité de 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline (**2**) du fait du mélange des produits et donc du grand vo-

lume de solvants qu'elle nécessite pour les chromatographies. Donc pour synthétiser la 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline (**2**) j'ai préféré la synthèse proposée par T. Yamamoto.

### 2.4.2 Dibromation de la 1,10-phénanthroline

La synthèse de la 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline (**2**) s'effectue conformément à la publication de T. Yamamoto,<sup>9</sup> dans le 1-chlorobutane, sous des conditions relativement douces ( $\theta=70^{\circ}\text{C}$ ) avec un bon rendement. Il est important d'assurer une bonne agitation du milieu car la réaction se passe en phase hétérogène et le produit forme une pâte qui a tendance à bloquer l'agitation. L'ordre d'ajout des réactifs est également important : il faut former l'adduit entre la 1,10-phénanthroline et le chlorure de soufre avant d'ajouter la pyridine puis le dibrome.

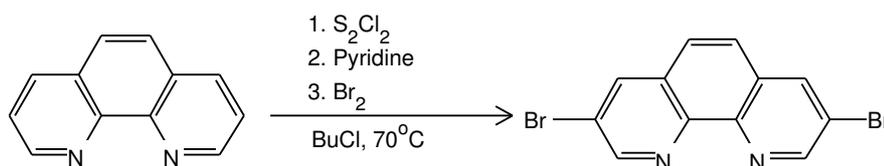


FIG. 2.13 – dibromation de la 1,10-phénanthroline

Après la chromatographie et la recristallisation, on obtient entre 35 et 45 % de rendement (sur 6 essais). La principale difficulté réside dans la séparation entre le produit dibromé (**2**) et les polybromés. Si on ne chauffe pas trop au cours de la synthèse, les composés polybromés ne se forment quasiment pas, rendant ainsi la séparation par chromatographie plus facile et plus rapide.

Cette méthode permet d'obtenir des quantités assez importantes de synthon (**2**) (5 g par synthèse), nous pouvons maintenant passer à la synthèse des ligands **F2Me** et **X2Me** qui nécessitent de coupler ces synthons entre eux et au 2,2'-bithiophène.

## 2.5 Synthèse des ligands linéaires contenant une phénanthroline

La synthèse du ligand linéaire **F2Me** se fait en deux étapes : d'abord par un couplage avec du bithiophène puis par une méthylation. Voyons maintenant ces deux étapes.

### 2.5.1 Synthèse du ligand **F2**, 3,8-bis(2,2'-bithyène-5-yl)-1,10-phénanthroline

La synthèse mise en œuvre est dérivée de la synthèse de Negishi, selon un protocole dérivé de J. Loren et J. Siegel.<sup>29</sup> La réaction est résumée dans la figure 2.14.

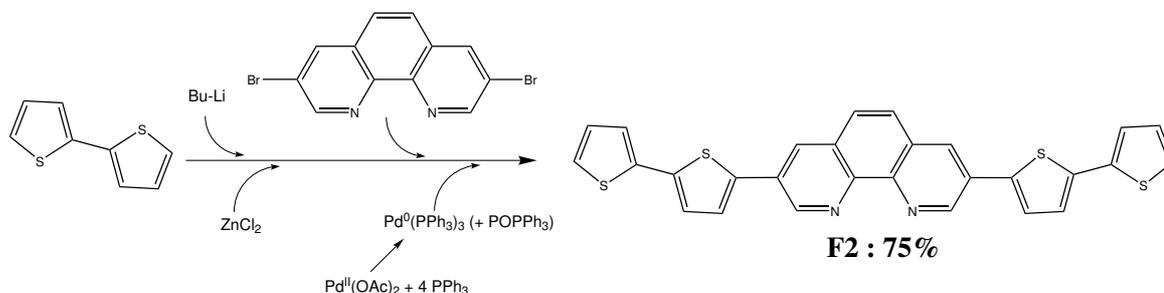


FIG. 2.14 – Couplage de Negishi *one-pot* entre la 1,10-phénanthroline et le 2,2'bithiophène

La formation du zincique se fait par action d'un équivalent de butyllithium sur le 2,2'-bithiophène qui va être déprotoné en position 5 avant de faire un échange entre le zinc et le lithium. Comme souvent avec les organométalliques facilement hydrolysables (magnésiens, lithiens, zinciques, ...), la réaction de couplage se fait immédiatement après leur préparation. On ajoute donc la 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline au zincique ainsi que 5% (molaire) de catalyseur au palladium avant de porter le milieu réactionnel au reflux du solvant, le THF. C'est une réaction *one-pot* qui présente l'avantage d'être rapide. Par contre on ne peut pas isoler les intermédiaires.

Quelques éléments de comparaison entre les méthodes de Stille, et de Negishi pour la synthèse de **F2** sont rassemblés dans le tableau 2.2 ci-après.

Réaction	Stille <sup>2</sup>	Negishi
Organométallique	t <sub>2</sub> – SnMe <sub>3</sub>	t <sub>2</sub> – ZnCl
Solvant	DMF	THF
Température	120°C	70°C
Catalyseur	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> à 8 %	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>n</sup> à 5 %
Nombre d'étapes	2	1
Rendement	74 %	75%

TAB. 2.2 – Synthèse de **F2**, comparaison des méthodes de Stille et de Negishi.

Cette nouvelle voie réactionnelle présente quatre avantages :

- Réaction *one-pot* : on passe du 2,2'-bithiophène au **F2** en une seule manipulation, sans traitements ni chromatographies intermédiaires.
- Toxicité moindre : Les sels de zinc (irritants) sont beaucoup moins toxiques que ceux d'étain, en particulier ceux de triméthylétain (cancérogènes).
- Conditions plus douces : on ne chauffe qu'à 70°C.
- Coût moindre : on a des rendements équivalents, plus rapidement, avec des réactifs moins onéreux.

Le seul avantage de la synthèse de Stille aurait été la possibilité de purifier l'intermédiaire stannylé. Malheureusement les intermédiaires triméthylstannylés nécessaires à la synthèse de **F2** sont beaucoup plus sensibles que les tributylstannylés habituellement utilisés et une purification par chromatographie sur silice de ces produits conduit à une hydrolyse partielle.

### 2.5.2 Synthèse de F2Me

#### 2,9-diméthyl-3,8-bis(2,2'-bithièn-5-yl)-1,10-phénanthroline

Cette synthèse s'effectue classiquement<sup>30</sup> par l'addition de méthyllithium sur le **F2** en suspension dans le THF (figure 2.15). On utilise plus de quatre équivalents de méthyllithium car deux sont consommés pour déprotomer les deux positions H<sub>a</sub> des 2,2'-bithiophènes, et deux autres pour réaliser l'addition nucléophile sur les imines. Le méthyllithium, extrêmement réactif, est délicat à doser et on rajoute toujours un léger excès. En procédant de la sorte on arrive à métyler les deux sites C<sub>2</sub> et C<sub>9</sub> en une seule étape.

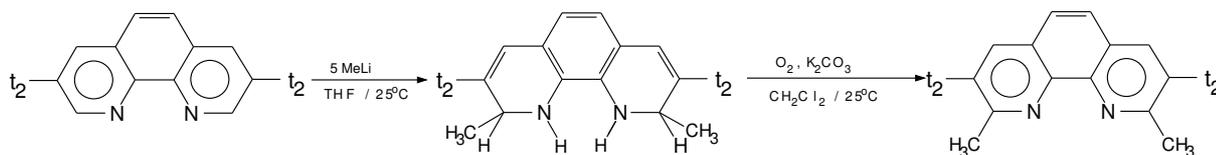


FIG. 2.15 – Méthylation de **F2** en deux étapes : A<sub>N</sub> de MeLi puis ré-oxydation par O<sub>2</sub>.

Par contre j'ai eu beaucoup de difficultés à réaromatiser la molécule avec MnO<sub>2</sub>, les rendements étant peu reproductibles et souvent très faibles. En fait le dioxyde de manganèse est suffisamment réactif pour oxyder les bithiophènes et induire la polymérisation par voie chimique de **F2Me** qui précipite sous forme de solide.

<sup>a</sup>Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> perd un ligand avant d'être actif, il se transforme donc en Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

J'ai donc oxydé l'amine cyclique intermédiaire par bullage avec l'oxygène de l'air en présence d'une base : le carbonate de potassium. Le carbonate de potassium servant à aider à la déprotonation de l'amine. Cette réaction, très lente (48 heures), est suivie par chromatographie sur couche mince. Le produit diméthylé **F2Me** est finalement isolé par une rapide chromatographie sur alumine, sous la forme d'un solide orange soluble dans les solvants chlorés ( $\eta = 40\%$ ).

## 2.6 Tentatives de synthèse des ligands linéaires contenant deux phénanthrolines

L'autre molécule cible, **X2Me** est constituée par un noyau contenant deux 1,10-phénanthroline directement liées (en  $C_3$  et  $C_{3'}$ ) et greffées de part et d'autre (en  $C_8$  et  $C_{8'}$ ) par deux 2,2'-bithiophènes. Nous avons précédemment distingué deux approches :

- Soit une approche linéaire consistant à coupler deux 1,10-phénanthrolines puis à greffer les 2,2'-bithiophènes en position 8,8'.
- Soit une approche convergente qui consiste à substituer la 1,10-phénanthroline par un seul 2,2'-bithiophène en  $C_3$  puis réaliser l'homo-couplage réducteur de cette entité.

L'insertion des méthyles se fait –ici encore– à la fin, par l'action du méthyllithium puis réoxydation.

### 2.6.1 Approche linéaire

Cette approche consiste à obtenir le cœur bi-1,10-phénanthroline avant de greffer les 2,2'-bithiophènes. On peut soit former de la bi-1,10-phénanthroline puis bromer les bonnes positions, soit essayer de former directement la 8,8'-dibromo-3,3'-bis-1,10-phénanthroline, puis fixer les 2,2'-bithiophènes et les méthyles.

#### Synthèse de la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (4)

Cette synthèse a été réalisée à Strasbourg avant la parution de la synthèse de Thummel et coll.<sup>28</sup> Parallèlement à Thummel, nous avons choisi la même méthode de couplage au nickel[0]. La seule différence concerne la nature du complexant utilisé pour extraire le nickel. Nous avons employé de l'ammoniaque concentrée à température ambiante et non du cyanure de potassium à reflux dans un mélange eau-méthanol. Les rendements obtenus sont comparables.

Cette synthèse se fait donc par un couplage au nickel[0] entre deux 3-bromo-1,10-phénanthrolines (**3**) (voir page 53). Après plusieurs essais avec le complexe  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  qui donnent des rendements faibles, autour de 10%, il s'est avéré que le complexe  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  formé *in situ* donnait de bons rendements (figure 2.16) :

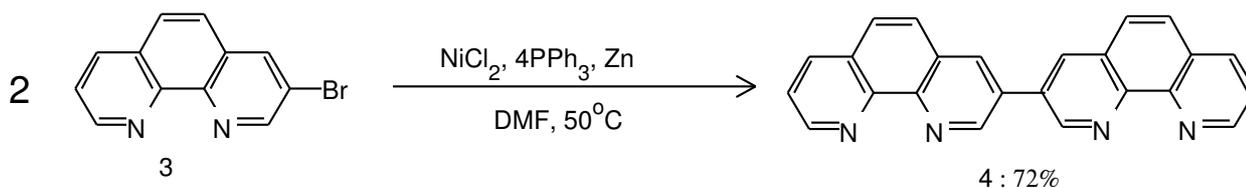


FIG. 2.16 – Synthèse du cœur 3,3'-bi-1,10-phénanthroline

Le brut réactionnel est traité à l'ammoniaque concentrée pour extraire les ions nickel[II] qui sont complexés par la 1,10-phénanthroline. Le produit se manipule un peu comme un polymère puisqu'il est très insoluble dans la plupart des solvants à l'exception des solvants chlorés où il est faiblement soluble. La purification se fait par extraction avec du dichlorométhane au Soxhlet avant de précipiter la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (**4**) dans un non-solvant comme l'hexane (rendement  $\eta = 75\%$ ).

### Synthèse de la 2,2',9',9'-tétraméthyl-3,3'-bi-1,10-phénanthroline (**4'**)

La réaction se fait avec un léger excès de méthyllithium (5 équivalents alors qu'il y a 4 sites attaquables) car le titre des solutions de composés aussi réactifs que le méthyllithium est toujours imprécis, même après un dosage.<sup>31,32</sup>

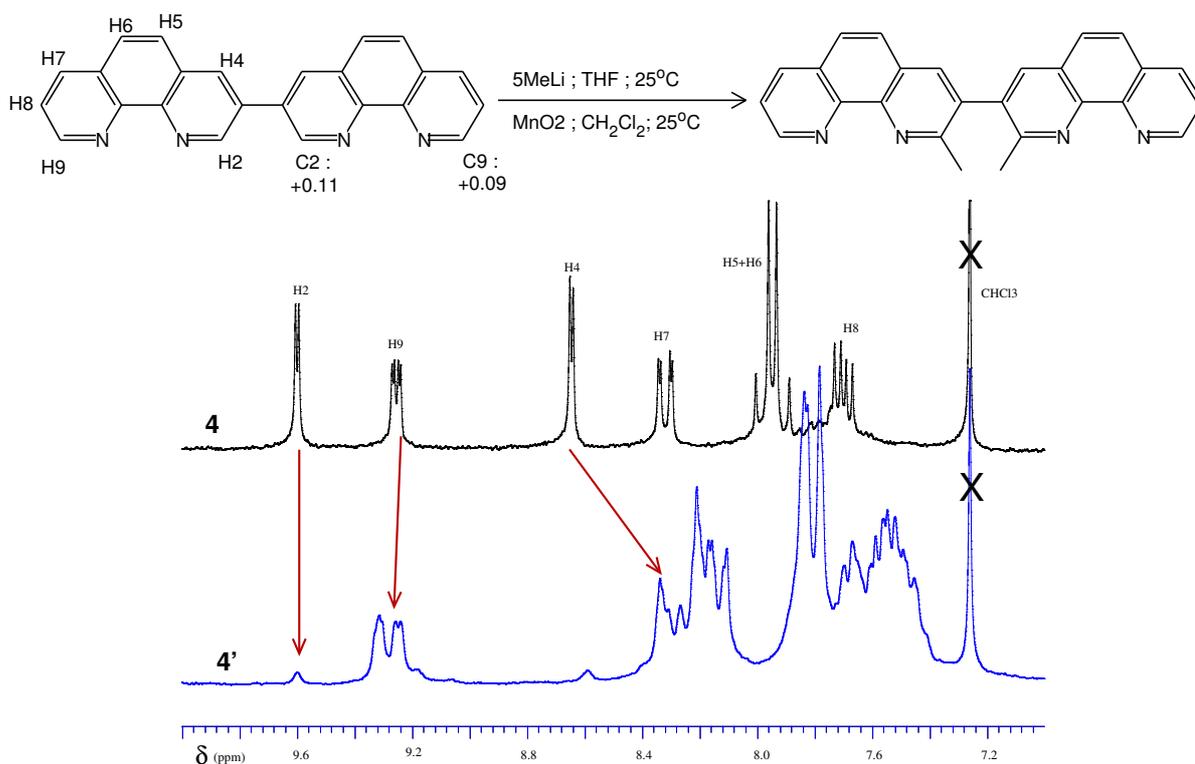


FIG. 2.17 – Méthylation de la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline

On observe sur le spectre RMN du brut, figure 2.17 (après évaporation et redissolution dans du chloroforme-*d*) que la méthylation s'est effectuée préférentiellement sur la position C<sub>2</sub> plutôt que sur la position C<sub>9</sub> : le signal relatif à H<sub>2</sub> disparaît ainsi que le couplage au niveau de H<sub>4</sub>.

La réaction n'a pas pu aller à son terme car l'attaque du méthyllithium sur une molécule chargée deux ou trois fois positivement n'est pas favorisée. Par la suite, il n'a pas été possible de purifier le brut et je n'ai donc pas poursuivi dans cette voie.

### Tentatives de synthèse du 8,8'-dibromo-3,3'-bi-1,10-phénanthroline (5)

Nous avons tenté de synthétiser la 8,8'-dibromo-3,3'-bi-1,10-phénanthroline (5) selon deux approches, à savoir soit la fonctionnalisation de la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (4) par le dibrome soit l'oligomérisation de la 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline (2).

### Fonctionnalisation la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (4) par le dibrome.

Cette réaction a été testée dans le chloroforme, le seul solvant où la molécule est (légèrement) soluble, à reflux (figure 2.18).

Aucune réaction ne se produit et la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (**4**) initiale est récupérée quantitativement. Si on tente d'activer les cycles par du chlorure de soufre, on n'observe pas plus de réactions. Pourtant Yamamoto et coll.<sup>9</sup> ont noté que la réaction de dibromation sélective de la 1,10-phénanthroline était possible dans le chloroforme.

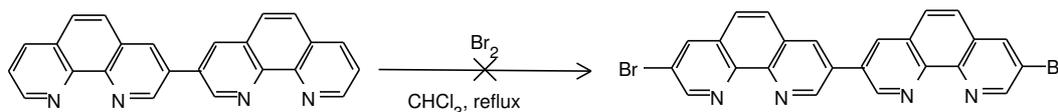


FIG. 2.18 – Bromation de la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline

Le point d'ébullition du chloroforme est sans doute trop bas. Peut-être aurait-il fallu essayer cette réaction en tube scellé, sans solvant et à haute température. Néanmoins ce type de réaction est relativement dangereux et une autre méthode de synthèse nous apparaît plus simple : l'oligomérisation de la 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline.

**Oligomérisation de la 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline (2)** . Cette réaction consiste à se placer dans les conditions de polymérisation<sup>26</sup> en diminuant la quantité de réducteur afin de favoriser l'oligomérisation (figure 2.19).

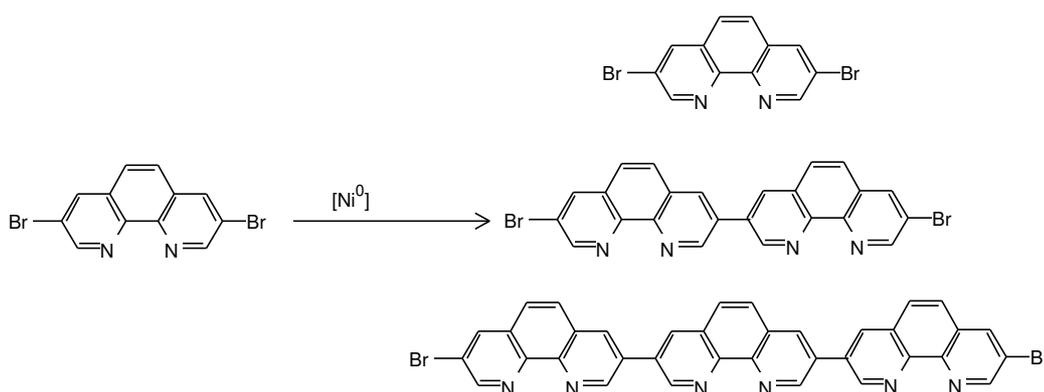


FIG. 2.19 – Oligomérisation de la 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline

La synthèse est identique à celle de 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (**4**) mais le produit attendu est encore plus insoluble (très faiblement soluble dans le chloroforme). On notera

que l'on ajoute un équivalent de chlorure de nickel[II] en plus pour éviter que le complexe de nickel[0] ne soit complexé par les phénanthrolines avant de réagir.

Les rendements bruts sont faibles (7 à 13 %) soit environ 20 mg par synthèse (tableau 2.3). Pour préparer une quantité relativement importante de ce produit, il aurait fallu faire de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) préparative ce qui n'a malheureusement pas été possible. Ce produit a donc uniquement été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$ .

Réactif bromé	Réducteur	Stoech. <sup>o</sup>	Traitement	Produit n <sup>o</sup>	Rendement
BrPhen ( <b>2</b> )	Ni(COD) <sub>2</sub>	2/1	EDTA	<b>4</b>	10%
Br <sub>2</sub> Phen ( <b>3</b> )	Ni(COD) <sub>2</sub>	2/1	EDTA	<b>5</b>	0%
BrPhen ( <b>2</b> )	Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1/1	NH <sub>3</sub>	<b>4</b>	72%
Br <sub>2</sub> Phen ( <b>3</b> )	Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2/1	EDTA	<b>5</b>	0%
Br <sub>2</sub> Phen ( <b>3</b> )	Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1/1	NH <sub>3</sub>	<b>5</b>	0%
Br <sub>2</sub> Phen ( <b>3</b> )	Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + NiCl <sub>2</sub>	2/1	EDTA	<b>5</b>	7-13%

TAB. 2.3 – Récapitulatif des différentes conditions essayées pour le couplage au nickel[0] pour former la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (**4**) et la 8,8'-dibromo-3,3'-bi-1,10-phénanthroline (**5**).

Vu la solubilité ( $c \approx 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et la faiblesse des rendements, il ne nous a pas semblé judicieux de continuer dans cette voie : il apparaît clairement que le noyau 3,3'-bi-1,10-phénanthroline rend la molécule fortement insoluble et donc qu'il faut essayer de former la liaison phénanthroline–phénanthroline le plus tard possible dans la synthèse d'où les tentatives de synthèse par une approche convergente.

## 2.6.2 Approche convergente

L'approche convergente utilise la symétrie de **X2** pour former cette molécule au cours d'une dernière étape (couplage au nickel). La première étape (figure 2.20) nécessite de faire un monocouplage de Negishi sur la 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline (**2**) avec un seul 2,2'-bithiophène.

<sup>o</sup>La stoechiométrie correspond au ratio entre la quantité d'aromatique bromé et de réducteur.

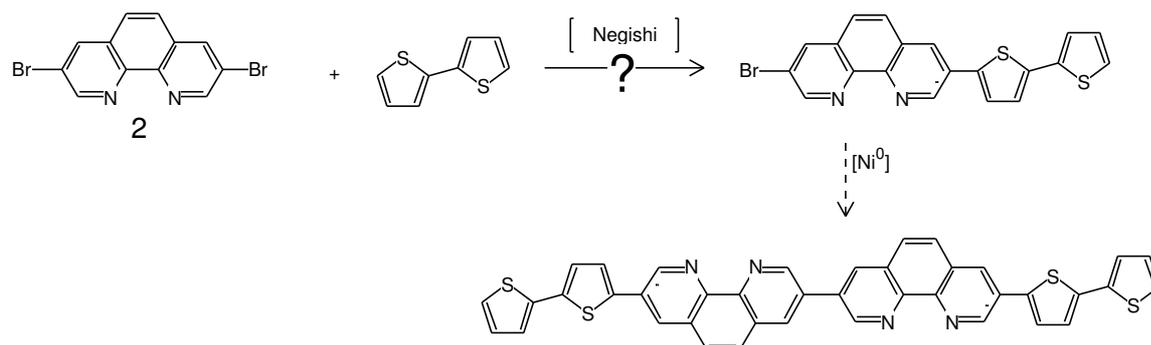


FIG. 2.20 – Approche convergente du ligand à deux 1,10-phénanthrolines

La synthèse a été effectuée avec un équivalent de 2,2'-bithiophène pour un équivalent de 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline **2** dans les conditions du paragraphe 2.5.1 (page 57). Après 15h de réaction on obtient un solide jaune-vert insoluble dans tous les solvants, même les solvants chlorés à chaud. Il a donc été impossible d'analyser le brut de réaction par RMN. Les essais d'extraction au soxlet avec le dichlorométhane puis le chloroforme n'ont pas conduit à la séparation du composé attendu. Il n'a donc pas été possible de continuer la voie de synthèse convergente.

## 2.7 Étude orbitale des produits synthétisés

Afin de mieux comprendre les phénomènes de coopérativité électrochimique entre matrice polymère et métaux de transition que nous allons mettre en évidence dans les chapitres suivants, il est important de comprendre les propriétés physico-chimiques des ligands synthétisés : **F2**, **F2Me** et le 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (**4**). Nous nous intéresserons particulièrement à la délocalisation dans ces systèmes  $\pi$  et aux angles entre les cycles aromatiques car ils diminuent la conjugaison.

### 2.7.1 Modélisation de **F2** et **F2Me**

Les méthyles sont introduits en position C<sub>2</sub> et C<sub>9</sub> dans le but de stabiliser les complexes métalliques tétracoordinés en assurant un encastrement plus important autour du métal. Pourtant l'insertion de ces groupements a bien d'autres effets puisque le ligand **F2** est quasiment insoluble ( $c \approx 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) alors que **F2Me** est bien soluble ( $c > 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>). De même les spectres UV-Vis et de fluorescence sont très différents. L'augmentation du nombre de degrés de liberté entre le proton et le méthyle peut difficilement justifier cette différence de solubilité observée.

### Influence des méthyles sur l'angle entre la phénanthroline et le thiophène

Pensant que ces différences sont liées à la conformation qu'adopte la molécule, j'ai modélisé l'énergie de la molécule en fonction de l'angle entre la 1,10-phénanthroline et le thiophène. Cette analyse conformationnelle doit être faite avec et sans méthyle, ce qui peut représenter des temps de calcul assez impressionnants. Il a donc fallu travailler sur une molécule plus petite afin de pouvoir utiliser un calcul *ab-initio* qui donne de meilleurs résultats que les méthodes semi-empiriques souvent employées. Le système modélisé est donc composé d'une 1,10-phénanthroline fonctionnalisée en C<sub>3</sub> par un thiophène. J'ai étudié les effets du méthyle substitué en C<sub>2</sub> sur l'énergie potentielle au cours de la rotation du thiophène par rapport au plan de la 1,10-phénanthroline.

Techniquement cela consiste à imposer un angle dièdre donné aux atomes C<sub>2</sub> – C<sub>3</sub> – C<sub>t</sub> – S puis à effectuer une minimisation de la structure sous contrainte pour obtenir l'énergie. Il suffit alors de tracer cette énergie en fonction de l'angle entre les 2 cycles (figure 2.21). Les détails des calculs quantiques sont donnés en annexe, page 171. La méthode *ab-initio* que j'ai choisi d'utiliser est un calcul Hartree-Fock sur une base d'orbitales 3-21G\*.<sup>33</sup> Cette même méthode a été employée en 2002 par Huang et coll. pour déterminer la barrière énergétique de rotation de dérivés de thiophène-phénylène.<sup>34</sup>

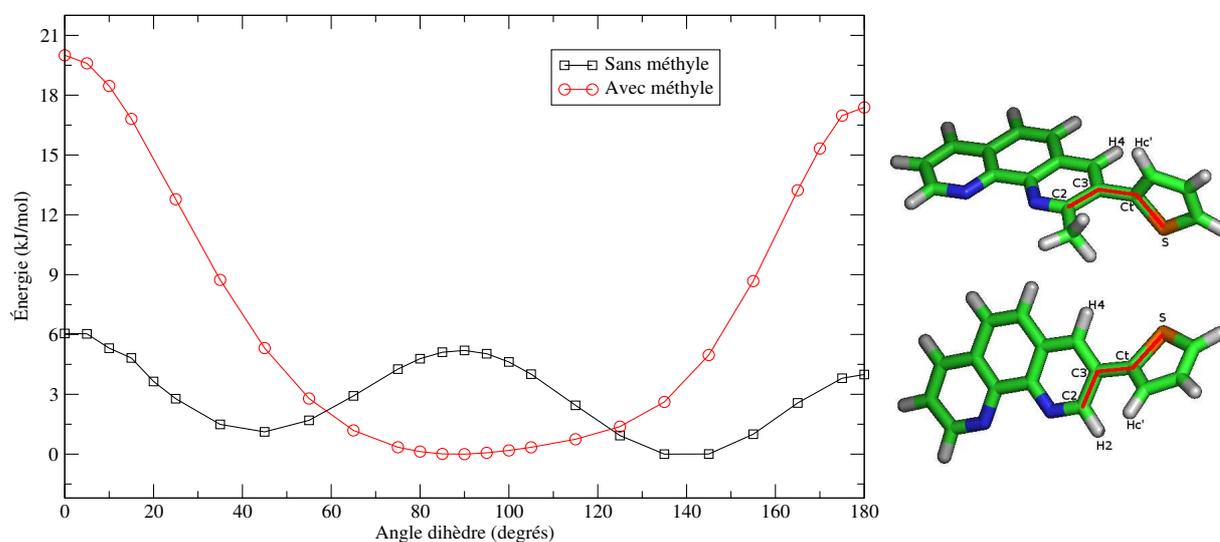


FIG. 2.21 – Influence de l'insertion d'un méthyle en C<sub>2</sub> sur la rotation entre la 1,10-phénanthroline et le thiophène.

On observe sur la courbe relative au composé non méthylé (□) qu'il existe 2 minima locaux d'énergie correspondant à des angles dièdres de 40° et 140° et 3 maxima locaux à 0°, 90° et 180°. Le maximum à 90° correspond à l'absence de conjugaison électronique entre les systèmes  $\pi$  de la 1,10-phénanthroline et du thiophène, les maxima à 0° et 180° sont dus

à une gêne stérique entre les hydrogènes H<sub>2</sub> et H<sub>4</sub> de la 1,10-phénanthroline et l'hydrogène Hc' du thiophène. La gêne est moindre quand le soufre et l'azote sont en position *trans* (180°). Les minima à 40° et 140° sont donc le compromis entre la répulsion stérique et la conjugaison électronique. La géométrie la plus stable est donc celle avec un angle de 140°, mais la différence d'énergie reste faible et les interconversions de configuration possibles à température ambiante.<sup>P</sup>

La courbe relative au composé méthylé (○) ne présente que 2 maxima : pour 0° et 180° et un seul minimum vers 90°. Ceci indique une très forte répulsion stérique due en particulier aux méthyles qui empêche les cycles de se mettre de manière co-planaire et force une structure avec le thiophène perpendiculaire à la 1,10-phénanthroline. La barrière de rotation de plus de 20 kJ/mol bloque sans doute la conformation et empêche la libre rotation.

### Transposition aux molécules **F2** et **F2Me**

La faible solubilité de **F2** est attribuée au phénomène de  $\pi$ -stacking<sup>35</sup> c'est à dire à l'empilement des molécules aromatiques donnant des agrégats. Ceci est possible grâce à la forte planéité des molécules, permettant l'approche des molécules les unes des autres jusqu'au recouvrement intermoléculaire des systèmes  $\pi$ . Une fois cet empilement fait, les molécules de solvant sont incapables de séparer les diverses molécules et donc incapable de solubiliser le produit. *A contrario*, le  $\pi$ -stacking est impossible dans le cas des molécules méthylées **F2Me** car la molécule n'est pas plane et les cycles aromatiques ne peuvent s'approcher de trop près, laissant toujours des interstices pour le solvant. L'empilement des molécules menant à la formation d'agrégats n'est donc pas favorisé.

De plus, l'insertion des méthyles entraîne une torsion importante du système  $\pi$  ce qui diminue fortement la conjugaison entre la 1,10-phénanthroline et les thiophènes, limitant probablement la délocalisation électronique et la conductivité électrique. Cette variation de conjugaison a un effet très important sur les spectres électroniques, qui sont eux des observables.

### 2.7.2 Comparaison aux faits expérimentaux

On trouve rassemblées dans le tableau 2.4 des données expérimentales et des données extraites de calculs pour les molécules **F2** et **F2Me**. En particulier on peut comparer les énergies de bande interdite (*gaps*  $E_g$ ) calculées à partir du spectre UV-Vis et les *gaps*

---

<sup>P</sup>L'énergie d'agitation thermique est de 2.5 kJ/mol à 25°C.

calculés par modélisation. Le *gap* électrochimique n'est pas aisément accessible pour ces molécules car elles ne présentent pas de vagues réversibles, ni en oxydation, ni en réduction.

La modélisation a été faite par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT<sup>36</sup>) avec une base 6-31G<sup>\*37</sup> et une fonction de corrélation B3LYP.<sup>38</sup> Cette méthode, plus lourde, est nécessaire pour prendre en compte la corrélation électronique et pour avoir une description acceptable du *gap* HOMO-LUMO. Malgré tout, on constate que la descriptions des niveaux électroniques reste très difficile, même avec des méthodes modernes.<sup>9</sup>

Propriété physico-chimique	<b>F2</b>	<b>F2Me</b>
Maximum d'absorbance	441 nm	372 nm
<i>Gap</i> optique calculé d'après l'absorbance	2.48 eV	2.86 eV
Écart HOMO-LUMO calculé par B3LYP/6-31G*	3.22 eV	3.40 eV
Angle entre phénanthroline-thiophène	23°	40°

TAB. 2.4 – Influence de la méthylation de **F2** : comparaison à l'expérience.

Le fait de passer du thiophène au bithiophène va augmenter la conjugaison et contrebalancer en partie la répulsion stérique : **F2** est donc beaucoup plus conjugué que le 3-(thien-2-yle)-1,10-phénanthroline étudié précédemment. **F2Me** est aussi plus conjugué que le 2-méthyl-3-(thien-2-yle)-1,10-phénanthroline.

Même si la cassure de la conjugaison par des méthyles est moins importante avec des bithiophènes, l'insertion de CH<sub>3</sub> a un effet notable sur le spectre électronique : on voit dans la figure 2.22 (page 68) que les spectres sont décalés de 70 nm vers le bleu. L'insertion des méthyles a donc un effet ipsochrome.

---

<sup>9</sup>On sait aujourd'hui calculer les spectres électroniques *ab initio* avec une bonne précision, mais uniquement avec la DFT dépendante du temps.<sup>39</sup> Les temps de calculs par contre sont beaucoup plus longs.

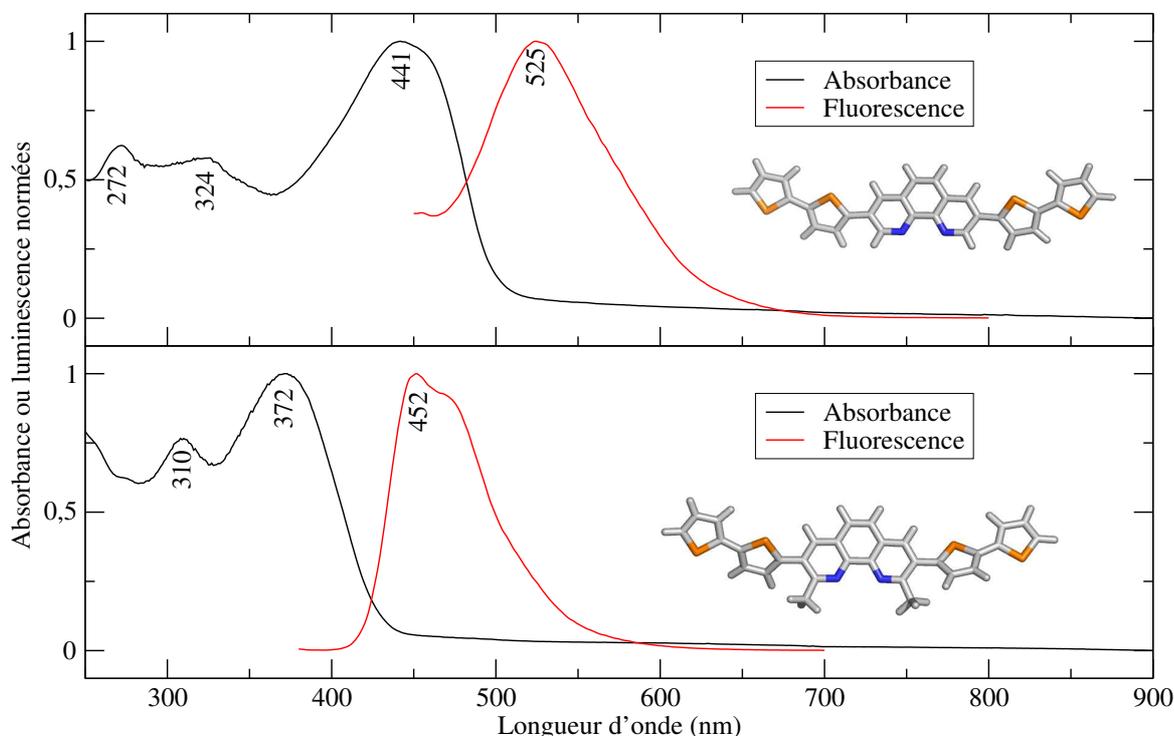


FIG. 2.22 – Comparaison des spectres d'absorbance et de fluorescence (normés) de **F2** et de **F2Me**

On est donc amené à faire un choix entre des molécules fortement conjuguées mais insolubles (donc difficilement utilisables et caractérisables) et des molécules plus solubles mais moins conjuguées risquant de conduire à des polymères faiblement conducteurs. Ces résultats sont tout a fait conformes à ceux obtenus par Huang et coll.<sup>34</sup> sur les phénylène-thiophènes substitués par des chaînes alkyles ou alkoxy. Si on extrapole leurs résultats, la substitution en position C<sub>2</sub> ou C<sub>4</sub> des phénanthrolines par des groupes alkoxyles devrait diminuer encore l'angle entre les cycles (interaction intramoléculaire entre le soufre du thiophène et l'oxygène), rendant la molécule encore plus conjuguée, avec une bande d'absorption décalée vers le rouge. Comme nous nous intéressons essentiellement aux propriétés électroniques des complexes de métaux de transition, nous avons préféré travailler avec **F2Me** car les méthyles permettent l'encastrement du métal et stabilisent les complexes à faible coordinance (4 et 5). De plus les métallopolymères faiblement conducteurs comme ceux substitués en « méta » présentent souvent des propriétés de coopérativité

plus marquées entre métal et matrice que les métallopolymères plus conducteurs qui sont substitués en « ortho ».<sup>40</sup>

### 2.7.3 Modélisation de la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (4)

La modélisation de la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (4), faite par une méthode RHF avec une base 6-31G\*, montre que la conformation la plus stable est *trans* avec un angle de 44° entre les plans des deux 1,10-phénanthrolines. La figure 2.23 représente la molécule 4 dans sa conformation la plus stable, les densités de charge de quelques atomes ont été reportées.

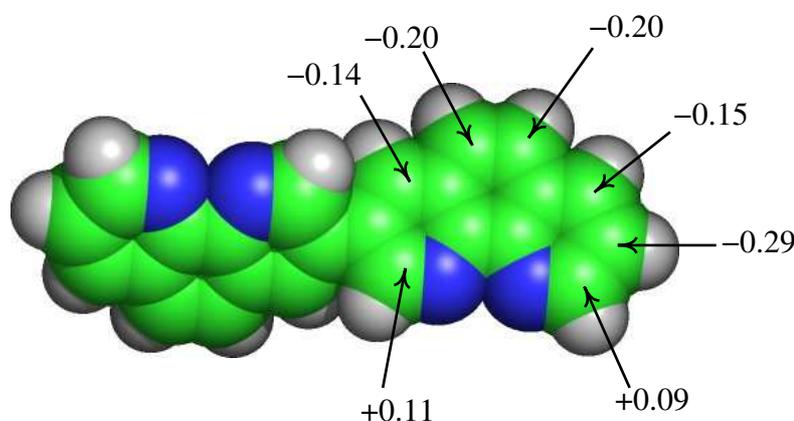


FIG. 2.23 – Modélisation de la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline

La charge négative la plus importante se trouve sur le carbone C<sub>8</sub> et les charges positives sont sur les carbones C<sub>2</sub> et C<sub>9</sub>, comme c'était le cas pour la 1,10-phénanthroline (page 47). Il est intéressant de noter que la densité de charge positive est plus importante sur carbone C<sub>2</sub> (+0.11) que sur le carbone C<sub>9</sub> (+0.09), résultat tout a fait en accord avec l'expérience puisque lors de la tentative de méthylation, nous avons observé une attaque privilégiée sur le site C<sub>2</sub>.

## 2.8 Conclusion

Nous avons analysé dans ce chapitre les diverses voies de fonctionnalisation de la 1,10-phénanthroline ce qui nous a permis d'améliorer la synthèse du ligand **F2Me**, en particulier en passant par une voie innovante utilisant le couplage de Negishi qui évite les intermédiaires toxiques et se trouve être plus rapide. Par contre la synthèse de **X2Me**, le ligand à deux phénanthrolines, n'a pas été possible du fait de l'insolubilité de certains

intermédiaires. Nous avons, ici aussi, établi une nouvelle voie de synthèse, pour certains intermédiaires, plus rapide et moins toxique que la seule méthode déjà décrite.

Quelques modélisations quantiques ont également été reportées, sur la 1,10-phénanthroline (**1**) ainsi que sur son dimère en 3,3' (la molécule **4**) pour expliquer leur réactivité. Une modélisation plus poussée a été faite sur **F2** et **F2Me** pour visualiser leur géométrie et expliquer pourquoi la méthylation augmentait la solubilité de plusieurs ordres de grandeurs : la rigidité du système phénanthroline-thiophène est en grande partie responsable mais l'insertion des méthyles en  $\alpha$  de la jonction intercycle va forcer une géométrie *twistée*, empêchant le  $\pi$  – *stacking* et rompant en partie la conjugaison électronique.

Nous disposons donc de deux ligands (**F2Me**, **P6**) polymérisables, d'un ligand bichélate (**4**) et de deux macrocycles (**m30**, **T34**). Dans le troisième chapitre, nous allons voir en détails l'étude des complexes formés à partir de ces ligands autour de métaux de transition : le cuivre, le cobalt et le zinc. Puisqu'il n'a pas été possible de synthétiser de ligand électropolymérisable bimétallique, nous essayerons tout de même de voir si il y a communication électronique entre deux centres métalliques proches par l'étude de complexes à base de la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (**4**).

# Références bibliographiques

- [1] G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, M. Lapkowski, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, "Electroactive films of polypyrroles containing complexing cavities preformed by entwining ligands on metallic centers", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 15, p. 5986–5994, (1992).
- [2] J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, G. Bidan, B. Divisia-Blohorn et P.-L. Vidal, "Conjugated polyrotaxanes : improvement of the polymer properties by using sterically hindered coordinating units", *New J. Chem.*, vol. 26, no. 10, p. 1287–1290, (2002).
- [3] L. W. Chang et R. S. Dyer, "A time-course study of trimethyltin induced neuropathology in rats", *Neurobehavioral Toxicology and Teratology*, vol. 5, no. 4, p. 443–59, (1983).
- [4] E. ichi Negishi, A. de Meijere et Coll., *Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis*. John Wiley and Sons, (2002).
- [5] C. Dietrich-Buchecker, M. C. Jiménez et J.-P. Sauvage, "Selective and efficient synthesis of di-, tri- and tetrasubstituted 1,10-phenanthrolines", *Tetrahedron Lett.*, vol. 40, no. 17, p. 3395–3396, (1999).
- [6] G. Bidan, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, B. Leroy, P. L. Vidal, J. M. Kern et J. P. Sauvage, "New oligothienyl-phenanthroline ligands : precursors for polymers consisting of conjugated links entwined around transition metal", *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, vol. 95, no. 6, p. 1254–1257, (1998).
- [7] D. Tzalis, Y. Tor, S. Failla et J. S. Siegel, "Simple one-step synthesis of 3-bromo- and 3,8-dibromo-1,10-phenanthroline : fundamental building blocks in the design of metal chelates", *Tetrahedron Lett.*, vol. 36, no. 20, p. 3489–3490, (1995).
- [8] P. J. Connors, D. Tzalis, A. L. Dunnick et Y. Tor, "Coordination Compounds as Building Blocks : Single-Step Synthesis of Heteronuclear Multimetallic Complexes Containing Ru<sup>II</sup> and OS<sup>II</sup>", *Inorg. Chem.*, vol. 37, no. 5, p. 1121–1123, (1998).
- [9] Y. Saitoh, T.-A. Koizumi, K. Osakada et T. Yamamoto, "Preparation of symmetric dibromides of 1,10-phenanthroline", *Can. J. Chem.*, vol. 75, no. 10, p. 1336–1339, (1997).
- [10] E. E. Garcia et C. V. Greco, "Facile bromination of pyridine-type heterocycle at the  $\beta$ -position", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 82, no. 16, p. 4431–4431, (1960).
- [11] J.-C. Chambron et J.-P. Sauvage, "Synthèse de composés macrocycliques comportant deux fragments coordinants séparés et différents, de type bipyridyl-2,2' et diphenyl-2,9 phénanthroline-1,10.", *Tetrahedron*, vol. 43, no. 5, p. 895–904, (1987).

- [12] C. Janssen, E. Seidl et M. Colvin, "Object-Oriented Implementation of Parallel Ab Initio Programs", in *ACS Symposium Series, Parallel Computing in Computational Chemistry*, vol. 592, (1995).
- [13] A. E. Reed, R. B. Weinstock et F. Weinhold, "Natural population analysis", *J. Chem. Phys.*, vol. 83, no. 2, p. 735–746, (1985).
- [14] R. S. Mulliken, "Mulliken Population Analysis", *J. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 10, p. 1833–1840, (1955).
- [15] P. O. Lowdin, "Lowdin Population Analysis", *Phys. Rev.*, vol. 97, no. 6, p. 1474–1520, (1955).
- [16] A. J. Pallenberg, K. S. Koenig et D. M. Barnhart, "Synthesis and Characterization of Some Copper(I) Phenanthroline Complexes", *Inorg. Chem.*, vol. 34, no. 11, p. 2833–2840, (1995).
- [17] C. A. Tolman, "The 16 and 18 electron rule in organometallic chemistry and homogeneous catalysis", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 1, no. 3, p. 337–353, (1972).
- [18] L. Trouillet, *Nouveaux ligands polymères solubles et conjugués : Synthèse et caractérisations des ligands libres et des complexes de Ru[II] et Os[II] correspondants*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier : Grenoble 1, (2000).
- [19] M. F. Semmelhack, P. M. Helquist et L. D. Jones, "Synthesis with zerovalent nickel. Coupling of aryl halides with bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0)", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 93, no. 22, p. 5908–5910, (1971).
- [20] M. F. Semmelhack et L. S. Ryono, "Nickel-promoted synthesis of cyclic biphenyls. Total synthesis of alnusone dimethyl ether", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 97, no. 13, p. 3873–3875, (1975).
- [21] A. S. Kende, L. S. Liebeskind et D. M. Braitsch, "In situ generation of a solvated zerovalent nickel reagent. Biaryl formation", *Tetrahedron Lett.*, vol. 16, no. 39, p. 3375–3378, (1975).
- [22] M. Zembayashi, K. Tamao, J. I. Yoshida et M. Kumada, "Nickel-phosphine complex-catalyzed homo coupling of aryl halides in the presence of zinc powder", *Tetrahedron Lett.*, vol. 18, no. 47, p. 4089–4091, (1977).
- [23] M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, D. Chianelli et M. Montanucci, "A convenient synthesis of bipyridines by nickel phosphine complex-mediated homocoupling of halopyridines", *Synthesis*, vol. 1984, no. 9, p. 736–738, (1984).
- [24] M. Ueda, Y. Miyaji, T. Ito, Y. Oba et T. Sone, "Synthesis of poly(3-phenyl-2,5-thiophene) by nickel-catalyzed coupling polymerization of 3-phenyl-2,5-dichlorothiophene", *Macromol.*, vol. 24, no. 10, p. 2694–2697, (1991).
- [25] Y.-Z. Hu, Q. Xiang et R. P. Thummel, "Bi-1,10-phenanthrolines and Their Mononuclear Ru(II) Complexes", *Inorg. Chem.*, vol. 41, no. 13, p. 3423–3428, (2002).
- [26] T. Miyamae, N. Ueno, S. Hasegawa, Y. Saito, T. Yamamoto et K. Seki, "Electronic structure of poly(1,10-phenanthroline-3,8-diyl) and its K-doped state studied by photoelectron spectroscopy", *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 5, p. 2552–2557, (1999).

- [27] T. T. Tsou et J. K. Kochi, "Mechanism of biaryl synthesis with nickel complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 101, no. 25, p. 7547–7560, (1979).
- [28] Y.-Z. Hu, Q. Xiang et R. P. Thummel, "Bi-1,10-phenanthrolines and Their Mononuclear Ru(II) Complexes", *Inorg. Chem.*, vol. 41, no. 13, p. 3423–3428, (2002).
- [29] J. C. Loren et J. S. Siegel, "Synthesis and fluorescence properties of manisyl-substituted terpyridines, bipyridines and phenanthrolines", *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 40, no. 4, p. 754–757, (2001).
- [30] C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot et J.-P. Sauvage, "Direct synthesis of disubstituted aromatic polyimine chelates", *Tetrahedron Lett.*, vol. 23, no. 50, p. 5291–5294, (1982).
- [31] H. Gilman, E. A. Zoellner et W. M. Selby, "Improved procedure for the preparation of organolithium compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 5, p. 1957–1962, (1932).
- [32] E. Juaristi, A. Martinez-Richa, A. Garcia-Rivera et J. S. Cruz-Sanchez, "Use of 4-biphenylmethanol, 4-biphenylacetic acid and 4-biphenylcarboxylic acid/triphenylmethane as indicators in the titration of lithium alkyls. Study of the dianion of 4-biphenylmethanol", *J. Org. Chem.*, vol. 48, no. 15, p. 2603–2606, (1983).
- [33] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro et W. J. Hehre, "Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for second-row elements", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, no. 10, p. 2797–2803, (1982).
- [34] J.-F. Pan, S.-J. Chua et W. Huang, "Conformational analysis (ab initio HF/3-21G\*) and optical properties of poly(thiophene-phenylene-thiophene)", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 363, no. 1,2, p. 18–24, (2002).
- [35] B. C. D. Pater, H.-W. Fruehauf, K. Vrieze, R. D. Gelder, E. J. Baerends, D. McCormack, M. Lutz, A. L. Spek et F. Hartl, "Strongly nucleophilic RhI centre in square-planar complexes with terdentate (k<sup>3</sup>) 2,2' :6',2"-terpyridine ligands : Crystallographic, electrochemical and density functional theoretical studies", *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2004, no. 8, p. 1675–1686, (2004).
- [36] W. Kohn et L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, (1965).
- [37] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner et T. L. Windus, "6-31G\* basis set for atoms K through Zn", *J. Chem. Phys.*, vol. 109, no. 4, p. 1223–1229, (1998).
- [38] R. G. Parr et W. Yang, "Density-functional theory of the electronic structure of molecules", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 46, no. 1, p. 701–728, (1995).
- [39] M. Z. Zgierski, "Cu(I)-2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline : Density functional study of the structure, vibrational force-field, and excited electronic states", *J. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 9, p. 4045–4051, (2003).
- [40] P. L. Vidal, *Synthèse et caractérisation de ligands polymères conjugués alternant oligothiophènes et complexes de métaux de transition de type bis(1,10-phénantroline)*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier : Grenoble 1, (1999).



# Chapitre 3

## Synthèses inorganiques

### Formation de complexes précurseurs : Systèmes en croix et métallorotaxanes.

À l'issue de notre travail de synthèse, nous avons à notre disposition deux ligands électropolymérisables **P6**<sup>1</sup> et **F2Me**<sup>2</sup> incluant une seule unité phénanthroline, un ligand bichélate **4** dont les deux phénanthrolines sont directement liées entre elles par leur position C<sub>3</sub> et deux macrocycles coordinants **m30**<sup>3</sup> et **T34**,<sup>4</sup> l'un présentant une unité phénanthroline et l'autre une terpyridine. Les complexations possibles deux à deux de ces ligands par différents métaux de transition, à savoir le cuivre[I] et [II], le cobalt[II] et le zinc[II], permettent d'accéder à toute une palette de complexes à topographie et topologie variées, en particulier des complexes homoleptiques présentant deux ligands identiques encastrés ou bien hétéroleptiques (appelés métallorotaxanes) constitués de deux ligands distincts, à savoir un macrocycle tétra- ou penta-coordinant et un ligand linéaire.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de compléter le travail de P-L Vidal par l'étude des complexes homoleptiques tétracoordinés synthétisés à l'aide du ligand linéaire conjugué **F2Me**, précurseur des systèmes en croix. Par la suite, nous aborderons la synthèse des métallorotaxanes. Nous distinguerons les métallorotaxanes à base de ligand linéaire pendant (**P6**) de ceux dont le fil est un ligand linéaire conjugué (**F2Me**). Dans chaque cas nous rappellerons les propriétés déjà connues des métallorotaxanes tétracoordinés (où le macrocycle est **m30**) puis nous décrirons les propriétés des métallorotaxanes pentacoordinés (avec T34 comme macrocycle). Tous ces complexes ayant des entités polymérisables sont susceptibles d'être précurseurs de polymères incluant des cavités complexantes à topographie et topologies bien différentes. En revanche, la biphénanthroline (**4**) n'est pas polymérisable. Il nous a paru particulièrement intéressant de vérifier que ce ligand est

bien susceptible de donner naissance à un complexe bimétallique ou bimétallorotaxane présentant deux macrocycles tétracoordinants **m30** et de caractériser ses propriétés. Les propriétés d'un tel complexe mettent-elles en évidence une interaction entre les deux centres métalliques, justifiant ainsi les objectifs initiaux de cette thèse ?

Les complexes tétracoordinés des métaux de transition, par exemple le cuivre[I], présentent une topographie tétraédrique stabilisant leur bas degré d'oxydation. En revanche, les complexes pentacoordinés stabilisent mieux les hauts degrés d'oxydation. Cette différence de propriété a été mise à profit de manière très élégante dans les moteurs moléculaires où l'oxydation d'un cuivre[I] en cuivre[II] induit le glissement d'un anneau incluant une entité phénanthroline et une unité terpyridine.<sup>5,6</sup> Les méthodes électrochimiques sont particulièrement bien adaptées pour mettre en évidence rapidement, aisément et sans consommation excessive de composé ces propriétés. En conséquence, la caractérisation de chaque complexe sera suivie de son étude par voltamétrie cyclique. À ce propos, étant donné que ces études sont réalisées dans le dichlorométhane, solvant très résistif, les voltampérogrammes ont été comparés à celui du ferrocène dans les mêmes conditions de vitesse de balayage et de concentration en sel de fond dans le but de s'affranchir des paramètres dus au solvant. Par ailleurs, la référence de tous les potentiels indiqués est le potentiel de demi-vague<sup>a</sup> du couple ferricinium/ferrocène. Enfin ces caractérisations ont été complétées par une étude théorique validant nos conclusions.

La synthèse des complexes précédents étant basée sur l'effet template d'ions métalliques, il est nécessaire de choisir des sels de ces métaux qui soient solubles dans les milieux utilisés. De plus, leurs contre-ions doivent être non complexants pour ne pas entrer en compétition avec les ligands azotés et enfin, électro-inactifs pour mener à bien les études électrochimiques. Notre choix s'est porté sur l'utilisation de sels de l'anion tétrafluoroborate. Cependant, les sels de zinc[II] et de cuivre[II] sont très fortement hygroscopiques et restent partiellement hydratés malgré leur séchage<sup>b</sup> et stockage en boîte à gants. Cette hydratation non contrôlée jointe aux difficultés liées aux pesées en boîte à gants nous ont posé un problème important concernant leur stœchiométrie lors de la synthèse des complexes. En effet, les ions métalliques étudiés sont labiles et sont susceptibles de conduire à des complexes stables de stœchiométrie variée, monochélate et bichélate dont les sphères de coordination sont éventuellement complétées par des molécules d'eau ou de solvant. La formation de ces complexes est gouvernée par la thermodynamique. Un excès d'ion métallique provoque donc la formation de complexes monochélates au détriment du complexe

---

<sup>a</sup> $E_{Fc}^{1/2} = \frac{1}{2}(E_{pa} + E_{pc})$

<sup>b</sup>Les sels  $Cu(BF_4)_2$  et  $Zn(BF_4)_2$  sont partiellement séchés sous vide sous un chauffage modéré (40°C), une température plus importante provoque la décomposition de l'anion  $BF_4^-$  en  $BF_3$ , qui se dégage.

bichélate attendu. Afin de pallier à cet inconvénient, nous avons, d'une part, utilisé des solutions très diluées des sels métalliques et, d'autre part, suivi par RMN la complexation des ions métalliques diamagnétiques successivement par un premier ligand puis par le deuxième.

### 3.1 Systèmes en croix :

#### Complexes homoleptiques à base de **F2Me**.

##### Cas du Cuivre[I]

La réaction de formation du complexe en croix  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+, \text{BF}_4^-$  est rappelée dans la figure 3.1, page 77.

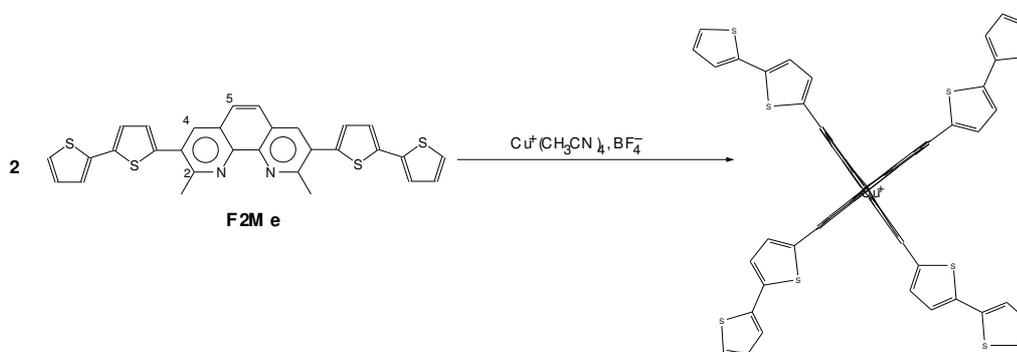


FIG. 3.1 – Réaction de formation du complexe en croix  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+, \text{BF}_4^-$

Nous avons procédé de manière classique pour synthétiser le complexe homoleptique  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu[I]}$  : dissolution du ligand dans le dichlorométhane puis addition de tétrafluoroborate de cuivre[I] tétrakisacétonitrile<sup>c</sup>. La formation du complexe s'accompagne d'un changement de couleur vers le rouge-bordeaux correspondant à une bande de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT), cette addition est suivie par RMN.

##### 3.1.1 Suivi par RMN de la formation de $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$ .

La méthode des ajouts dosés permet de préparer le complexe  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$  en petites quantités (jusqu'à 10 mg) avec une solution de sel métallique cuivre[I] tétrakis-acétonitrile dont on ne connaît que le titre approximatif. Après l'addition d'environ un demi-équivalent de sel de cuivre par rapport à la quantité estimée, l'enregistrement du spectre RMN de la

<sup>c</sup>Ce complexe est instable à l'air : il s'hydrate puis s'oxyde en cuivre[II] s'il n'est pas complexé par quatre ligands suffisamment puissants. Ceci est particulièrement gênant car les traces de cuivre[II], paramagnétique, empêchent de faire des spectres RMN bien résolus

solution obtenue permet de déterminer le titre de la solution de sel par comparaison de l'intégration des pics attribués au ligand libre et au complexe. Une fois le titre déterminé, il est aisé de compléter par la solution de cuivre[I] jusqu'à l'équivalence.

Cette méthode se prête particulièrement bien au cas des complexes cuivre-phénanthroline car la réaction est rapide et totale. Elle se fait dans le tube RMN avec quelques milligrammes de ligand à la limite de solubilité dans le dichlorométhane- $d^2$  et des ajouts dosés de 100  $\mu\text{L}$  de solution de sel métallique dans l'acétonitrile- $d^3$ . Les spectres RMN du proton qui ont servi à mesurer l'avancement de la réaction  $\text{F2Me} \rightarrow (\text{F2Me})_2\text{Cu}^+$  sont présentés dans la figure 3.2.

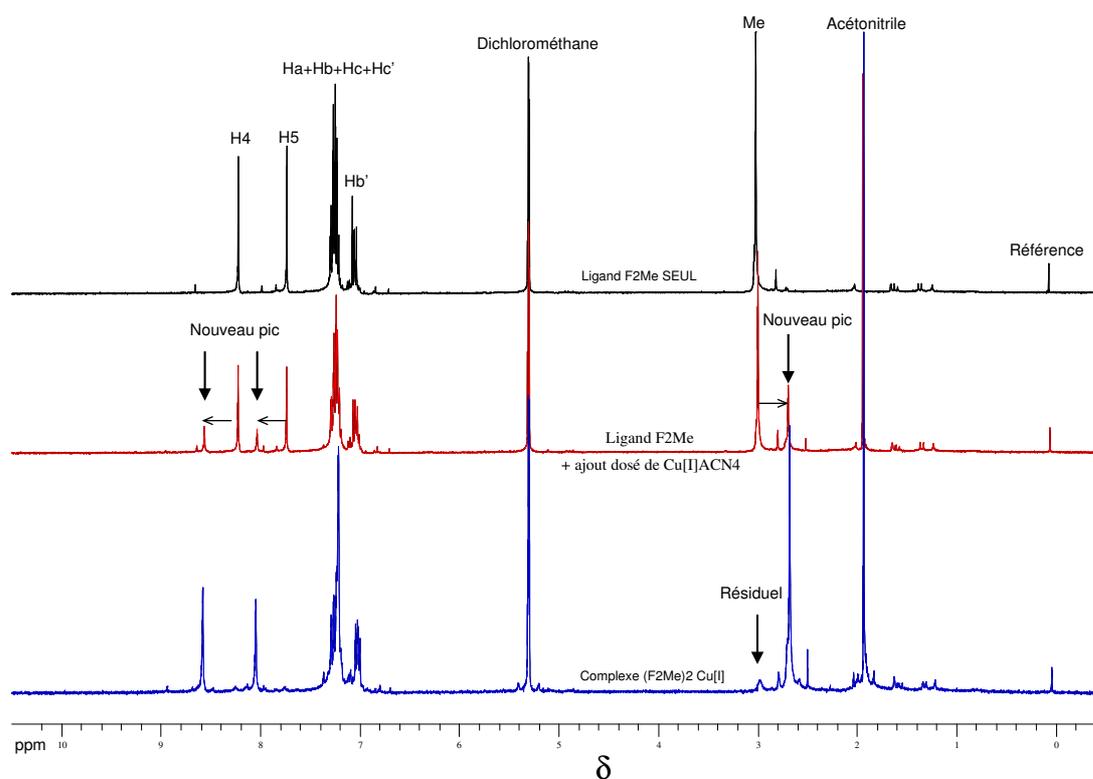


FIG. 3.2 – Spectres de RMN enregistrés lors de la méthode des ajouts dosés pour préparer le complexe  $(\text{F2Me})_2\text{Cu}^+$ ,  $\text{BF}_4^-$

Comme il a été précisé plus tôt, il est important de ne pas ajouter un excès de métal qui aurait pour conséquence de détruire le complexe. On constate qu'il reste une trace des méthyles du ligand non complexé par la présence d'un pic de faible intensité situé à  $\delta = 3$  ppm, indiquant bien que l'on est en léger défaut de métal. Le spectre RMN du complexe présente un élargissement des pics qui est attribué à l'augmentation du volume hydrodynamique. Ceci est lié à une plus grande inertie du complexe par rapport au ligand seul, du fait du doublement de la masse moléculaire et de la rigidité du complexe qui

Position	H <sub>4</sub>		H <sub>5</sub>		Me	
	$\delta$ (ppm)	$\Delta\delta$	$\delta$ (ppm)	$\Delta\delta$	$\delta$ (ppm)	$\Delta\delta$
<b>dmp</b> ( <b>dmp</b> ) <sub>2</sub> Cu <sup>+</sup>	7.85	+0.37	7.60	+0.36	2.79	-0.39
	8.22		7.96		2.40	
<b>F2Me</b> ( <b>F2Me</b> ) <sub>2</sub> Cu <sup>+</sup>	8.22	+0.34	7.74	+0.30	3.00	-0.29
	8.56		8.03		2.69	

TAB. 3.1 – Déplacements chimiques des protons caractéristiques de la **dmp**<sup>8</sup> et de **F2Me** ainsi que de leurs complexes homoleptiques de cuivre[I].

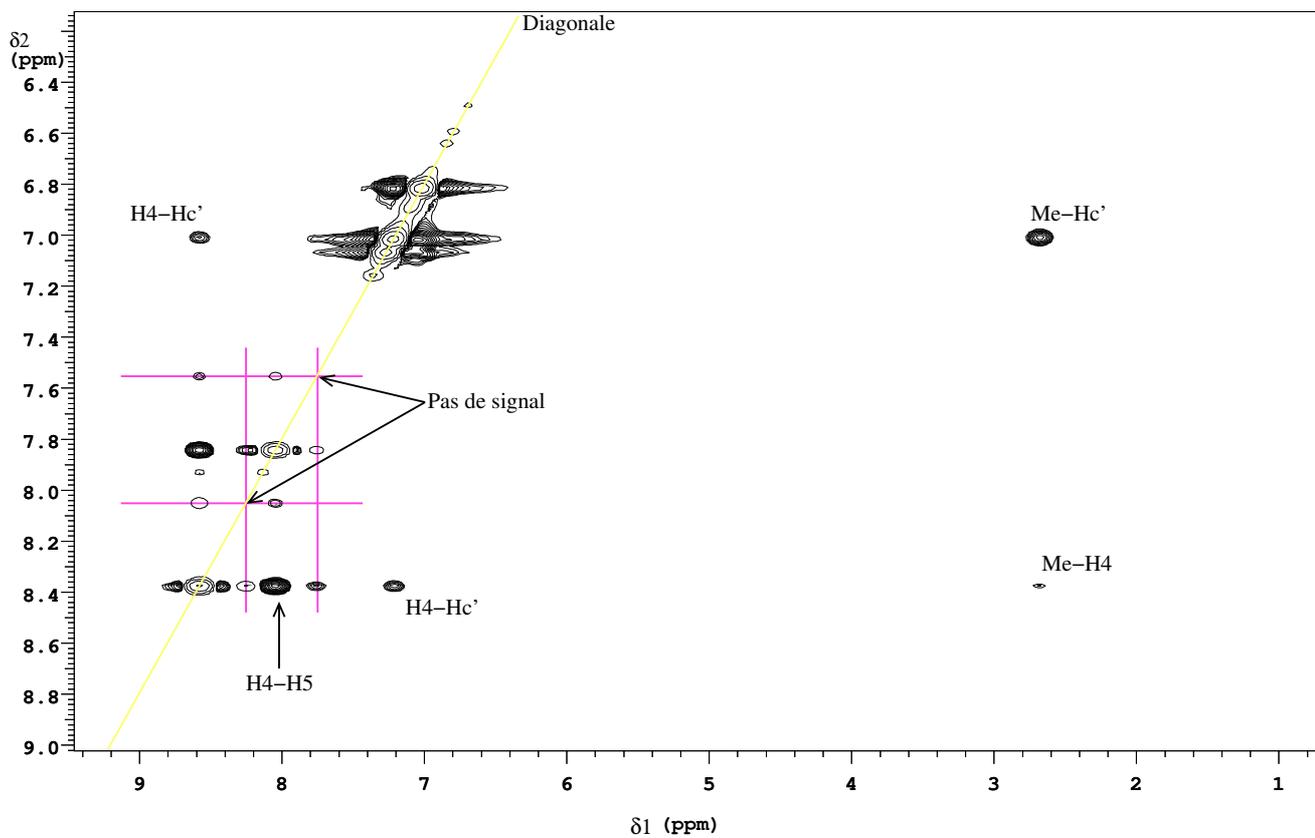
ralentit les mouvements. La complexation provoque un déplacement des pics attribués aux méthyles vers les champs forts du fait de l'encastrement des deux ligands autour de l'ion métallique : chaque méthyle se situe alors dans le cône d'anisotropie de la phénanthroline du ligand auquel il n'est pas lié.

Par ailleurs, un déplacement vers les champs faibles est observé pour les pics correspondant aux protons H<sub>4</sub> et H<sub>5</sub> de l'unité phénanthroline. Ce déplacement est légèrement plus faible (0.3 ppm contre 0.4 ppm) que celui décrit pour ces mêmes protons dans les complexes à ligands encastrés à base de **ddp**, peut être du fait d'un encastement moindre.<sup>7</sup> Dans le cas de notre complexe, ce déblindage est probablement dû à la diminution de la densité électronique des unités phénanthroline induite par le métal. Enfin, d'une manière attendue, les massifs provenant des bithiényles ne sont pratiquement pas modifiés par la complexation, ces protons étant éloignés des cônes d'anisotropie des unités phénanthrolines. Enfin, le spectre RMN de (**F2Me**)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup> est en accord avec celui décrit par Pallenberg et coll.<sup>8</sup> pour le complexe bis(2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline) cuivre[I] (tableau 3.1).

La proximité des méthyles d'un ligand et de la 1,10-phénanthroline du second ligand suggère qu'un couplage interligand entre les méthyles d'un ligand et les protons H<sub>4</sub> ou H<sub>5</sub> du second serait possible. Dans ce cas, ce couplage dipolaire peut-être mis en évidence par RMN ROESY.

### 3.1.2 Analyse de l'homocomplexe par RMN 2D

L'analyse RMN ROESY permet l'observation de couplages dipolaires c'est à dire à travers l'espace et non à travers les liaisons chimiques comme c'est le cas des couplages scalaires. La portée de ces interactions dipolaires est d'environ 6 Å et pourrait mettre en évidence un couplage entre le méthyle d'un ligand et les protons de l'autre. Une partie du spectre 2D est représentée sur la figure 3.3.

FIG. 3.3 – Spectre ROESY du complexe  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$ ,  $\text{BF}_4^-$

Le spectre RMN du proton se retrouve sur la diagonale, les couplages dipolaires sont hors diagonale. Le spectromètre employé n'étant pas le même (400 MHz pour le spectre 2D contre 200 MHz pour le spectre 1D), les signaux sont mieux résolus mais présentent un écart dans les déplacements chimiques de 0.1 ppm (lié à la référence).

Si l'on considère les signaux hors diagonale des méthyles, on constate la présence de deux signaux hors diagonale associés au méthyle : l'un correspondant au couplage avec les protons  $H_{c'}$  du thienyle adjacent situé à (2.7; 6.95 ppm)<sup>d</sup>, l'autre plus faible à (2.7; 8.42 ppm) avec les protons  $H_4$  d'une phénanthroline. Vu l'encastrement très important des ligands autour du métal, ce couplage peut être soit inter- soit intra-ligand. Nous verrons dans le paragraphe suivant qu'une approche par modélisation permettra de trancher entre ces deux hypothèses

Par ailleurs, d'une manière attendue, on observe les signaux correspondant d'une part au couplage important entre les protons  $H_4$  et  $H_5$  intraligand situé à (8; 8.42 ppm) et d'autre part au couplage entre  $H_4$  de la phénanthroline et  $H_{c'}$  du thienyle adjacent à (7.2; 8.45 ppm).

Enfin, la dernière information que l'on peut tirer de ce spectre 2D concerne la présence de deux signaux hors diagonale ne correspondant à aucun signal sur la diagonale. Ces signaux sont situés à (8.3; 8.45 ppm) et à (7.7; 8.45 ppm) et présentent un décalage de 0.3 ppm analogue au décalage observé entre les ligands non complexés et les ligands complexé en RMN du proton. Ceci suggère que ces signaux sont liés au couplage entre les protons  $H_4$  et  $H_5$  d'un ligand libre et d'un ligand complexé, provenant d'un échange dynamique entre le ligand libre et le ligand complexé (en effet nous sommes en très léger excès de ligand par rapport au métal). La vitesse de complexation/décomplexation est alors grande par rapport au temps caractéristique de la RMN (la séquence d'impulsion ROESY dure environ 10 secondes) et une quantité non négligeable de **F2Me** se retrouve non complexée pendant ce laps de temps. Cette interprétation est en accord avec le fait que le cuivre[I] est un métal labile et les valeurs connues des vitesses d'échange entre les formes non complexées et les formes complexées dépendent grandement du niveau d'encastrement<sup>9</sup> : de 0.1 s pour la **dmp** à 1 s pour la **dpp**.

### 3.1.3 Modélisation du complexe

La modélisation de  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$  se fait à deux niveaux : d'une part la détermination de la géométrie la plus favorable afin de déterminer la distance entre les atomes, ce qui permet de corrélérer avec l'analyse ROESY faite précédemment ; puis l'injection de cette

---

<sup>d</sup>La première valeur correspond à  $\delta_1$ , la seconde à  $\delta_2$

conformation dans un calcul de DFT pour déterminer l'écrantage électronique<sup>10</sup> et faire une prédiction du spectre RMN.

### La géométrie du complexe

Elle a été estimée à partir de la structure de **F2Me** calculée par modélisation moléculaire, et de la distance cuivre-azote déterminée par diffraction des rayons X.<sup>8,11</sup>

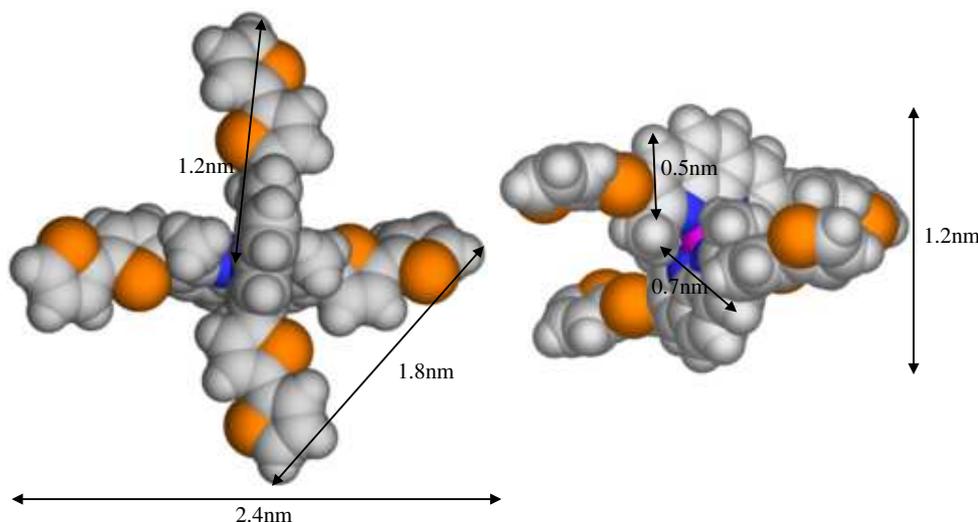


FIG. 3.4 – Deux représentations du complexe  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$  obtenues par minimisation SCF 3-21G\*, avec quelques longueurs caractéristiques.

Le cuivre est placé à 2.06 Å de chaque azote, dans le plan d'une phénanthroline. Il sert alors de centre pour une rotation/inversion dans l'espace qui permet de placer les atomes dans une conformation probable (structure tétraédrique). À partir de cette géométrie, on réalise une minimisation de la structure (SCF 3-21G\*), en imposant une contrainte sur la distance cuivre-azote car la théorie de Hartree-Fock tend à la sous-estimer. On constate également que l'angle dièdre entre les thiophènes et les phénanthroline augmente, passant de 56° à 85° en moyenne<sup>e</sup> : la complexation du cuivre diminue la densité électronique de la phénanthroline, entraînant une diminution de la conjugaison entre les cycles aromatiques et une plus grande torsion entre les cycles, la répulsion stérique prenant le pas sur la conjugaison, preuve théorique d'une coopérativité entre le métal et le système  $\pi$  conjugué.

Cette modélisation permet de calculer les distances entre les atomes en particulier entre les hydrogènes méthyliques et les hydrogènes H<sub>4</sub> intra et intermoléculaire, dans la géométrie la plus stable de la molécule. Pour plus de clarté, quelques distances entre les atomes ont été reportées sur la figure 3.4, ainsi que dans le tableau 3.2.

<sup>e</sup>Les deux calculs sont fait par une méthode RHF sur une base 3-21G\*

Atomes	type	distance
H <sub>a</sub> – H <sub>a</sub>	intra-ligand	24.3 Å
H <sub>a</sub> – H <sub>a</sub>	inter-ligand	18.1 Å
H <sub>a</sub> – Cu	« rayon »	12.4 Å
H <sub>Me</sub> – H <sub>4</sub>	intra-ligand	4.8 – 5.4 Å
H <sub>Me</sub> – H <sub>4</sub>	inter-ligand	6.6 – 7.9 Å
H <sub>5</sub> – H <sub>5</sub>	inter-ligand	12.3 Å
Cu – N	« fixée »	2.06 Å

TAB. 3.2 – Distances interatomiques dans le complexe (F2Me)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup> obtenues par modélisation RHF 3-21G\*.

Cette modélisation montre clairement que dans la conformation la plus stable les protons des méthyles sont plus proches des protons H<sub>4</sub> du même ligand (4.8 Å) que de celui de l'autre ligand du complexe (6.6 Å). Ce résultat permet de conclure que le couplage observé en RMN ROESY peut être attribué à une interaction intra-ligand et non inter-ligand.

### Prédiction de spectre RMN

La RMN est devenue en un demi-siècle l'une des spectroscopie les plus utilisées et pourtant il n'existe que très peu de programmes de prédiction de spectres RMN, les utilisateurs préférant mettre en œuvre des bases de données de spectres expérimentaux. J'ai eu l'occasion de tester un de ces logiciels de prédiction de spectre *ab initio* : Paratec.<sup>12</sup> Il utilise la méthode GIPAW<sup>10</sup> pour calculer les déplacements chimiques en chaque point de l'espace.

La figure 3.5 présente le spectre obtenu pour la réaction **F2Me** → (F2Me)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup> étudiée précédemment. La prédiction des déplacements chimiques, bien que ressemblante au spectre expérimental, présente des écarts très importants de l'ordre du *ppm*. Tous les détails de la mise en œuvre de ces calculs sont reportés en annexe page 174.

Les principales difficultés mises en évidence pour la prédiction des déplacements chimiques en RMN <sup>1</sup>H sont :

- Le proton a une gamme de déplacements chimiques limitée à dix ppm, contre plusieurs centaines pour d'autres noyaux.
- Les hydrogènes sont les atomes les plus extérieurs de la molécule, ils sont donc les plus sujets aux effets de solvants.

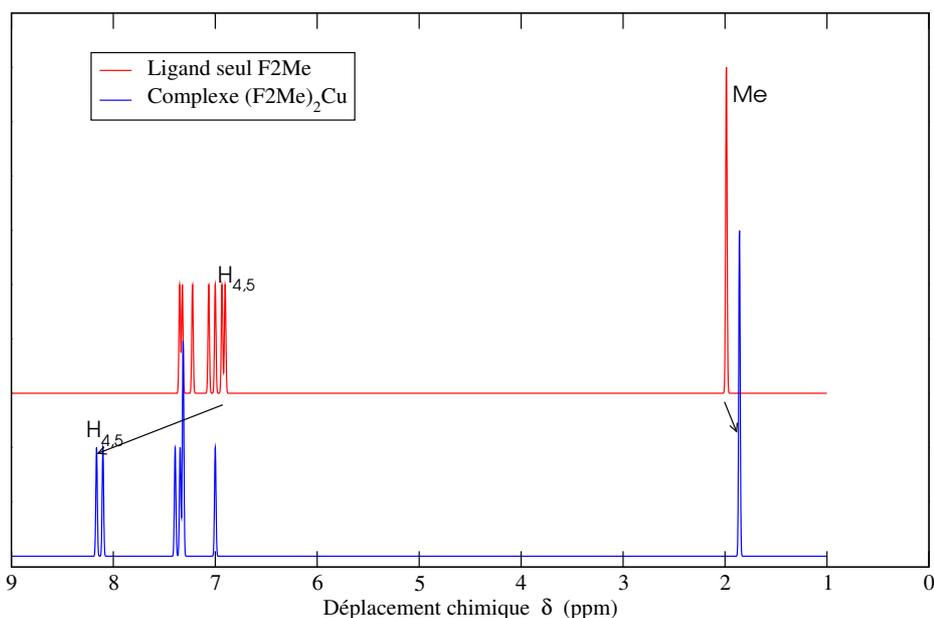


FIG. 3.5 – Spectres RMN calculés du ligand **F2Me** et du complexe  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$

– le code utilisé dans Paratec<sup>12</sup> repose sur des conditions aux bords périodiques, il est donc plus adapté à la RMN en phase solide dans aux cristaux.

Il aurait donc fallu faire une moyenne pondérée des spectres des conformations les plus probables, opération qui nécessite beaucoup plus de temps de calcul. On en déduit que la prédiction de spectres RMN en solution *ab-initio* n'est pas encore prête.

### 3.1.4 Analyse électrochimique du complexe

La réponse par voltampérométrie cyclique d'une solution de  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$  dans le dichlorométhane est constituée, dans le domaine anodique, d'une vague monoélectronique centrée à  $E^{1/2} = 460$  mV ( $\Delta E_p = 88$  mV, semblable au ferrocène) attribuée à l'oxydation réversible et rapide du couple  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  (figure 3.6) et d'une vague d'oxydation irréversible multiélectronique correspondant à l'oxydation/polymérisation des unités bithiényles (non représentée ici, voir figure 4.1 page 114). La valeur  $E^{1/2}$  du couple  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  est comparable à celle présentée par les complexes à ligands encastré en « U »<sup>f</sup> décrite par P.-L. Vidal<sup>13,14</sup> ( $(\mathbf{T2})_2\text{Cu}^+$ ,  $E^{1/2} = 470$  mV), et présente un déplacement anodique de 200 à 300 mV en comparaison des  $E^{1/2}$  des différents complexes à ligands encastrés substitués par des groupes phényles, résultant des effets électroniques donneurs des deux groupes bithiényles.

<sup>f</sup>**T2**= 2,9-bis(2,2'-bithièn-5-yle)-1,10-phénanthroline, voir page 202.

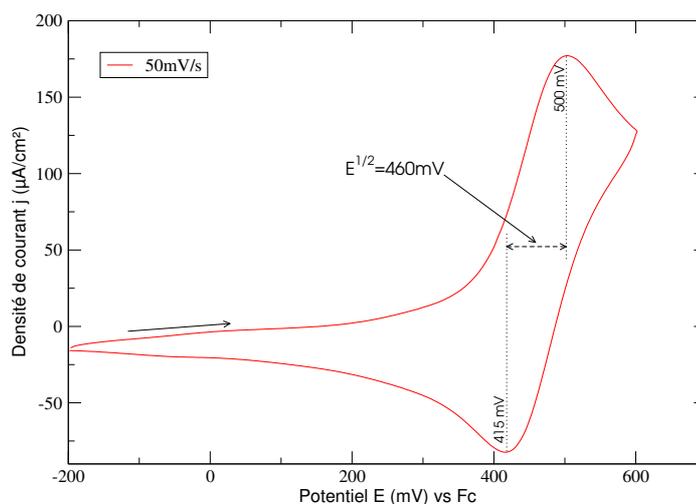


FIG. 3.6 – CV sur Pt du complexe  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$ ,  $\text{BF}_4^-$  en solution à  $6.3 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$

### 3.1.5 Cas du complexe homoleptique de cobalt[II]

L'ion cobalt[II]<sup>g</sup> est paramagnétique, il est donc impossible de s'assurer de la stœchiométrie du complexe par la méthode des ajouts dosés en RMN. Le complexe a donc été synthétisé par ajout d'une quantité stœchiométrique de  $(\text{Co}^{2+}, 2\text{BF}_4^-, 6\text{H}_2\text{O})$  en solution dans l'acétonitrile ( $c = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) à **F2Me**, en solution dans le dichlorométhane. Lors de l'ajout, la solution de **F2Me** passe de jaune à orange cuivré, cette absorption supplémentaire étant attribuée à la transition MLCT, bande de transfert de charge du métal vers le ligand.

La réponse électrochimique de la solution ainsi préparée est constituée dans le domaine cathodique de deux vagues monoélectroniques distinctes centrées à  $E^{1/2} = -750 \text{ mV}$  et  $-1370 \text{ mV}$  (figure 3.7) correspondant à la réduction  $\text{Co}^{\text{II}\rightarrow\text{I}}$  et  $\text{Co}^{\text{I}\rightarrow 0}$ . L'intensité du premier pic de réduction est bien proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage conformément à un système dont la cinétique est limitée par la diffusion (voir insert de la figure 3.7).

<sup>g</sup>structure électronique :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^0$

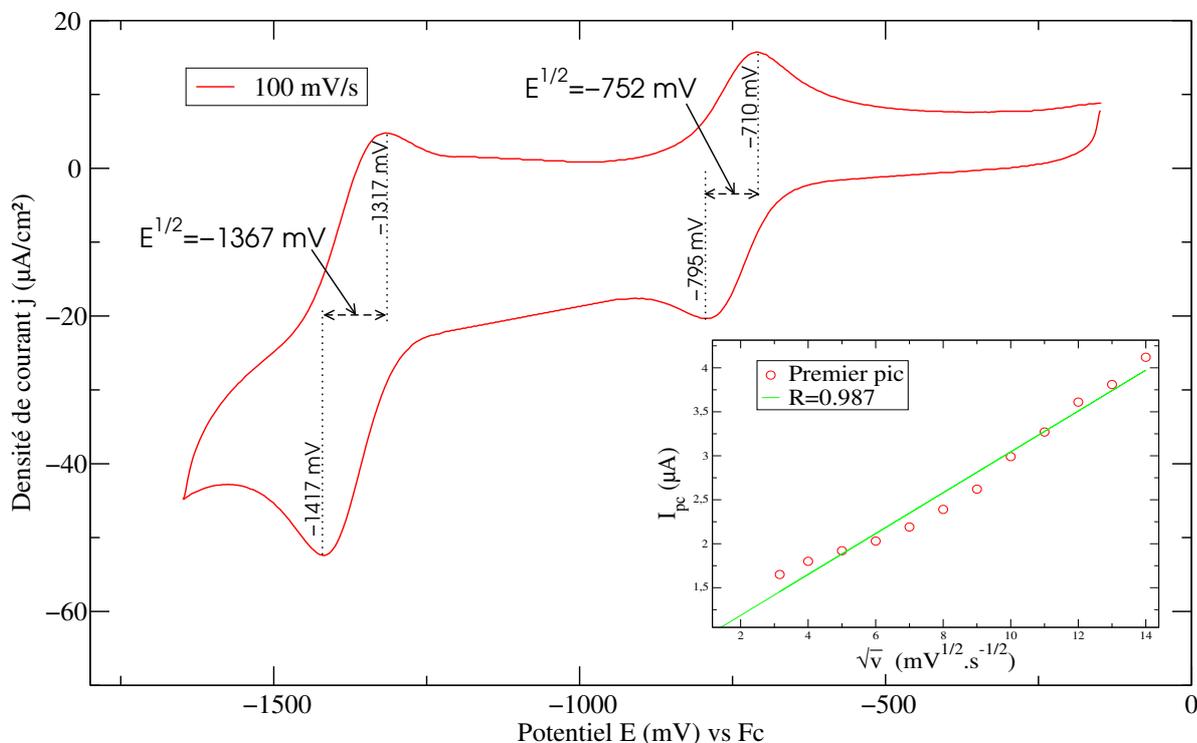


FIG. 3.7 – CV sur Pt du complexe  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Co}^{2+}, 2\text{BF}_4^-$  en solution à  $7.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ .

Le potentiel de la première vague,  $E^{1/2} = -750 \text{ mV}$ , est semblable à celui observé par P.-L. Vidal<sup>15</sup> pour des complexes encadrés de cobalt[II] avec des ligands **T2** ( $-760 \text{ mV}$ ) ou **T3** ( $-720 \text{ mV}$ ). Par ailleurs, cette valeur est bien supérieure à celle relevée pour les complexes encadrés par des 1,10-phénanthroline fonctionnalisées en C<sub>2</sub> et C<sub>9</sub> par des phényles comme dans le **P6**<sup>1</sup> ou dans le **dap**<sup>3</sup> ( $-1050 \text{ mV}$ ) mettant, ici encore, en évidence les effets électronique des substituants bithienyles.

L'écart de  $610 \text{ mV}$  entre les vagues électrochimiques est par contre relativement faible et témoigne d'une faible stabilisation du complexe  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Co}^{\text{I}}$  comme dans le  $(\mathbf{dap})_2\text{Co}$  (écart de  $675 \text{ mV}$ ). Pour les autres complexes encadrés de cobalt avec des ligands **P6** cet écart est de  $730 \text{ mV}$  et pour ceux substitués par le thiophène,  $(\mathbf{T2})_2\text{Co}^+$  présente une plage de stabilité de  $880 \text{ mV}$ .

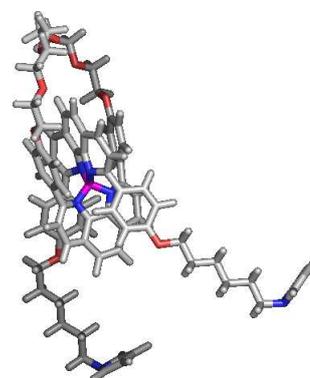
En conclusion, les potentiels d'oxydation du cuivre[I] sont quasiment les mêmes pour

les ligands linéaires (**F2Me**) et les ligands en U (**T2**), on en déduit que la stabilisation de la géométrie tétraédrique du cuivre[I] est la même pour ces deux espèces. À l'opposé, il y a un écart bien plus important pour la réduction des complexes de cobalt indiquant que les complexes à base de ligands linéaires stabilisent aussi bien le cobalt[II] que les ligands en « U » mais stabilisent très mal les complexes de cobalt[I].

## 3.2 Métallorotaxanes basés sur le ligand pendent (**P6**)

### 3.2.1 Métallorotaxane tétracoordiné au cuivre (**P6**)(**m30**)Cu<sup>+</sup>

Alors que les complexes homoleptiques (**P6**)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup> et les caténanes (**m30**)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup> ont été étudiés à la fin des années 1980,<sup>1,3</sup> aucunes données n'existaient sur le métallorotaxane (**P6**)(**m30**)Cu<sup>+</sup>, représenté dans la figure ci-contre.



#### Synthèse du complexe

Le complexe (**P6**)(**m30**)Cu<sup>+</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> a été synthétisé par une méthode décrite précédemment<sup>1</sup> en cannulant **m30**, puis **P6** en solution dans le dichlorométhane sur une solution de cuivre[I] dans l'acétonitrile. Après 30 minutes de réaction les solvants sont évaporés, la pureté est vérifiée par CCM et le complexe est caractérisé par RMN <sup>1</sup>H.

### Électrochimie du complexe

La voltamétrie cyclique du complexe  $(\mathbf{P6})(\mathbf{m30})\text{Cu}^+$  présente une vague mono-électronique réversible centrée à 190 mV attribuée à l'oxydation du centre métallique (figure 3.8). Cette valeur est inférieure de 70 mV à celle du complexe homoleptique<sup>1</sup>  $(\mathbf{P6})_2\text{Cu}^+$  (table 3.3) et suggère une meilleure stabilisation du cuivre[I] dans les complexes à ligands encastrés du fait d'une plus grande liberté du ligand linéaire (par rapport au macrocycle) pour adopter la géométrie tétraédrique la plus favorable. Un déplacement anodique du même ordre de grandeur avait déjà été observé entre le caténand  $(\mathbf{m30})_2\text{Cu}^+$  et le complexe encastré<sup>3</sup>  $(\mathbf{dap})_2\text{Cu}^+$ .

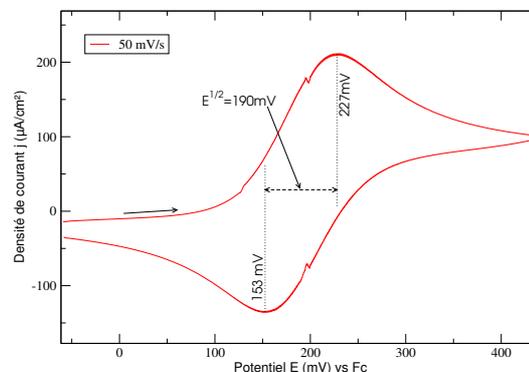


FIG. 3.8 – CV sur Pt de  $(\mathbf{P6})(\mathbf{m30})\text{Cu}^+$ ,  $\text{BF}_4^-$  en solution à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ .

Composé	$E^{1/2}$ vs Fc
$(\mathbf{P6})_2\text{Cu}^+$ , $\text{BF}_4^-$	260 mV <sup>1</sup>
$(\mathbf{P6})(\mathbf{m30})\text{Cu}^+$ , $\text{BF}_4^-$	190 mV
$(\mathbf{m30})_2\text{Cu}^+$ , $\text{BF}_4^-$	85 mV <sup>3</sup>
$(\mathbf{dap})_2\text{Cu}^+$ , $\text{BF}_4^-$	135 mV <sup>3</sup>

TAB. 3.3 – Comparaison des potentiels électrochimiques des complexes tétracoordinés de cuivre avec les ligands **dap**, **m30** et **P6**.

### 3.2.2 Métallorotaxane pentacoordiné au cuivre $(\mathbf{P6})(\mathbf{T34})\text{Cu}^+$

#### Préparation du métallorotaxane

Le complexe  $(\mathbf{P6})(\mathbf{T34})\text{Cu}^+$ ,  $\text{BF}_4^-$  a été synthétisé en ajoutant goutte à goutte une solution de cuivre[I] dans l'acétonitrile au macrocycle **T34**. Un équivalent de ligand linéaire **P6** est alors ajouté au complexe  $(\mathbf{T34})\text{Cu}^+$ , la solution vire au jaune, la pureté du complexe est vérifiée par CCM.

### Électrochimie du complexe

La figure 3.9 présente le voltamogramme cyclique du complexe (**P6**)(**T34**)Cu<sup>+</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> sur disque de platine. Lors du cyclage anodique, on observe un pic de désorption ( $E_{pa}^{II} = -460$  mV) qui est associé à une vague irréversible à  $E_c^{II} = -700$  mV. Cette vague est attribuée à la réduction du complexe de cuivre[I] en cuivre[0], associée au désenfilage du métallorotaxane et à la précipitation du métal à l'électrode. Le métallorotaxane pentacoordinant ne semble pas stabiliser le cuivre aussi bien que son équivalent tétracoordinant.

Le système électrochimique associé au métallorotaxane pentacoordiné de cuivre[I] présente une vague irréversible composée d'un pic d'oxydation à  $E_{pa}^I = -170$  mV et d'un pic de réduction à  $E_{pc}^I = -470$  mV. Cette vague est attribuée au complexe pentacoordiné de cuivre [Cu<sup>2+</sup>]/[Cu<sup>+</sup>] et présente un important décalage cathodique par rapport au complexe tétracoordiné correspondant (environ 600 mV). L'instabilité de ce complexe est surprenante dans la mesure où C. Hamann<sup>4</sup> avait reporté que le caténane (**m32**)(**T34**)Cu<sup>2+</sup> présentait un signal électrochimique réversible centré à  $-570$  mV. Néanmoins les complexes de cuivre pentacoordinés présentent souvent une vague Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> irréversible si d'autres géométries sont possibles<sup>16</sup> ; c'est la base des moteurs moléculaires construits par J.-P. Sauvage et son équipe.

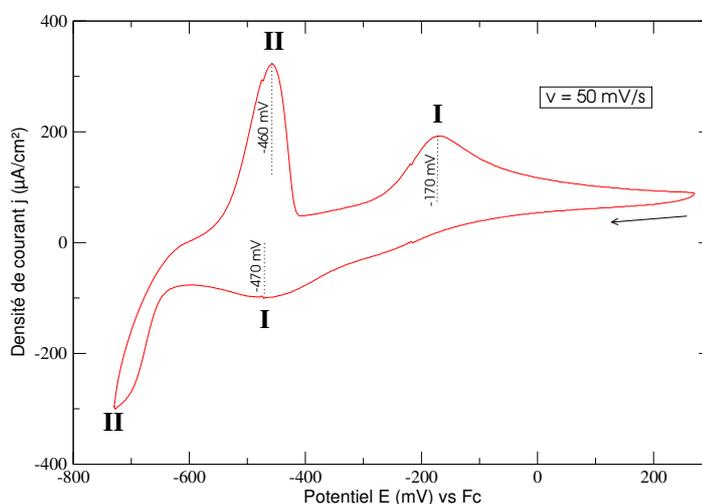


FIG. 3.9 – CV sur Pt de (**P6**)(**T34**)Cu<sup>+</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> en solution à  $2.5 \times 10^{-3}$  mol · L<sup>-1</sup> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0.2 mol · L<sup>-1</sup> de nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>.

Notons finalement l'absence de signal électrochimique dans la plage où les complexes de cuivre[I] tétracoordinés s'oxydent (entre 0 et 500 mV), ce qui exclut la formation de complexe encastré (**P6**)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup>.

### 3.2.3 Métallorotaxane pentacoordiné au zinc (P6)(T34)Zn<sup>2+</sup>

#### Préparation du métallorotaxane

La synthèse du complexe (P6)(T34)Zn<sup>2+</sup> a été suivie par RMN en procédant d'une manière analogue aux complexes de cuivre[I] ce qui nous a permis de déterminer la stœchiométrie du sel utilisé Zn<sup>2+</sup>, 2BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, 3.8H<sub>2</sub>O avec une très bonne reproductibilité.

La figure 3.10 représente l'évolution du spectre RMN du proton au cours des différents ajouts. Pour comparaison, le spectre RMN du ligand P6 a été ajouté au bas de la figure. L'attribution des signaux de (T34)Zn<sup>2+</sup> et de (P6)(T34)Zn<sup>2+</sup> s'est faite par similitude avec ce qui avait été observé par C. Hamann<sup>4</sup> pour le caténane pentacoordinant (m33)(T34)Zn<sup>2+</sup>. Par souci de clarté, seuls les signaux mettant en évidence la complexation du métal par le macrocycle puis par le ligand P6 sont représentés, en particulier les signaux provenant des solvants ont été intentionnellement retirés. La numérotation des protons est indiquée en annexe page 202. Les flèches inter-spectres visualisent bien les déplacements chimiques attendus consécutifs à la complexation.

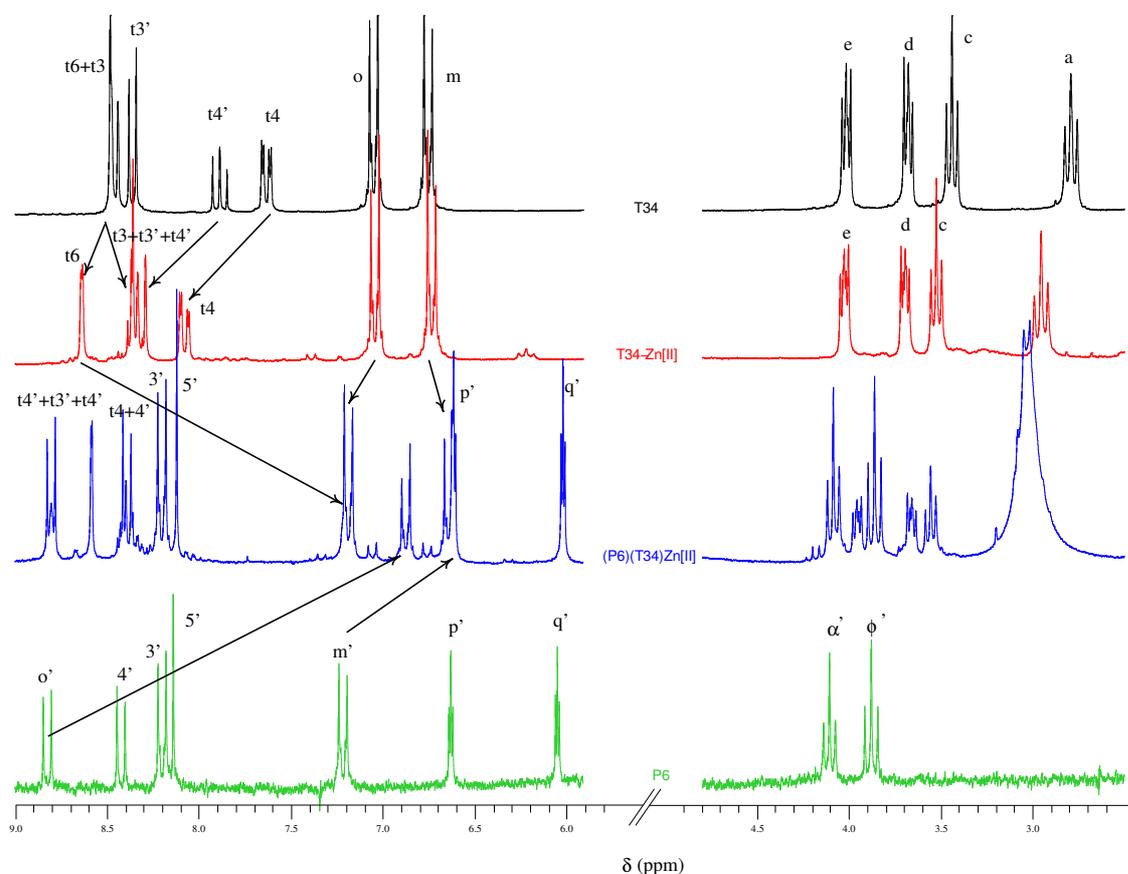


FIG. 3.10 – Suivi par RMN de la synthèse du complexe (P6)(T34)Zn<sup>2+</sup>, 2BF<sub>4</sub><sup>-</sup>

## Électrochimie

La réponse voltampérométrique cathodique de (**P6**)(**T34**)Zn<sup>2+</sup> est présentée figure 3.11. On observe deux vagues monoélectroniques dont les pics de réduction E<sub>pc</sub> sont situés respectivement à -1670 et -1965 mV correspondant aux réductions successives du complexe de zinc. Le balayage retour montre deux vagues d'oxydation d'inégale intensité située à E<sub>pa</sub> = -1840 et -1510 mV mettant en évidence l'instabilité des complexes issus des transferts monoélectroniques au balayage aller. Ces résultats<sup>h</sup>, reportés dans le tableau 3.4, sont tout à fait en accord avec les propriétés électrochimiques décrites par C. Hamann<sup>4</sup> pour le caténane pentacoordinant (**m32**)(**T34**)Zn<sup>2+</sup>.

Complexe	E <sup>1/2</sup> ([Zn <sup>2+</sup> ]/[Zn <sup>+</sup> ])	E <sup>1/2</sup> ([Zn <sup>+</sup> ]/[Zn <sup>0</sup> ])
( <b>P6</b> )( <b>T34</b> )Zn <sup>2+</sup>	-1630 mV	-1900 mV
( <b>m32</b> )( <b>T34</b> )Zn <sup>2+</sup>	-1630 mV	-1875 mV

TAB. 3.4 – Potentiels de réduction des complexes (**P6**)(**T34**)Zn<sup>2+</sup> et (**T34**)(**m32**)Zn<sup>2+</sup>

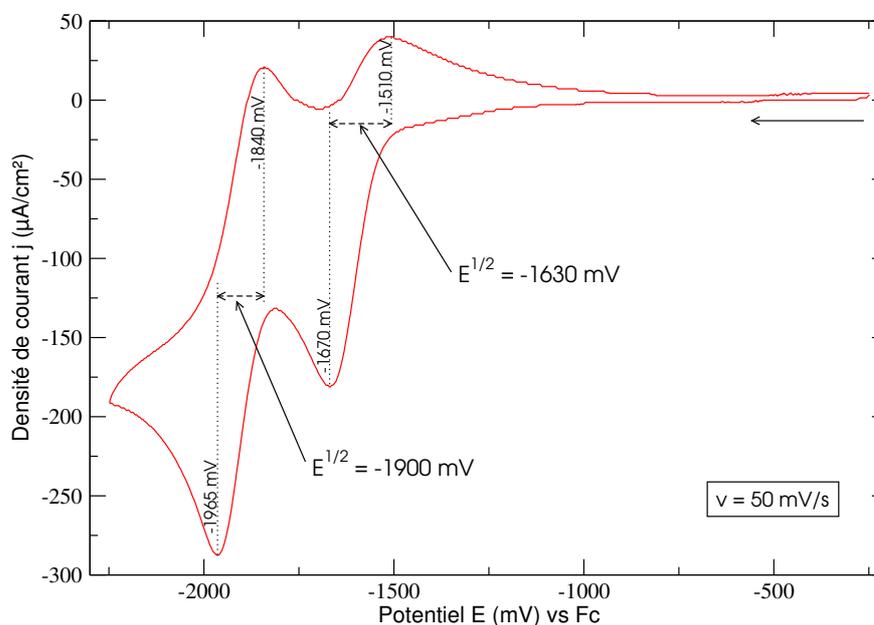


FIG. 3.11 – CV sur Pt du complexe (**P6**)(**T34**)Zn<sup>2+</sup>, 2BF<sub>4</sub><sup>-</sup> en solution à 6.5 × 10<sup>-4</sup> mol · L<sup>-1</sup> dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0.2 mol · L<sup>-1</sup> de nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>

<sup>h</sup>Le potentiel E<sup>1/2</sup> de la première vague, faiblement réversible, a été calculé par la formule donnée page 231 du traité d'électrochimie d'Alan Bard.<sup>17</sup>

### 3.3 Métallorotaxanes basés sur le ligand linéaire (F2Me)

#### 3.3.1 Métallorotaxane conjugué pentacoordiné au cuivre (F2Me)(T34)Cu<sup>+</sup>

##### Préparation

Le cupro-rotaxane de **F2Me** et de **T34** a été synthétisé à l'aide de sels de cuivre[I] en solution dans l'acétonitrile. On ajoute une quantité légèrement sous-stœchiométrique de cuivre[I] au mélange équimolaire de **F2Me** et de **T34** en solution dans le dichlorométhane. Le complexe est caractérisé par électrochimie.

##### Analyse électrochimique

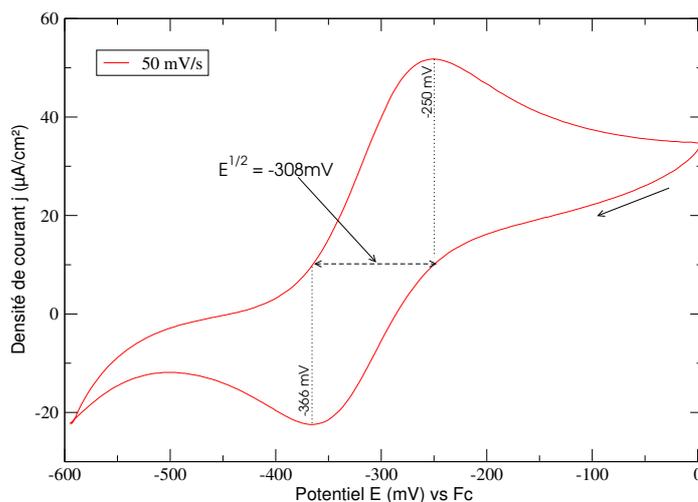


FIG. 3.12 – CV sur Pt de (F2Me)(T34)Cu<sup>+</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> en solution à  $2.5 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0.2 mol · L<sup>-1</sup> de nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>

La figure 3.12 présente le voltamogramme cyclique sur disque de platine de (F2Me)(T34)Cu<sup>+</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Le cuivre présente ici une vague monoélectronique réversible vers -310 mV. Un balayage sur un domaine de potentiel plus cathodique provoque une décomplexation et la déposition du cuivre métallique sur l'électrode. Ce cuivre métallique produit un pic de désorption au balayage retour. Le déplacement de la vague du cuivre entre le métallorotaxane, système tétracoordiné au cuivre (m30)(F2Me)Cu<sup>+</sup> et ce système pentacoordiné est ici de -690 mV. Un déplacement comparable avait été observé

par C. Hamann<sup>4</sup> entre les caténanes tétra- et pentacoordinés du cuivre :  $-700$  mV. Cependant, dans (F2Me)(T34)Cu<sup>+</sup>, le cuivre[I] est beaucoup moins stabilisé par le système pentacoordinant terpyridine + phénanthroline et sa plage de stabilité est fortement réduite. Le complexe de cuivre[I] se détruit probablement à partir de  $-600$  mV, conduisant à un dépôt de cuivre métallique, caractérisé par un pic de désorption lors du cyclage anodique.

### 3.3.2 Métallorotaxane pentacoordiné au zinc (F2Me)(T34)Zn<sup>2+</sup>

#### Synthèse

La formation du métallorotaxane (F2Me)(T34)Zn<sup>2+</sup> a été suivie par RMN selon le procédé décrit précédemment. La complexation s'accompagne du changement de couleur attendu à savoir du jaune clair pour (T34)Zn<sup>2+</sup> à la couleur orange.

#### Analyse par RMN

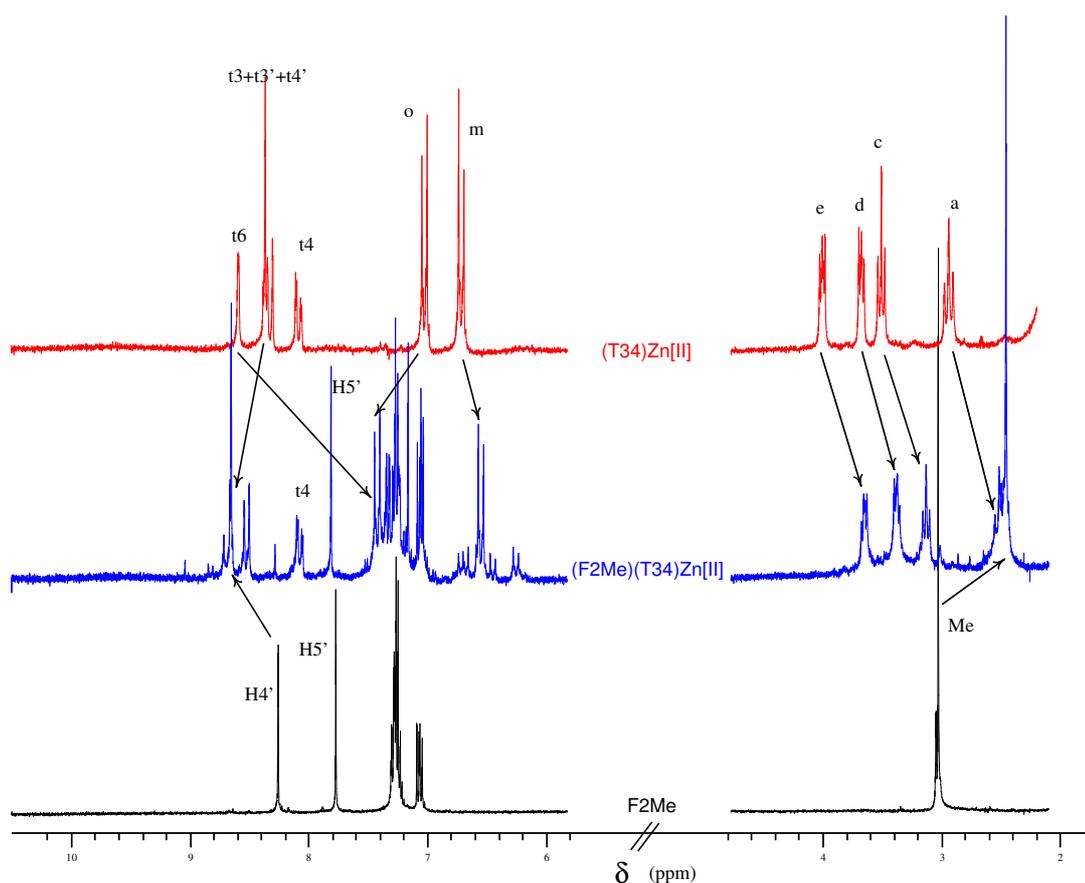


FIG. 3.13 – Suivi par RMN de la synthèse du complexe (F2Me)(T34)Zn<sup>2+</sup>, 2BF<sub>4</sub><sup>-</sup>

La figure 3.13 montre l'évolution entre le complexe  $(\mathbf{T34})\text{Zn}^{2+}$  et le complexe  $(\mathbf{F2Me})(\mathbf{T34})\text{Zn}^{2+}$ . Les signaux attribués à  $\mathbf{F2Me}$  sont beaucoup moins affectés par la complexation avec  $(\mathbf{T34})\text{Zn}^{2+}$  que ne l'ont été ceux de  $\mathbf{P6}$  (page 90). En effet les protons  $\text{H}_4$  et  $\text{H}_5$  de la phénanthroline n'avaient pas beaucoup été affectés par la complexation et c'est essentiellement les protons des substituants en  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_9$  de  $\mathbf{P6}$  qui avaient subi un fort blindage du fait du cône d'anisotropie des terpyridines de  $\mathbf{T34}$ . Ici aussi, seuls les méthyles en  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_9$  sont affectés et voient leur signal se déplacer de  $-0.3$  ppm.

### Analyse électrochimique

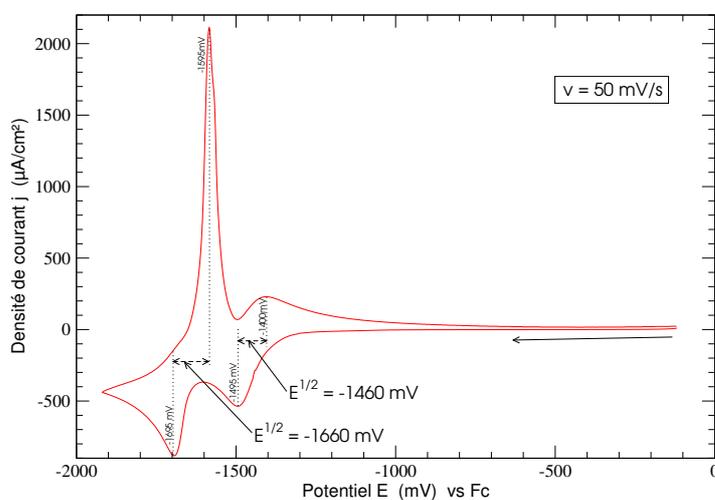


FIG. 3.14 – CV sur Pt de  $(\mathbf{F2Me})(\mathbf{T34})\text{Zn}^{2+}$ ,  $2\text{BF}_4^-$  en solution à  $1.8 \times 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$  dans le  $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$  mol.L $^{-1}$   $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$

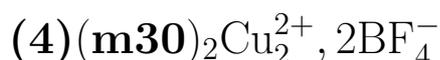
Le voltamogramme sur disque de platine du complexe est représenté dans la figure 3.14. On observe deux vagues électrochimiques, la première centrée à  $-1460$  mV est réversible et concerne la réduction du complexe de zinc[II]. La seconde vague, centrée à  $-1660$  mV est perturbée au balayage retour par la désorption du complexe peu soluble déposé lors de la réduction. Ici encore les potentiels  $E^{1/2}$  ont été calculés uniquement à partir de la vague aller<sup>1</sup>.

Le même voltamogramme réalisé dans le dichlorométhane montre deux vagues réversibles  $-1470$  mV et  $-1730$  mV, indiquant donc que le déplacement anodique observé n'est pas un effet de solvant mais bien une différence de stabilisation du complexe de zinc par le  $\mathbf{F2Me}$ . Les potentiels de réduction du complexe  $(\mathbf{F2Me})(\mathbf{T34})\text{Zn}^{2+}$  ont subi un déplacement anodique d'environ 200 mV par rapport au complexe  $(\mathbf{P6})(\mathbf{T34})\text{Zn}^{2+}$ .

<sup>1</sup>Le potentiel du pic retour est égal au potentiel de demi-vague.<sup>17</sup>

Cette différence de stabilisation peut être attribués par un encastrément moindre des méthyles de **F2Me** en comparaison des phényles du ligand **P6**, les méthyles assurant moins bien la stabilisation du centre métallique ou à un effet électronique (inductif) des substituants bithiényles semblable à ce qui avait été observé pour les complexes de cuivre ou de cobalt.

## 3.4 Métallorotaxane à deux centres métalliques



L'un des objectifs de ce travail de thèse était de voir comment se comportaient électrochimiquement deux centres métalliques très proches au sein d'un métallorotaxane. Nous avons donc utilisé le ligand 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (**4**) couplé avec deux macrocycles (**m30**) par deux ions cuivre[1].

### 3.4.1 Modélisation du complexe

La modélisation de ce complexe (de 196 atomes ! ) a permis de déterminer la conformation la plus stable. La préparation des fichiers d'entrée pour cette molécule a été longue, elle passe par un intermédiaire, le complexe (phen)(**m30**)Cu<sup>+</sup> qui est optimisé en géométrie (RHF, STO-3G en contraignant les distances Cu–N à 2.06 Å). Cet intermédiaire converge naturellement vers un tétraèdre parfait autour du métal, permettant aux phényles en C<sub>2</sub> et C<sub>9</sub> de **m30** de se relaxer. Dans un second temps, cette molécule est dupliquée, traduite selon l'axe C<sub>3</sub> – C<sub>8</sub> et subit une rotation de 20 ou 160°. En effet nous savons que la conformation de base de la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline **4** présente une torsion de 44° entre les plans des deux phénanthrolines. Choisir un angle de 20° ou de 160° permet de laisser converger le système vers un équilibre, qu'il soit *cis* ou *trans*, plan ou avec une torsion.

J'avais initialement imaginé une conformation optimale *cis* pour la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (**4**) avec un  $\pi$  – *stacking* entre les phénanthrolines des deux macrocycles **m30**. Il n'en est rien, cette conformation est 10 kJ/mol plus énergétique que la plus stable qui est *trans*. La géométrie de cette molécule minimisée est représentée figure 3.15 (calcul RHF, STO-3G en contraignant les distances Cu–N à 2.06 Å), elle est *trans* avec un angle de 38° entre les phénanthrolines. On constate que le tétraèdre autour du métal est très fortement distordu, sans doute à cause de la répulsion stérique entre les deux macrocycles. Cette distortion se fait au niveau de la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (**4**) car il n'y a pas de méthyles pour assurer un bon encastrément. La distance intermétallique est de 9.5 Å.

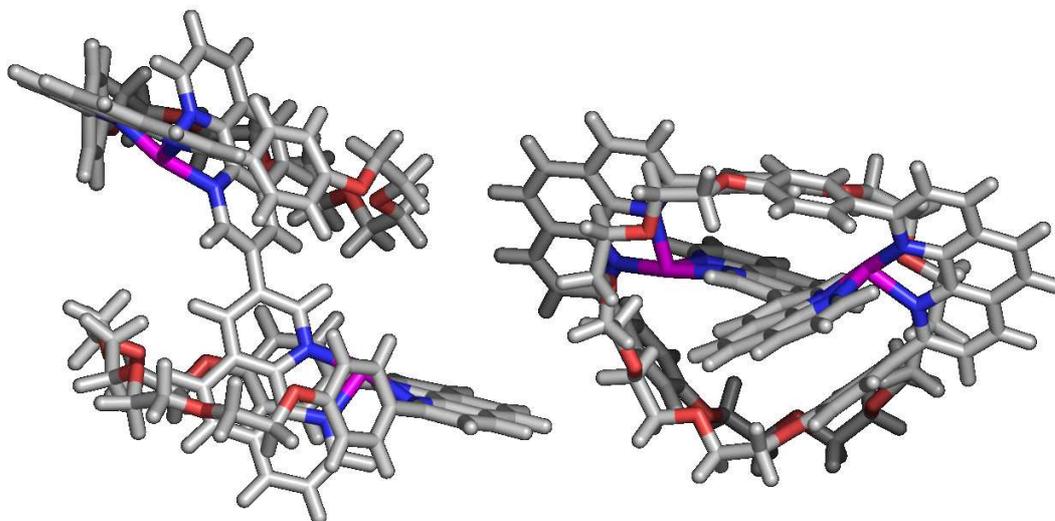


FIG. 3.15 – Représentations sous deux angles du complexe  $[(4)(\mathbf{m30})_2\text{Cu}_2]^{2+}$  obtenu par modélisation *ab-initio* (RHF, STO-3G)

### 3.4.2 Préparation

Comme à chaque fois que l'on a voulu faire une synthèse précise en petite quantité, la méthode choisie est celle des ajouts dosés par RMN. Nous avons effectué un ajout dosé de  $\text{Cu}^+(\text{CH}_3\text{CN})_4$ ,  $\text{BF}_4^-$  sur une solution de **m30** dans le dichlorométhane- $d^2$ . Chose surprenante : nous n'avons pas observé de nouveaux pics attribués au complexe  $(\mathbf{m30})\text{Cu}^+$  mais uniquement la moyenne pondérée du ligand seul **m30** et du ligand complexé. Ceci est possible s'il y a un échange rapide entre ligands et métal à l'échelle de temps de la RMN <sup>j</sup>.

---

<sup>j</sup>une acquisition RMN dure 2 à 5 secondes pour un spectre proton, chaque ligand passe donc de libre à métallé plusieurs fois par seconde.

La figure 3.16, ci contre, représente la variation du déplacement chimique  $\delta$  des protons aromatiques au fur et à mesure que l'on ajoute du cuivre[I]. La variation des  $\delta$  est proportionnelle à la quantité de métal ajoutée et la « migration » des pics s'arrête dès que l'on atteint la stœchiométrie. Cette méthode est bien sûr moins précise que la méthode se basant sur les intégrations des pics des différentes espèces. La seconde expérience a donc été faite par pesée seulement, le complexe de cuivre[I] tétrakis-acétonitrile étant relativement stable à l'air.

Les sites dont la variation de déplacement chimique en fonction de l'avancement est le plus important sont ceux qui sont le plus affectés par la complexation à savoir les protons « ortho », situé juste à côté de la cavité complexante de **m30**.

Après avoir ajouté un équivalent de cuivre[I] par rapport au macrocycle, on ajoute un demi-équivalent de 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (**4**) dont le spectre RMN est reporté dans la figure 3.17. Le complexe se forme quasi-instantanément comme le montre le changement de couleur de la solution qui passe du jaune au bordeaux.

Après la synthèse, le complexe est analysé par RMN, spectroscopie de masse, spectroscopie d'absorption UV-Vis, fluorescence et par électrochimie.

### 3.4.3 Analyse par RMN du proton

La figure 3.17 présente les spectres RMN du complexe  $(\mathbf{4})(\mathbf{m30})_2(\text{Cu}^+)_2$ , ainsi que ceux de (**4**) et de  $(\mathbf{m30})\text{Cu}^+$  avant la réaction.

On constate à nouveau que ce sont les protons « ortho » et « méta » des phényles de **m30** qui sont le plus affecté avec un fort blindage de 1.2 ppm pour  $\text{H}_m$ , conforme à la littérature.<sup>3</sup> De même les protons  $\text{H}_{2'}$  et  $\text{H}_{9'}$  de la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (**4**) sont fortement blindés puisqu'ils se retrouvent dans le cône d'anisotropie des phénanthrolines des ligands **m30**. L'élargissement très important des pics est attribué à l'augmentation de masse considérable et à la rigidité du complexe ainsi formé.

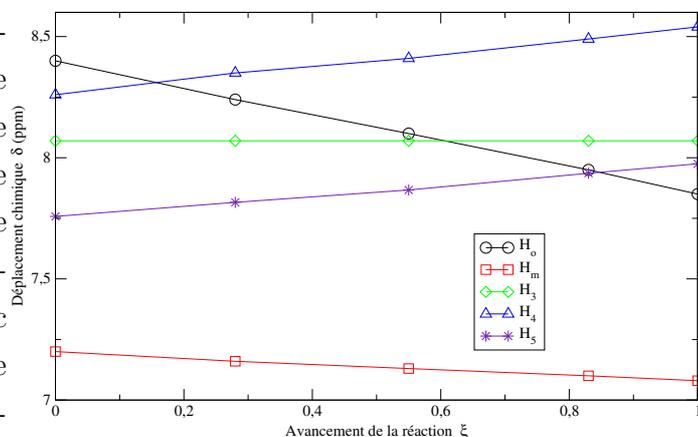


FIG. 3.16 – Évolution des déplacements chimiques des protons aromatiques de **m30** par des ajouts dosés de  $\text{Cu}^+(\text{CH}_3\text{CN})_4, \text{BF}_4^-$  à 27°C

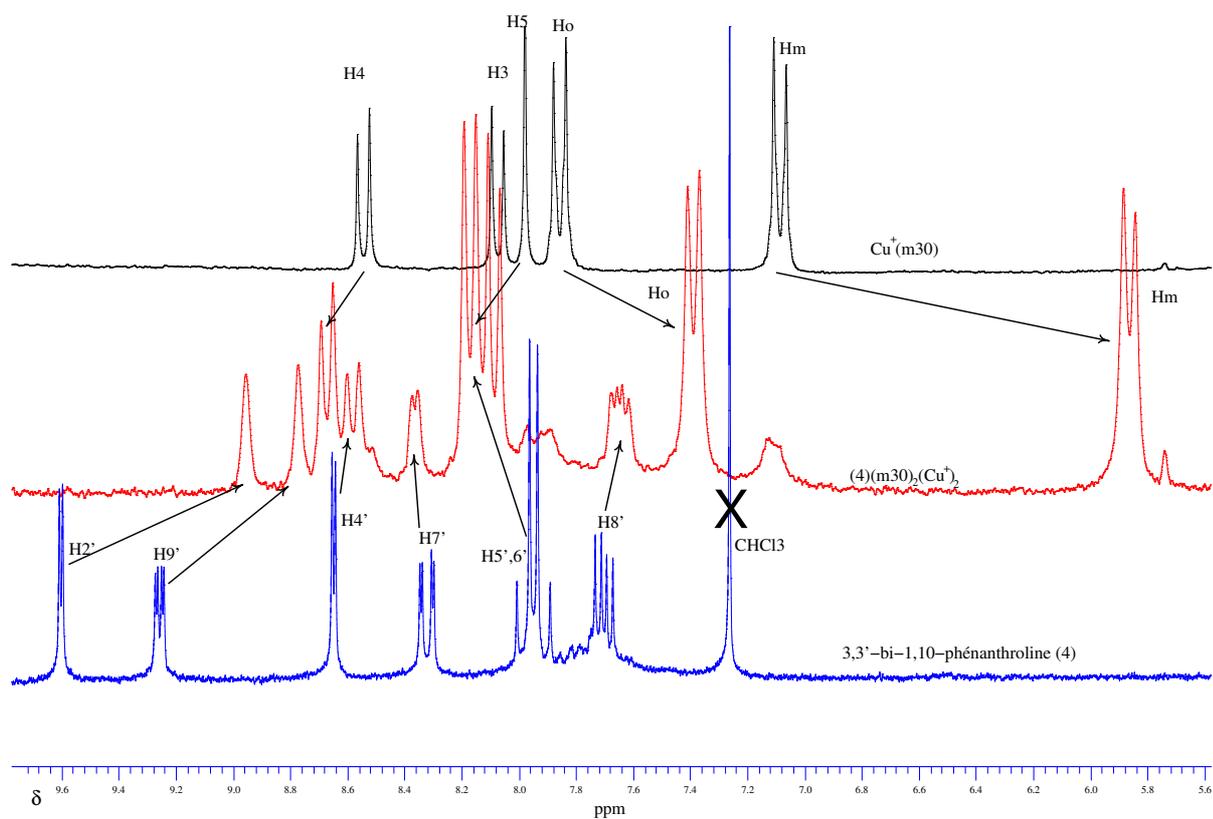


FIG. 3.17 – RMN du proton de  $(4)(\text{m30})_2(\text{Cu}^+)_2, 2\text{BF}_4^-$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  à  $27^\circ\text{C}$

### 3.4.4 Analyse par spectroscopie de masse

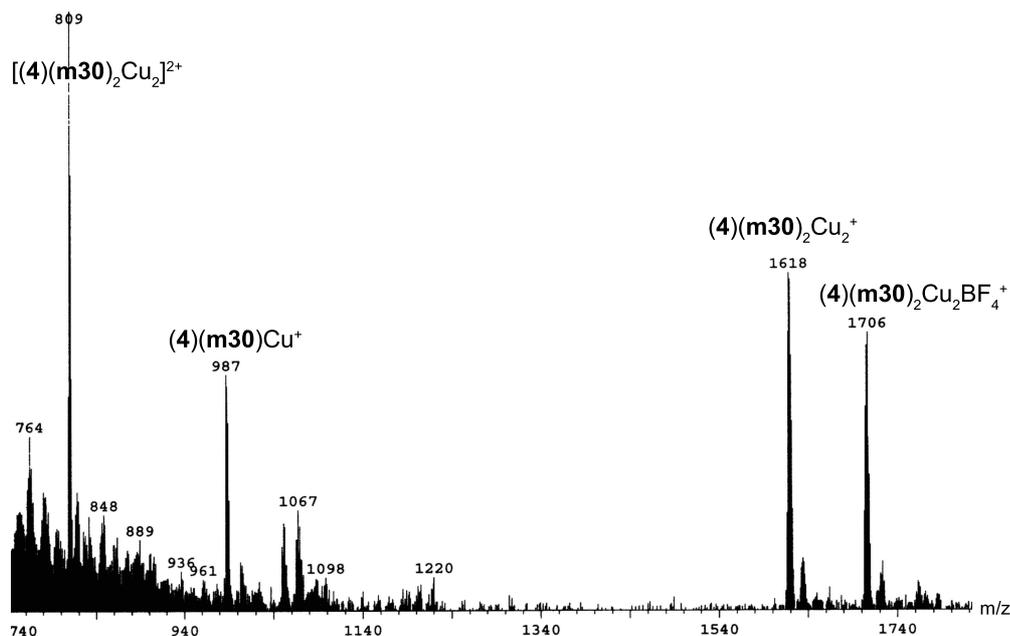


FIG. 3.18 – Spectre de masse (FAB) de  $(4)(\mathbf{m30})_2\text{Cu}_2^{2+}, 2\text{BF}_4^-$  avec les attributions des principaux pics.

La figure 3.18 présente le spectre de masse FAB du complexe  $(4)(\mathbf{m30})_2(\text{Cu}^+)_2, 2\text{BF}_4^-$ . On ne voit pas le pic moléculaire mais uniquement les pics du complexe ayant perdu un et deux contre ions ( $\text{BF}_4^-$ ) à  $m/z = 1706$  et  $1618$ . Un autre pic intense à  $m/z = 809$  correspond à l'ion di-chargé  $[(4)(\mathbf{m30})_2\text{Cu}_2]^{2+}$ .

Une analyse haute résolution en MALDI-TOF donne une masse exacte du complexe ayant perdu un contre-ion à  $m/z = 1703.46$  ce qui correspond à la masse moléculaire du complexe  $\text{C}_{92}\text{H}_{82}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Cu}_2\text{BF}_4$  avec une erreur de  $-4$  ppm.

### 3.4.5 Spectroscopies optiques

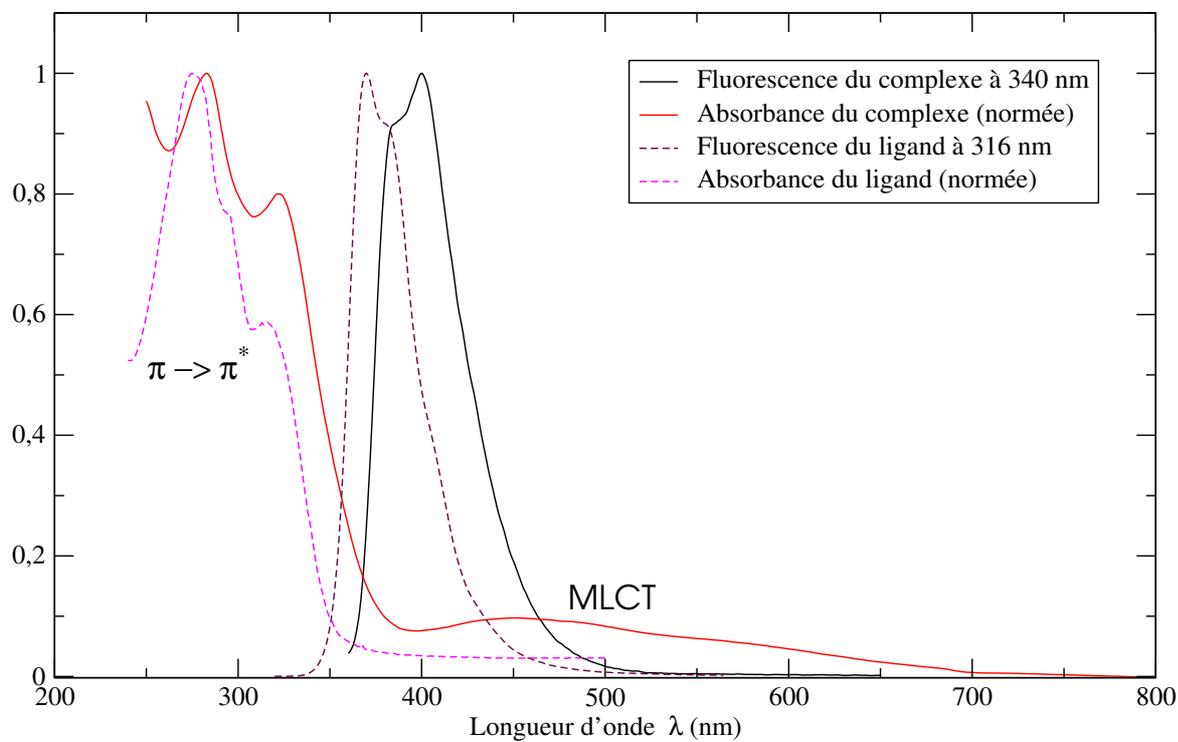


FIG. 3.19 – Spectre UV-Vis et de fluorescence du complexe  $(\mathbf{4})(\mathbf{m30})_2\text{Cu}_2^{2+}, 2\text{BF}_4^-$  (trait plein) ainsi que du ligand  $\mathbf{4}$  (trait tireté).

Le spectre UV-Vis du complexe  $(\mathbf{4})(\mathbf{m30})_2\text{Cu}_2^{2+}, 2\text{BF}_4^-$ , représenté dans la figure 3.19, présente en plus de la bande très intense attribuée aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline ( $\mathbf{4}$ ) ( $\lambda_{\text{max}} = 323 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), une transition MLCT entre les orbitales  $d$  pleines du cuivre et les orbitales  $\pi^*$  du ligand ( $\lambda_{\text{max}} = 444 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

On trouvera sur cette même figure 3.19, le spectre de fluorescence du complexe  $(\mathbf{4})(\mathbf{m30})_2\text{Cu}_2^{2+}, 2\text{BF}_4^-$ . De manière assez surprenante seule l'excitation de la bande  $\pi \rightarrow \pi^*$  permet d'obtenir une fluorescence à 400 nm alors que la bande MLCT ne présente pas de fluorescence. Ce signal de fluorescence pourrait être attribué à un léger excès de ligand ( $\mathbf{4}$ ) bien que le décalage bathochrome de 20 nm observé entre la fluorescence du complexe et celle du ligand seul semble indiquer une meilleure conjugaison entre les deux cycles phénanthrolines du ligand  $\mathbf{4}$ , donc la présence de complexe plutôt que de ligand libre. Des investigations plus poussées sont donc nécessaires pour comprendre le phénomène observé.

## 3.4.6 Électrochimie du complexe

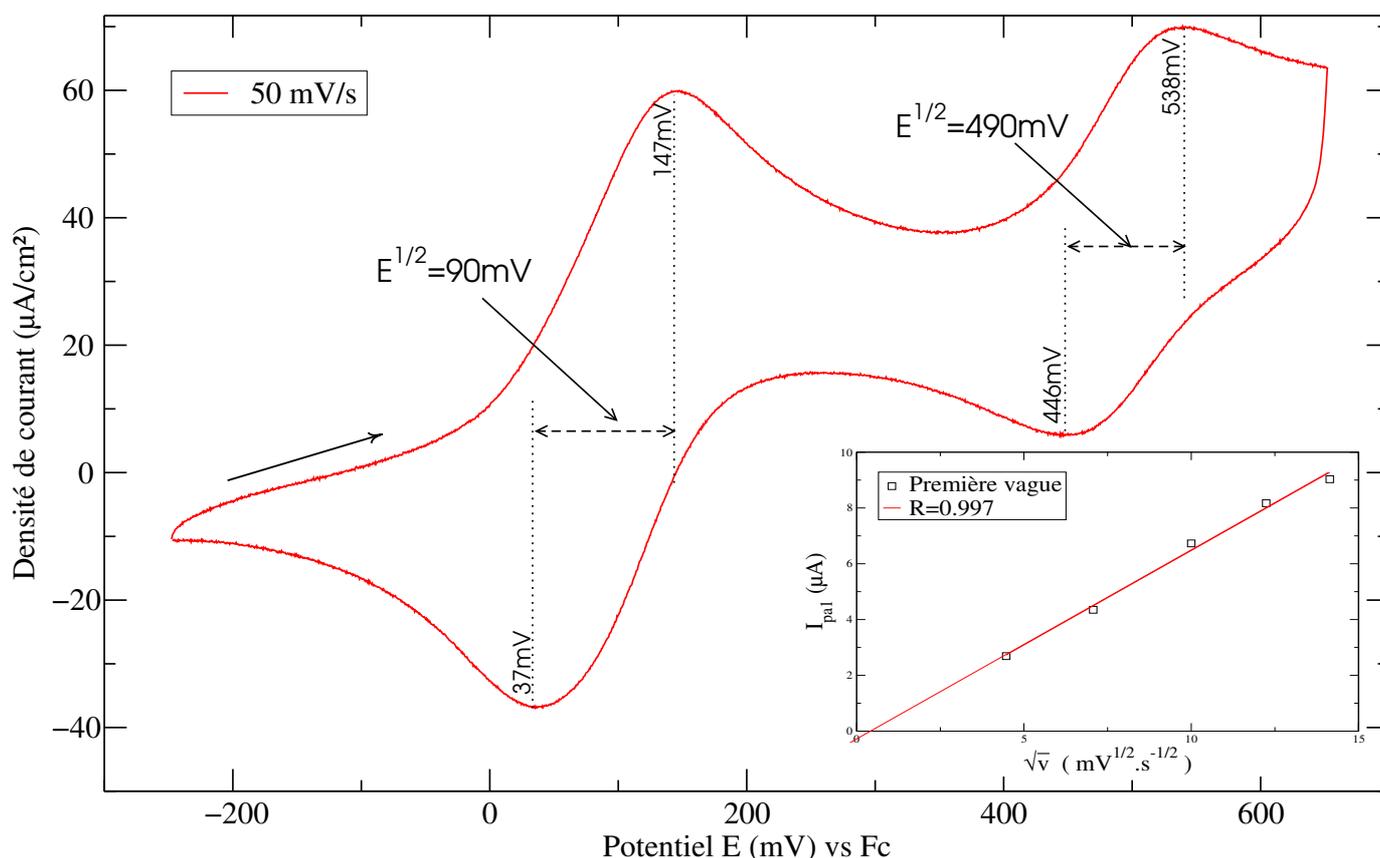


FIG. 3.20 – Voltamogramme sur Platine de  $(4)(\mathbf{m30})_2\text{Cu}_2^{2+}, 2\text{BF}_4^-$  en solution à  $2.1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ . Dans l'encadré on vérifie que  $I_{pic} \propto \sqrt{v}$  pour la première vague.

L'étude par voltamétrie cyclique du complexe bi-métallique  $(4)(\mathbf{m30})_2\text{Cu}_2^{2+}, 2\text{BF}_4^-$  montre deux signaux distincts (figure 3.20), preuve d'une **communication très importante** entre les deux métaux (ou couplage électrochimique lié à la répulsion coulombienne). Les deux vagues, attribuées à l'oxydation des complexes  $(\text{phen})(\mathbf{m30})\text{Cu}^+$  sont toutes les deux quasi-réversibles ( $\Delta E_p = 110$  et  $90 \text{ mV}$ ) dans le dichlorométhane. La différence de  $400 \text{ mV}$  entre ces deux systèmes témoigne d'une très forte interaction entre les deux sites,

sans doute superposition d'une répulsion électrostatique et d'une communication à travers le système  $\pi$  délocalisé. En effet une fois que la première oxydation a eu lieu, le complexe est chargé 3+ et arracher un électron à ce système est donc plus difficile, d'où le décalage de la seconde vague.

Avec un écart de potentiel entre les deux vagues électrochimiques de  $\Delta E_p = 400$  mV, la constante de stabilité thermodynamique du complexe chargé 3+ (constante de médiamutation) est de  $K = 6 \times 10^6$ .

Un phénomène semblable avait été observé par le laboratoire de J-P Sauvage lors de la synthèse du premier noeud moléculaire<sup>18</sup> : le noeud métallé contient deux cuivre[I] en géométrie tétraédrique. Les ligands –deux bi-phénanthrolines– forment une double hélice. Le système électrochimique ainsi réalisé présentait deux vagues monoélectroniques réversibles centrées à 240 et 480 mV. L'écart moins important entre les deux vagues s'explique par la présence d'un phényle supplémentaire entre les deux ligands phénanthrolines d'un même ligand.

Le voltampérogramme montre clairement que l'intensité de la seconde vague est plus faible que la celle associée au premier transfert électronique. Ceci peut s'expliquer par le léger défaut (voulu) de cuivre : en effet un excès de cuivre entraînerait le désenfilage du bimétallorotaxane.

Le potentiel de la première vague ( $E^{1/2} = 90$  mV) est sensiblement le même que celui d'un complexe de **m30** avec une 1,10-phénanthroline non substituée en position C<sub>2</sub> et C<sub>9</sub>. P-L Vidal avait mesuré<sup>2</sup> ( $E^{1/2} = 100$  mV) pour le complexe (**F2**)(**m30**)Cu<sup>+</sup>. D'autres complexes de cuivre[I] avec une **dpp** et une 1,10-phénanthroline non substituée présentent<sup>19</sup> des potentiels voisins ( $E^{1/2} = 40$  mV).

Complexe	$E^{1/2}([Cu^{2+}]/[Cu^+])$
(dap) <sub>2</sub> Cu <sup>+</sup>	135 mV
(P6) <sub>2</sub> Cu <sup>+</sup>	260 mV
(m30) <sub>2</sub> Cu <sup>+</sup>	85 mV
(P6)(m30)Cu <sup>+</sup>	190 mV
(T2) <sub>2</sub> Cu <sup>+</sup>	470 mV
(T2)(m30)Cu <sup>+</sup>	330 mV
(F2Me) <sub>2</sub> Cu <sup>+</sup>	460 mV
(F2)(m30)Cu <sup>+</sup>	100 mV
(F2Me)(m30)Cu <sup>+</sup>	340 mV
(F2Me)(T34)Cu <sup>+</sup>	-310 mV
(m32)(T34)Cu <sup>2+</sup> +	-570 mV
(4)(m30) <sub>2</sub> (Cu <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>	90 et 490 mV

TAB. 3.6 – Comparaison des potentiels électrochimiques des complexes tétracoordinés de cuivre avec les ligands **dap**, **m30** et **P6**.

### 3.5 Conclusion

#### Résumé des potentiels électrochimiques relevés en solution

Couple	$E^{1/2}([Co^{2+}]/[Co^+])$	$E^{1/2}([Co^+]/[Co^0])$
(dap) <sub>2</sub> Co <sup>2+</sup>	-1080 mV	-1755 mV
(m30) <sub>2</sub> Co <sup>2+</sup>	-1080 mV	-1805 mV
(P3) <sub>2</sub> Co <sup>2+</sup>	-1080 mV	-1880 mV
(P6) <sub>2</sub> Co <sup>2+</sup>	-1050 mV	-1780 mV
(P11) <sub>2</sub> Co <sup>2+</sup>	-1020 mV	-1760 mV
(T2) <sub>2</sub> Co <sup>2+</sup>	-760 mV	-1640 mV
(T2)(m30)Co <sup>2+</sup>	-890 mV	-1660 mV
(T3) <sub>2</sub> Co <sup>2+</sup>	-720 mV	-1680 mV
(F2Me) <sub>2</sub> Co <sup>2+</sup>	-750 mV	-1370 mV

TAB. 3.5 – Potentiels de réduction ( $E^{1/2}$ ) de quelques complexes de cobalt[II] (référence :  $E^{1/2}(Fc^+/Fc)$ ) d'après les références 1, 3, 14, 15, 20.

## Conclusion

Dans ce troisième chapitre consacré à la chimie inorganique ont été reportées les méthodes de préparation de divers complexes de métaux de transition basés sur les ligands dont la synthèse a été décrite au chapitre II.

On peut distinguer trois types de complexes : les systèmes en croix, complexes homoleptiques de **F2Me** encastrés autour du cuivre ou du cobalt. Ensuite quatre types de métallorotaxanes ont été étudiés, deux avec des ligands à chaîne pendante **P6**, et deux avec une structure rigide, linéaire et conjuguée avec **F2Me**. Dans chaque cas nous avons utilisé les macrocycles **m30** et **T34** qui conduisent respectivement à des métallorotaxanes tétra- et penta-coordinés. Finalement nous avons synthétisé un complexe bi-métallique en utilisant la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (**4**) et deux macrocycles **m30** en vue d'étudier la communication électrochimique entre les deux centres métalliques.

En RMN, les complexes de cuivre[I], bien que très stables, présentent une forte labilité, vérifiée sur les complexes en croix et sur les complexes avec **m30**. La RMN a toujours permis de suivre les réactions de complexation avec le zinc[II], cet ion étant moins labile.

Les complexes en croix ainsi que les complexes bimétalliques ont été modélisés, des caractéristiques physico-chimiques pouvant être comparées aux données expérimentales (fluorescence, spectres RMN) en ont été déduites. Cette étude a mis en évidence une tension au sein de la molécule liée à la répulsion stérique entre les deux macrocycles **m30**, très proches l'un de l'autre.

Finalement les études électrochimiques de ces composés se sont révélées conformes à la littérature avec un potentiel de vague du  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  fortement dépendant de la géométrie (variant entre +450 et -310 mV vs Fc) et de l'encastrement. Les complexes tétracoordinés de cuivre[I] encastrés ont des potentiels d'oxydation très élevés, les complexes pentacoordinés ont par contre un potentiel d'oxydation très bas. On vérifie ici que le potentiel de la vague du cuivre peut être modulé sur une grande plage (750mV) par un choix judicieux de ligands.

Les deux métallorotaxanes de zinc[II] pentacoordinés présentent deux vagues de réduction entre -1400 et -1900 mV semblables à celles observées dans les caténanes correspondants. Le complexe de **F2Me** s'est montré insoluble dans l'acétonitrile après la seconde réduction (pic de désorption au cyclage retour) et présente un décalage de 200 mV vers les potentiels anodiques par rapport aux complexes avec des dérivés de la DPP.

Nous avons rapporté la première étude sur des bimétallorotaxanes conjugués. La molécule synthétisée présente une forte contrainte stérique.

# Références bibliographiques

- [1] G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, M. Lapkowski, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, “Electroactive films of polypyrroles containing complexing cavities preformed by entwining ligands on metallic centers”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 15, p. 5986–5994, (1992).
- [2] J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, G. Bidan, B. Divisia-Blohorn et P.-L. Vidal, “Conjugated polyrotaxanes : improvement of the polymer properties by using sterically hindered coordinating units”, *New J. Chem.*, vol. 26, no. 10, p. 1287–1290, (2002).
- [3] C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage et J.-M. Kern, “Synthesis and electrochemical studies of catenates : stabilization of low oxidation states by interlocked macrocyclic ligands”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, no. 20, p. 7791–7800, (1989).
- [4] C. Hamann, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, “Zinc(II)-Templated Synthesis of a [2]-Catenane Consisting of a 2,2',6',2"-Terpyridine-Incorporating Cycle and a 1,10-Phenanthroline-Containing Ring”, *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 6, p. 1877–1883, (2003).
- [5] J.-P. Collin, C. O. Dietrich-Buchecker, P. Gaviña, M. C. Jimenez-Molero et J.-P. Sauvage, “Shuttles and Muscles : Linear Molecular Machines Based on Transition Metals”, *Acc. Chem. Res.*, vol. 34, no. 6, p. 477–487, (2001).
- [6] J. Kern, L. Raehm, J.-P. Sauvage, B. Divisia-Blohorn et P.-L. Vidal, “Controlled Molecular Motions in Copper-Complexed Rotaxanes : An XAS Study”, *Inorg. Chem.*, vol. 39, no. 7, p. 1555–1560, (2000).
- [7] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage et J.-M. Kern, “Templated synthesis of interlocked macrocyclic ligands : The catenands”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, no. 10, p. 3043–3045, (1984).
- [8] A. J. Pallenberg, K. S. Koenig et D. M. Barnhart, “Synthesis and Characterization of Some Copper(I) Phenanthroline Complexes”, *Inorg. Chem.*, vol. 34, no. 11, p. 2833–2840, (1995).
- [9] A. M. Albrecht-Gary, Z. Saad, C. O. Dietrich-Buchecker et J.-P. Sauvage, “Interlocked macrocyclic ligands : a kinetic catenand effect in copper(I) complexes”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, no. 11, p. 3205–3209, (1985).
- [10] C. J. Pickard et F. Mauri, “All-electron magnetic response with pseudopotentials : NMR chemical shifts”, *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 245101, p. 1–13, (2001).
- [11] A. Y. Kovalevsky, M. Gembicky, I. V. Novozhilova et P. Coppens, “Solid-State Structure Dependence of the Molecular Distortion and Spectroscopic Properties of the Cu(I) Bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline) Ion”, *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 26, p. 8794–8802, (2003).

- [12] A. Canning, D. Raczkowski, L.-W. Wang, B. Pfrommer, Y.-G. Yoon, D. Roundy, F. Mauri, M. Profeta, M. Cote, C. Pickard et P. H. J. Yates, "PARAllel Total Energy Code", (1980-2004). <http://www.neresc.gov/projects/paratec/>.
- [13] P. L. Vidal, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, G. Bidan, J. M. Kern et J. P. Sauvage, "Conjugated polyrotaxanes containing coordinating units : reversible copper(I) metalation-demetalation using lithium as intermediate scaffolding.", *Chem. Commun.*, vol. 1998, no. 5, p. 629–630, (1998).
- [14] G. Bidan, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, B. Leroy, P. L. Vidal, J. M. Kern et J. P. Sauvage, "New oligothiényl-phenanthroline ligands : precursors for polymers consisting of conjugated links entwined around transition metal", *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, vol. 95, no. 6, p. 1254–1257, (1998).
- [15] P. L. Vidal, *Synthèse et caractérisation de ligands polymères conjugués alternant oligothiophènes et complexes de métaux de transition de type bis(1,10-phénantroline)*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier : Grenoble 1, (1999).
- [16] D. J. Cardenas, A. Livoreil et J.-P. Sauvage, "Redox Control of the Ring-Gliding Motion in a Cu-Complexed Catenane : A Process Involving Three Distinct Geometries", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 47, p. 11980–11981, (1996).
- [17] A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*. Wiley : New York, 2<sup>nd</sup> ed., (2001).
- [18] C. Dietrich-Buchecker, G. Rapenne, J.-P. Sauvage, A. D. Cian et J. Fischer, "A Dicopper(I) Trefoil Knot with m-Phenylene Bridges between the Ligand Subunits : Synthesis, Resolution, and Absolute Configuration", *Chem. Eur. J.*, vol. 5, no. 5, (1999).
- [19] M. Schmittel et A. Ganz, "Stable mixed phenanthroline copper[I] complexes. Key building blocks for supramolecular coordination chemistry", *Chem. Commun.*, vol. 1997, no. 11, (1997).
- [20] M. Billon, *Préparation et étude d'électrodes modifiées par un film polymère conducteur électronique fonctionnalisé par des complexes de métaux de transition à ligands encastrés*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier : Grenoble 1, (1993).

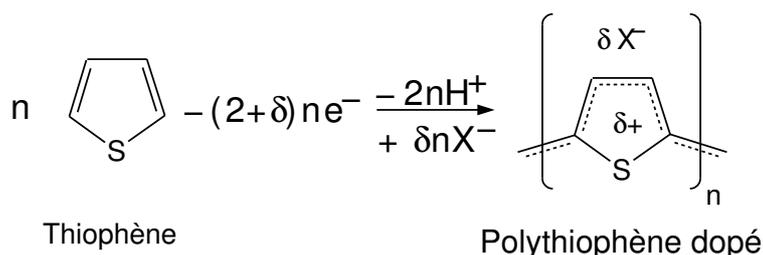
## Deuxième partie

# Synthèse et analyse des polymères



## Introduction aux électropolymérisations et à l'analyse des voltamogrammes

Cette partie rassemble les données relatives à l'électropolymérisation et à la caractérisation des films formés à partir des complexes dont la synthèse a été décrite au chapitre 3. La figure ci-dessous rappelle le bilan de l'électropolymérisation qui se fait par oxydation des monomères puis couplage des radicaux cations formé avant déprotonation. Le polymère, insoluble, précipite à la surface de l'électrode sous la forme d'un film.



Cette réaction se fait par voltamétrie cyclique, c'est-à-dire par balayage récurant sur un domaine de potentiel, sur disque de platine. À l'exception du premier balayage, chaque voltamogramme correspond à l'oxydation du polymère réduit au balayage retour précédent, à l'électropolymérisation de nouveaux monomères et à la réduction de la totalité du polymère électrodéposé. En conséquence, pour  $n$  moles de monomère électropolymérisé il est possible de déterminer une grandeur  $Q_{\text{synthèse}}$  correspondant au passage de  $n \times (2 + \delta)$  électrons en fonction de la vitesse de balayage  $v$  et du potentiel  $E$  :

$$Q_{\text{synthèse}} = \frac{1}{v} \int_{\text{cycle}} i |dE|$$

Après synthèse, l'électrode est rincée à l'aide de solvant puis transférée dans une autre cellule électrochimique ne contenant pas de monomère. La quantité d'électricité  $Q_{\text{pic}}$  associée à l'oxydation réversible du polymère  $n \times \delta$  est habituellement déterminée par la moyenne de l'air de la vague aller et retour en voltamétrie cyclique ou bien par la moitié de la surface du voltamogramme divisée par la vitesse de balayage, ce qui d'un point de vu mathématique s'écrit :

$$Q_{\text{pic}} = \frac{1}{2v} \int_{\text{cycle}} i dE$$

Dans les polypyrroles ou les polythiophènes, les taux de dopage sont habituellement de 20 à 30%, par contre, les composés étudiés ici présentent plusieurs groupes thiophènes ou pyrroles par monomère ainsi que des complexes métalliques susceptibles de donner

un signal rédox. Le tableau 3.7 présente les différents types de polymères ainsi que les relations entre le taux de dopage et les charges de synthèses ou de pics. Le taux de dopage est toujours donné par unité thiophène<sup>a</sup> ou pyrrole pour permettre une comparaison plus aisée avec les taux du polypyrrole ou celui du polythiophène. La formule donnant le taux de dopage  $\delta$  n'est exacte que si l'on suppose que le rendement de polymérisation est quantitatif.

Monomère	Charge de synthèse ( $Q_s$ )	Charge de pic ( $Q_p$ )	Taux de dopage
Pyrrole/Thiophène	$Q_s = n \times (2 + \delta)$	$Q_p = n \times \delta$	$\delta = \frac{2Q_p}{Q_s - Q_p}$
( <b>P6</b> )( <b>m30</b> )(Cu <sup>+</sup> )	$Q_s = n \times (4 + 2\delta)$	$Q_p = n \times (1 + 2\delta)$	$\delta = \frac{4Q_p - Q_s}{2(Q_s - Q_p)}$
( <b>P6</b> )( <b>T34</b> )(Zn <sup>+</sup> )	$Q_s = n \times (4 + 2\delta)$	$Q_p = n \times 2\delta$	$\delta = \frac{2Q_p}{Q_s - Q_p}$
( <b>F2Me</b> ) <sub>2</sub> Cu <sup>+</sup>	$Q_s = n \times (4 + 8\delta)$	$Q_p = n \times (8\delta + 1)$	$\delta = \frac{4Q_p - Q_s}{8(Q_s - Q_p)}$
( <b>F2Me</b> )( <b>m30</b> )Cu <sup>+</sup>	$Q_s = n \times (2 + 4\delta)$	$Q_p = n \times (4\delta + 1)$	$\delta = \frac{2Q_p - Q_s}{4(Q_s - Q_p)}$
( <b>F2Me</b> )( <b>T34</b> )Zn <sup>2+</sup>	$Q_s = n \times (2 + 4\delta)$	$Q_p = n \times 4\delta$	$\delta = \frac{Q_p}{2(Q_s - Q_p)}$

TAB. 3.7 – Formules liant les charges de synthèse et de pic ainsi que le taux de dopage ( $\delta$ ) pour les différents polymères étudiés sur une plage de potentiel comprise entre -200 et +1000 mV

D'une manière générale, si un monomère peut former  $p$  liaisons au cours de la polymérisation et qu'il contient  $q$  cycles pouvant être oxydés, la formule générale donnant le taux de dopage s'écrit :

$$\delta = \frac{pQ_p - mQ_s}{q(Q_s - Q_p)}$$

avec  $m$  la variation des degrés d'oxydation d'un site redox du monomère indépendant de la matrice polymère (complexes métalliques) sur la zone de balayage en potentiel étudié.

La mise au point d'un logiciel d'acquisition et de traitement des voltammogrammes<sup>1</sup> spécifique a permis l'automatisation de tous ces calculs d'intégrales ainsi qu'un pilotage précis du potentiostat numérique offrant en particulier une forte amplitude de balayage (4000 mV) et la possibilité de maintenir le potentiel pour permettre une électropolymérisation plus rapide. Pour que les rendements d'électropolymérisation soit quantitatifs, il faut empêcher le piègeage des radicaux cations par l'eau. Toutes les polymérisations ont

<sup>a</sup>Ce qui est discutable si on considère que la charge peut être délocalisée sur la phénanthroline dans la molécule **F2Me**

donc été faites en boîte à gants en contrôlant de manière stricte les taux d'oxygène et d'eau (<10 ppm).



# Chapitre 4

## Polymérisation et caractérisations des composés en croix.

### 4.1 Complexes de cuivre : $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$

#### 4.1.1 Électropolymérisation

Le voltamogramme présentant la polymérisation du complexe  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$  dans le dichlorométhane est montré figure 4.1. On retrouve au premier cycle la vague d'oxydation du cuivre[I]→cuivre[II] vers un potentiel  $E=510$  mV.

Dès 800 mV on constate une vague irréversible très intense correspondant à l'oxydation/polymérisation des bithiényles. Du fait du mécanisme d'électropolymérisation et de la présence de quatre unités bithiényles pour un ion cuivre[I] par monomère, cette vague est beaucoup plus importante que la vague attribuée au cuivre.

Au cours du second cycle, le signal attribué au complexe de cuivre augmente, conséquence de la superposition du cuivre immobilisé à la surface (dans le polymère) et du complexe en solution. On a donc un indice que le polymère qui s'est formé à la surface de l'électrode incorpore du cuivre dans une géométrie tétraédrique. Néanmoins le signal du cuivre semble se superposer à celui de la matrice polymère ce qui est une différence notable par rapport au complexe tétraédrique  $(\mathbf{F2Me})(\mathbf{m30})\text{Cu}^+$  étudié par P.-L. Vidal<sup>2</sup> où signal de la matrice se trouvait repoussé à des potentiels bien plus anodiques par effet de coopérativité. Il semble que le comportement de ce polymère soit semblable au  $\text{poly}(\mathbf{T3})_2\text{Cu}^+$  synthétisé par P.-L. Vidal. En effet ce polymère<sup>a</sup> présente une superposition du signal électrochimique du métal et de la matrice.<sup>3</sup> La présence effective du métal

---

<sup>a</sup> $\mathbf{T3}$  est composé d'une 1,10-phénanthroline substituée en C<sub>2</sub> et C<sub>9</sub> par deux groupes terthiophènes, substitués par des chaînes octyles pour assurer la solubilité du composé.

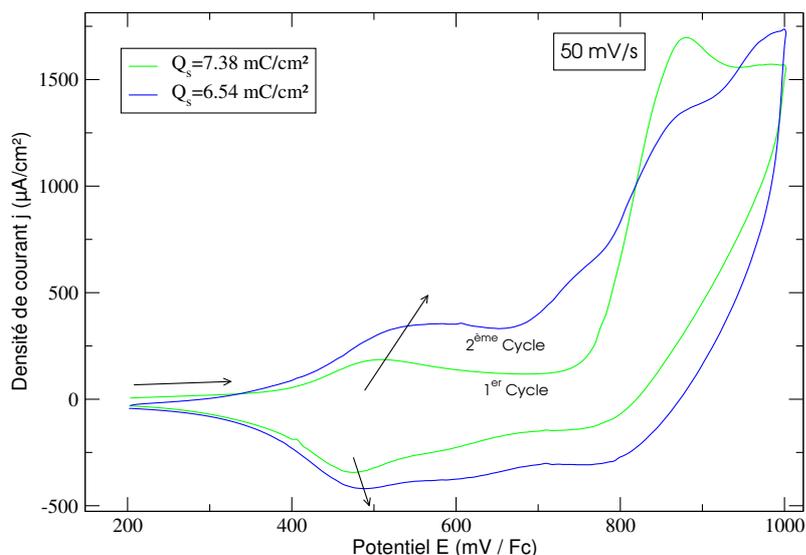


FIG. 4.1 – Voltammogrammes successifs sur disque de platine d'une solution de  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+, \text{BF}_4^-$  en solution à  $6.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ . L'ensemble des cyclage correspond à une charge de synthèse de  $Q_{\text{synthèse}} = 14 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$

dans les sites coordinants n'a pu être vérifié que par analyse aux rayons X (EXAFS et XANES).

Du fait des quatre unités bithiophènes par complexe, de la concentration et du potentiel de retour élevé, la polymérisation est très rapide et l'on obtient en deux cycles une charge de polymérisation  $Q_{\text{synthèse}} = 14 \text{ mC}/\text{cm}^2$ .

#### 4.1.2 Analyse électrochimique

Après l'électrosynthèse, le polymère orange, adhérant à l'électrode, est lavé dans du dichlorométhane et de l'acétonitrile afin d'éliminer tout le monomère. Il est analysé par voltamétrie cyclique dans une solution d'électrolyte à base de dichlorométhane. Le voltammogramme cyclique (second cycle) du film polymère est représenté en rouge, trait plein, dans la figure 4.2. L'allure des deux vagues électrochimiques centrées à 550 et 800 mV avec des faibles  $\Delta E_{\text{pic}}$  dans ce milieu électrolytique et pour la vitesse de balayage utilisée, à savoir respectivement 20 et 50 mV, sont caractéristiques de systèmes électrochimiques déposés à l'électrode. De plus les courants de pics sont bien proportionnels à la vitesse de balayage. L'ensemble de ces deux vagues intègre pour  $Q_{\text{pic}} = 6.8 \text{ mC}/\text{cm}^2$  ce qui correspond à un taux de dopage de  $\delta = 23\%$ .

Le signal du cuivre[I] se superpose à celui de la matrice polymère. Pour tenter de mettre en évidence l'incorporation de l'ion métallique au sein de la matrice polymères

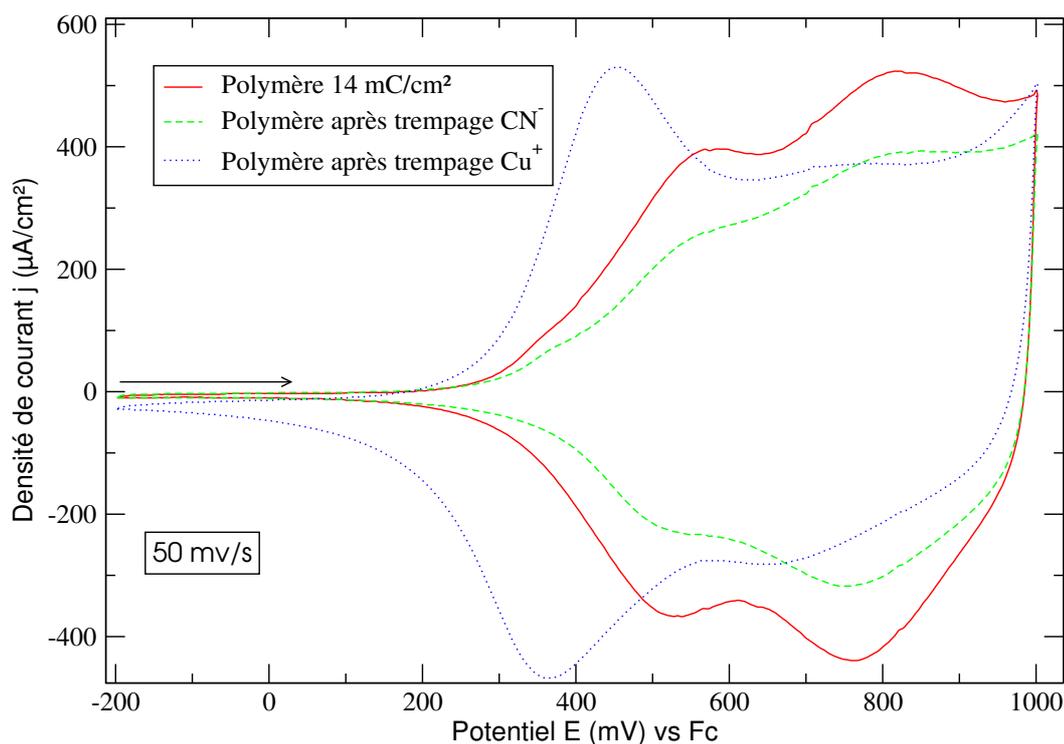


FIG. 4.2 – Voltamogrammes cycliques d'un film de poly- $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$  avec  $Q_{\text{synthèse}} = 14 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$  dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$

nous avons tenté d'extraire puis de réinsérer l'ion cuivre[I]. Ce film est immergé une heure dans une solution de cyanure de lithium dans l'acétonitrile ( $\text{LiCN } 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$   $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) avant d'être soigneusement rincé à l'acétonitrile et au dichlorométhane pour être à nouveau analysé. Le voltamogramme est reporté en vert (trait tireté) dans la figure 4.2. On observe très nettement une diminution de la réponse électrochimique du film polymère, cette diminution étant plus importante pour la première vague attribuée en partie au couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  : le cyanure a extrait le cuivre de la matrice polymère, de plus le signal de la matrice polymère semble moins structurée qu'en présence de métal. La charge de pic globale relevée vaut maintenant  $Q_{\text{pic}} = 4.9 \text{ mC}/\text{cm}^2$  ce qui correspond à un taux de dopage de  $\delta = 27\%$ . Si l'on considère que le traitement au cyanure ne détruit pas la matrice et se contente de retirer la totalité du cuivre, le taux de dopage obtenu vaut alors  $\delta = 32\%$ . Toutes ces valeurs semblent indiquer qu'il y a une charge pour trois ou quatre thiophènes ce qui suggère qu'il y a une charge par quaterthiophène

Après démétallation au cyanure, le film polymère est immergé dans une solution de cuivre[I] à  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans l'acétonitrile pendant 12 heures avant d'être à nouveau rincé et analysé par voltamétrie cyclique. Le voltamogramme est présenté en trait bleu pointillé dans le figure 4.2. On observe une vague centrée à 400 mV plus intense que celle de la

matrice polymère et plus intense que le signal initial. De plus ce signal se trouve à des potentiels inférieurs au couple du cuivre initial. Ce signal intègre pour  $Q_{\text{pic}} = 7.8 \text{ mC/cm}^2$  ce qui correspond à une remétallation à 150% (augmentation de 50% plus importante que la diminution due à la démétallation). On peut justifier ces deux phénomènes par la présence de nombreux complexes monochélates cuivre-phénanthroline. Ces complexes sont donc plus nombreux ( $1.5\times$ ), leur sphère de coordination du cuivre étant probablement complétée par des molécules de solvant (acétonitrile). Ceci peut expliquer la moindre stabilisation du centre métallique et le déplacement cathodique de la vague électrochimique. Il est intéressant de noter que le signal à 400 mV n'est pas stable aux cyclages électrochimiques et qu'il perd 50% de son intensité en dix cyclages. La non-réversibilité de la métallation semble indiquer qu'il n'y a pas d'effet d'échaffaudage (suffisant) de la part du cation lithium, conformément à ce qui avait été observé dans l'homocomplexe encastré<sup>4</sup>  $(\mathbf{T2})_2\text{Cu}^+$ .

Ce film a été traité à nouveau au cyanure et la vague à 400 mV disparaît, ne laissant que la signature de la matrice polymère, diminuée de 20% à cause du vieillissement du film.

L'action démétallante du cyanure sur le polymère fraîchement préparé semble bien indiquer que le cuivre était bien inséré dans la cavité complexante du polymère et donc que la structure obtenue est probablement celle attendue. J'ai tenté une remétallation en utilisant un sel de cobalt[II] en suivant le même protocole que pour le cuivre[I]. L'absence des pics caractéristiques associés aux couples rédox des ions cobalt complexés indique clairement que les cavités complexantes ont été détruites par la démétallation et ceci même en présence d'ions lithium. Le complexe de lithium à ligands encastrés diméthylés n'est probablement pas assez stable pour assurer le maintien de la structure pendant l'échange d'ions.

### 4.1.3 Spectroélectrochimie UV-Vis

#### Présentation

La spectroélectrochimie consiste en l'étude de la variation du spectre d'absorption UV-Vis au cours de la voltamétrie cyclique. L'électrode de travail –optiquement transparente– est constituée d'une couche d'ITO<sup>b</sup> déposé sur une lame de verre, la surface de travail est de  $1 \text{ cm}^2$ . La totalité des moyens expérimentaux mis en œuvre sont décrits en annexe, page 182.

---

<sup>b</sup>un oxyde d'indium et d'étain, optiquement transparent et conducteur électrique

### Préparation de l'échantillon

Le dépôt d'un film de polymère s'effectue comme précédemment par voltamétrie cyclique en oxydation, l'électrode étant beaucoup moins conductrice<sup>c</sup> qu'un disque de platine et la géométrie de la cellule étant particulière, les voltamogrammes sont passablement déformés. La figure 4.3, ci-contre, présente une électropolymérisation sur une électrode d'ITO. Afin d'avoir une densité optique et des variations de densité optique suffisamment importantes, la quantité de polymère électrodéposé est assez importante, on mesure  $Q_{\text{synthèse}} = 34 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

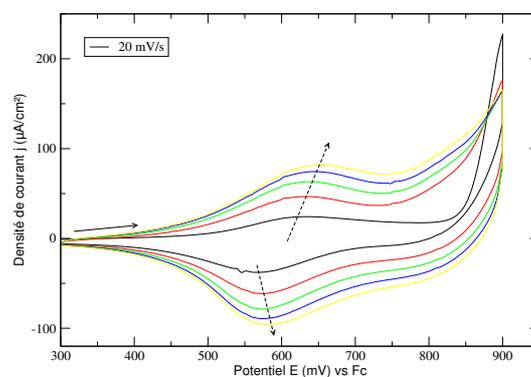


FIG. 4.3 – CV successifs sur ITO de  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$  en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ .

### Analyse par spectrométrie UV-Vis du film déposé

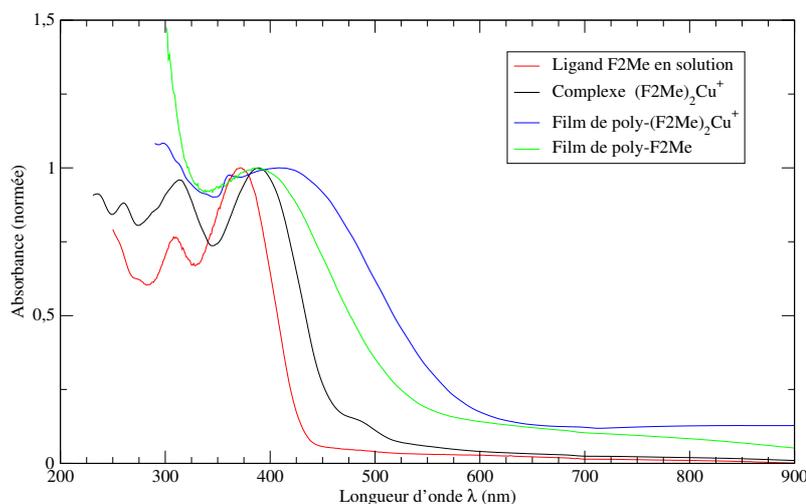


FIG. 4.4 – Spectres UV-Vis normés du ligand  $\mathbf{F2Me}$  et du complexe  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$  en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et de films (réduits) de poly- $\mathbf{F2Me}$  et de poly- $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$  déposés sur de l'ITO

La figure 4.4 présente les spectres d'absorbance UV-Vis normés de films de poly- $(\mathbf{F2Me})$  et de poly- $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$  synthétisés par électropolymérisation sur lame de verre + ITO. Ils sont comparés aux spectres d'absorption du ligand et du complexe en solution.

<sup>c</sup>L'ITO utilisé présente une résistance de  $300\Omega$  entre deux points distants de 1 cm.

Le complexe présente un déplacement bathochrome (16 nm) par rapport au ligand ainsi que l'apparition d'une bande de transfert de charge MLCT caractéristique de la présence du métal (épaulement à 480 nm). Après la polymérisation du ligand et du complexe, on observe une bande d'absorption du film beaucoup plus large et décalée vers le rouge par rapport à celle de la solution. Le décalage vers le rouge est dû à une augmentation de la longueur de conjugaison puisque l'on passe formellement d'unités bithiophènes à des unités quaterthiophènes entre deux phénanthrolines. L'élargissement de la bande est lié au fait que le composé ne soit plus en solution mais en film où les conformations sont bloquées et les interactions interchaînes sont très importantes.

### Spectroélectrochimie

Cette technique d'analyse va nous permettre d'observer une partie des phénomènes qui se passent au cours de l'oxydation électrochimique, en particulier la formation des polarons qui sont des espèces qui absorbent dans le visible. Par contre les variations de degré d'oxydation du cuivre ne seront sans doute pas visibles, en effet le complexe de cuivre[I] présente une bande de transfert de charge MLCT mais celle-ci reste dix fois moins intense que la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  (épaulement à 480 nm dans le spectre du complexe). Les complexes de cuivre[II] présentent habituellement une transitions  $d - d$  mais celle-ci est très faible car interdite d'après les règles de Laporte. Les coefficients d'extinction molaire relevés<sup>5</sup> sont de l'ordre de  $10^2$  contre  $10^3$  pour les transitions MLCT et  $10^4$  pour les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Les effets du cuivre sur la matrice polymère conjugué seront donc déduits par comparaison avec le poly(**F2Me**) seul.

Afin de limiter au maximum les erreurs expérimentales et de mettre en exergue les variations d'absorbance, la spectroélectrochimie a été enregistrée en différentielle d'absorbance :

$$dA = A(i) - A(0) = \log \frac{I_0}{I(i)} - \log \frac{I_0}{I(0)} = \log \frac{I(0)}{I(i)}$$

La figure 4.5 est composé de trois graphiques : en haut la courbe en 3D représente l'évolution du spectre UV-Vis au cours de la voltamétrie cyclique, elle se lit d'avant en arrière. La figure a été intentionnellement tronquée pour ne garder que la zone où le polymère est électroactif (Il manque les 60 premiers et derniers spectres, de -300 à +300 mV). Cette vue permet une représentation d'ensemble des phénomènes qui se produisent mais elle ne permet qu'une analyse qualitative.

Sous ce graphique sont représentés le voltamogramme (à gauche) et quelques spectres UV-Vis (à droite) pris à différents potentiels (A, B ...). Il y a correspondance entre les spectres UV-Vis (A, B ...) et les potentiels précédents. L'analyse électrochimique a été

## Variation d'Absorbance

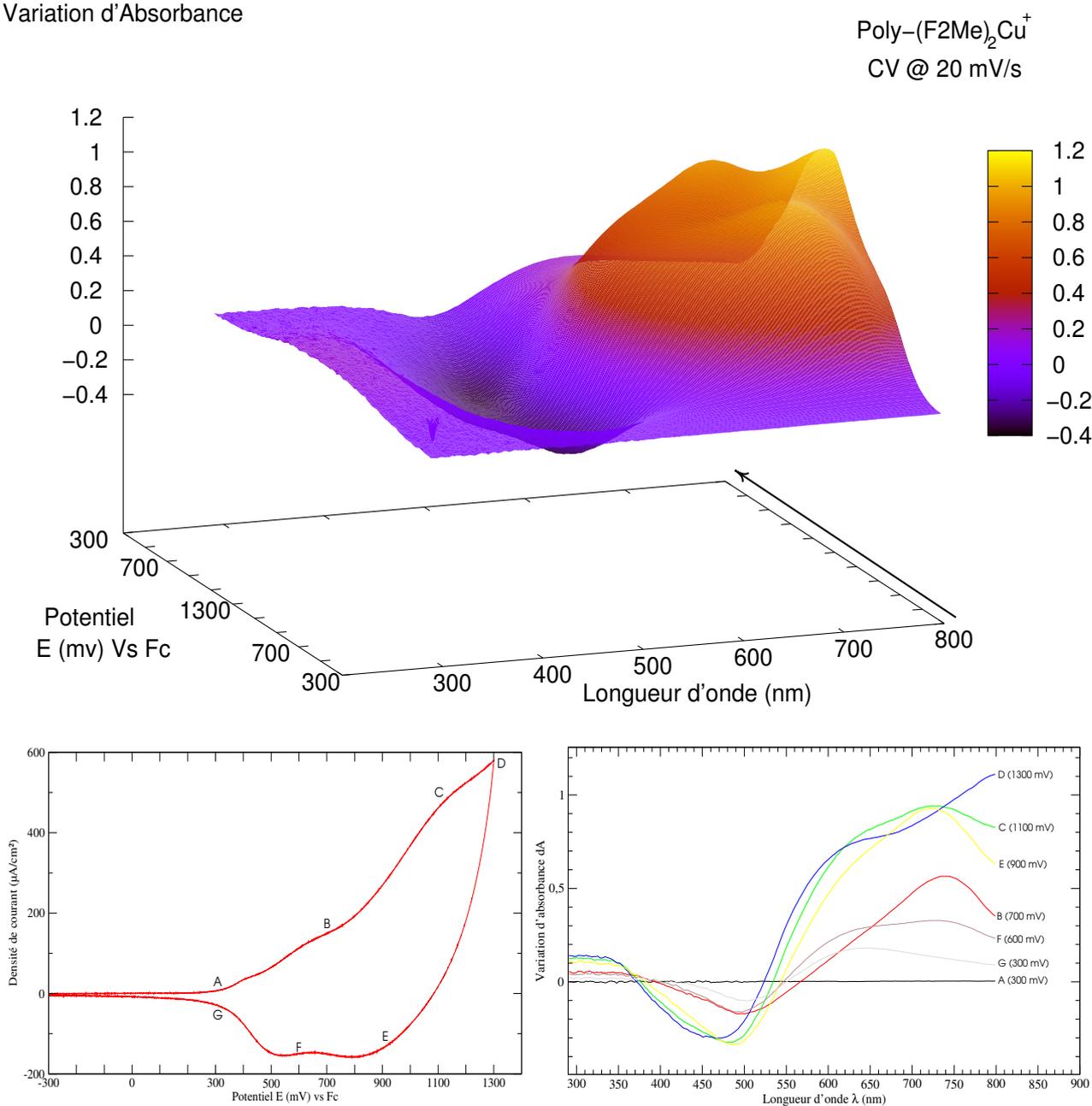


FIG. 4.5 – Variation des spectres UV-Vis couplés à la voltamétrie cyclique ( $v = 20 \text{ mV/s}$ ) d'un film de poly- $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$  déposé sur ITO ( $Q_{\text{synthèse}} = 34 \text{ mC}/\text{cm}^2$  dans  $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ); la courbe 3D représente la variation d'absorbance quand le potentiel varie entre 300 et 1300 mV; à gauche le voltamogramme; à droite quelques spectres UV-Vis représentatifs

poussée jusqu'à des potentiels très élevés qui peuvent engendrer une suroxydation irréversible du film polymère, néanmoins celui-ci a montré une bonne réversibilité des phénomènes et les spectres UV-Vis sont quasiment symétriques au balayage aller et retour.

Au cours de la voltamétrie cyclique, on peut distinguer 3 phases :

- Jusqu'à +300 mV, on ne note ni activité électrochimique, ni variation dans les propriétés optiques (spectre A).
- Entre 300 et 1000 mV, il a croissance d'une bande vers 750 nm au détriment d'une bande qui absorbe à 500 nm correspondant à la transition  $\pi - \pi^*$  du polymère neutre. Cette bande à 750 nm (le maximum varie entre 700 et 800 nm) est attribuée à une transition de la bande de conduction vers les niveaux polaroniques (spectre B, puis E et F).
- Au delà de 1000 mV, deux nouvelles bandes apparaissent au détriment de la bande polaronique, vers 600 et au delà de 850 nm. Il y a probablement recombinaison des polarons en bipolarons (spectre C et D).

Enfin, il n'y a pas de point isosbestique, indiquant qu'il y a plusieurs (plus de 2) espèces absorbantes en présence, parmi lesquelles : le polymère neutre, les polarons, les bipolarons et sans doute du polymère suroxydé, probablement constitué de zones quinoniques sur les plages de quaterthiophène.

Au cours du cyclage retour, les phénomènes inverses se produisent. À la fin du cycle électrochimique, le spectre UV-Vis présente tout juste une légère absorption résiduelle vers 600 nm au détriment d'une bande à 500 nm. Ce phénomène est lié au vieillissement du polymère et/ou à sa suroxydation. La bande résiduelle à 600 nm observée lors de la formation des bipolarons, pourrait provenir de la suroxydation irréversible partielle du polymère.

Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux précédemment obtenus<sup>6</sup> pour le polymétallororaxane (**F2Me**)(**m30**)Cu<sup>+</sup> étudié en spectroélectrochimie RPE qui avait mis en évidence très peu de polarons en comparaison au cuivre inséré dans la matrice. On en avait déduit que la majorité des charges se trouvait sous la forme de bipolarons. Ceci semble contradictoire avec les résultats exposés précédemment mais l'échelle de temps de la RPE est **beaucoup plus lent** que celui de la spectroélectrochimie UV-Vis. On peut également comparer ces résultats à ceux obtenus en spectroélectrochimie UV-Vis des polymères P4 et P6<sup>d</sup> de F. Lafolet<sup>7</sup> qui avait observé essentiellement des polarons avec une bande vers 750 nm dans le cas des systèmes présentant des unités quaterthiophènes et surtout des bipolarons dans le P6 ainsi que dans les polythiophènes régioréguliers.

---

<sup>d</sup>P4 et P6 sont composés de tétra- ou de sexithiophènes régioréguliers séparés par des groupes bipyridines

**Comparaison entre le poly-(F2Me) et le poly-(F2Me)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup>**

La figure 4.6 compare la spectroélectrochimie UV-Vis d'un film de poly-**F2Me** et de poly- $(\text{F2Me})_2\text{Cu}^+$  au cours de cyclages à des potentiels tels qu'il n'y a pas de recombinaison de polarons en bipolarons (retour limité à  $E=1000$  mV). Lors du balayage électrochimique retour, on observe cette fois-ci une excellente réversibilité de tous les phénomènes spectroélectrochimiques pour le métalpolymère de cuivre[I] alors que le polymère non métallé présente une absorption résiduelle importante vers 600 nm liée à la suroxydation de ce polymère. Ceci indique clairement qu'il y a un effet du métal sur la matrice polymère. On peut imaginer que la structure en croix des monomères induit une structure plus ordonnée du polymère rejetant les phénomènes de suroxydation à des potentiels plus élevés que dans le polymère non métallé.

Même si la présence de cuivre a été mise en évidence de manière indirecte par ces expériences de spectroélectrochimie, il nous a paru important de vérifier la présence effective du métal par une méthode permettant le dosage des éléments présents dans un matériau : la fluorescence des rayons X.

**4.1.4 Analyse par fluorescence X**

L'analyse par fluorescence des rayons X en microscopie électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons accélérés sous une tension de 20 kV. En arrivant sur l'échantillon, le ralentissement très important du faisceau d'électrons conduit à l'émission de rayons X en spectre continu, c'est le *Bremsstrahlung*. Ce rayonnement continu excite les niveaux fondamentaux (K, L, M) des atomes de l'échantillon qui réémettent un spectre de raies en se désexcitant. Chaque raie est caractéristique d'un élément et permet donc d'identifier les atomes constitutifs d'un matériau ainsi que leur dosage après déconvolution des signaux. Malheureusement ce dosage se fait avec une imprécision de 20% (systématiques) et surtout on ne peut pas doser d'éléments traces : il faut que l'élément à doser représente 1% de la masse du composé. Enfin, cette mesure n'est pas spécifique : elle ne permet pas de déterminer l'état d'oxydation de l'élément et sa topographie. Son avantage est d'être peu onéreuse et facile d'accès en comparaison de techniques liées aux rayonnements synchrotron comme l'EXAFS et le XANES.

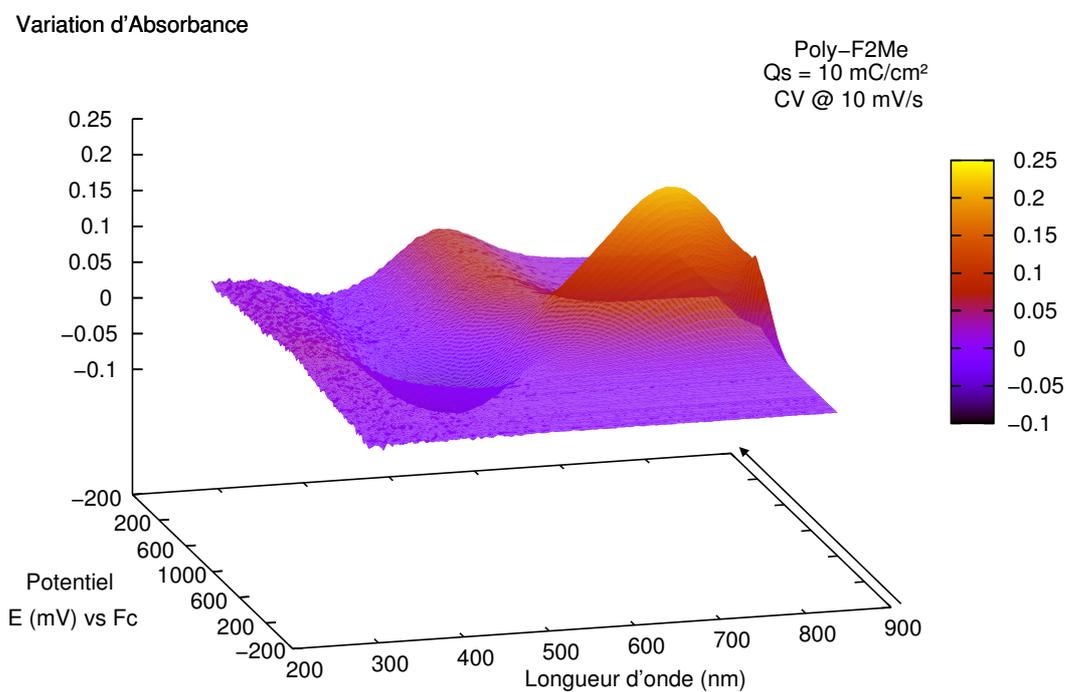
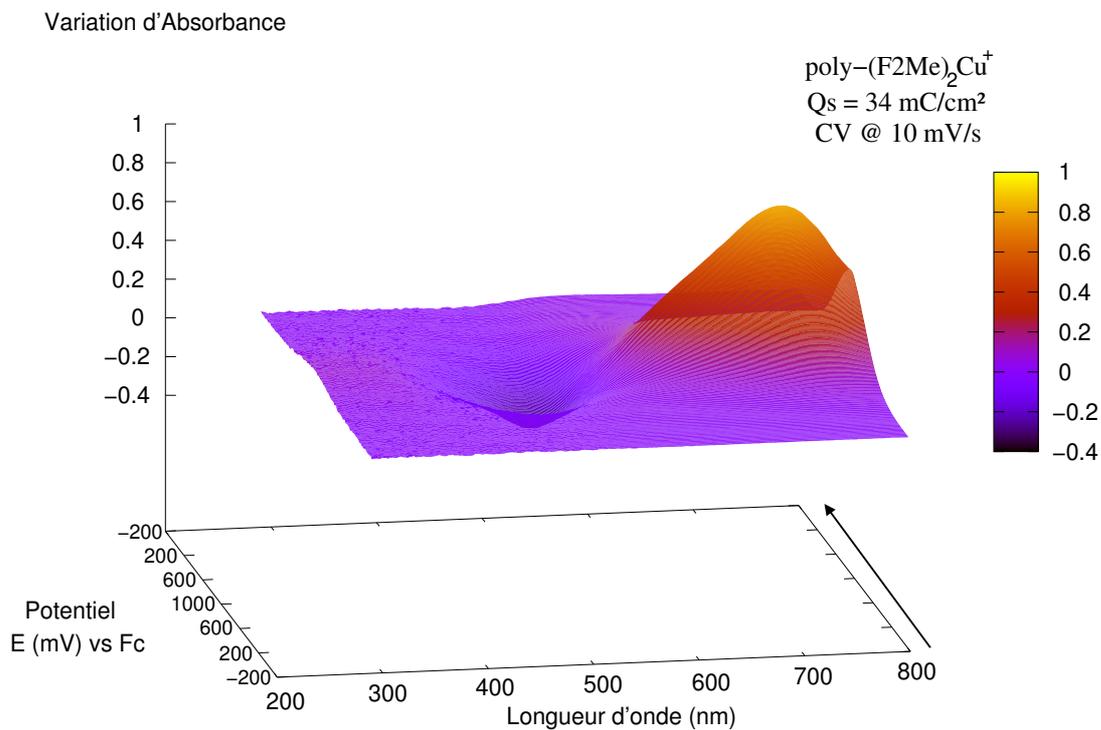


FIG. 4.6 – Courbes de spectroélectrochimie UV-Vis du poly-(**F2Me**)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup> (Q<sub>synthèse</sub> = 34 mC/cm<sup>2</sup>, en haut) et du poly-**F2Me** (Q<sub>synthèse</sub> = 10 mC/cm<sup>2</sup>, en bas) à  $v = 10$  mV/s dans CH<sub>3</sub>CN + 0.1 mol · L<sup>-1</sup> de *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>

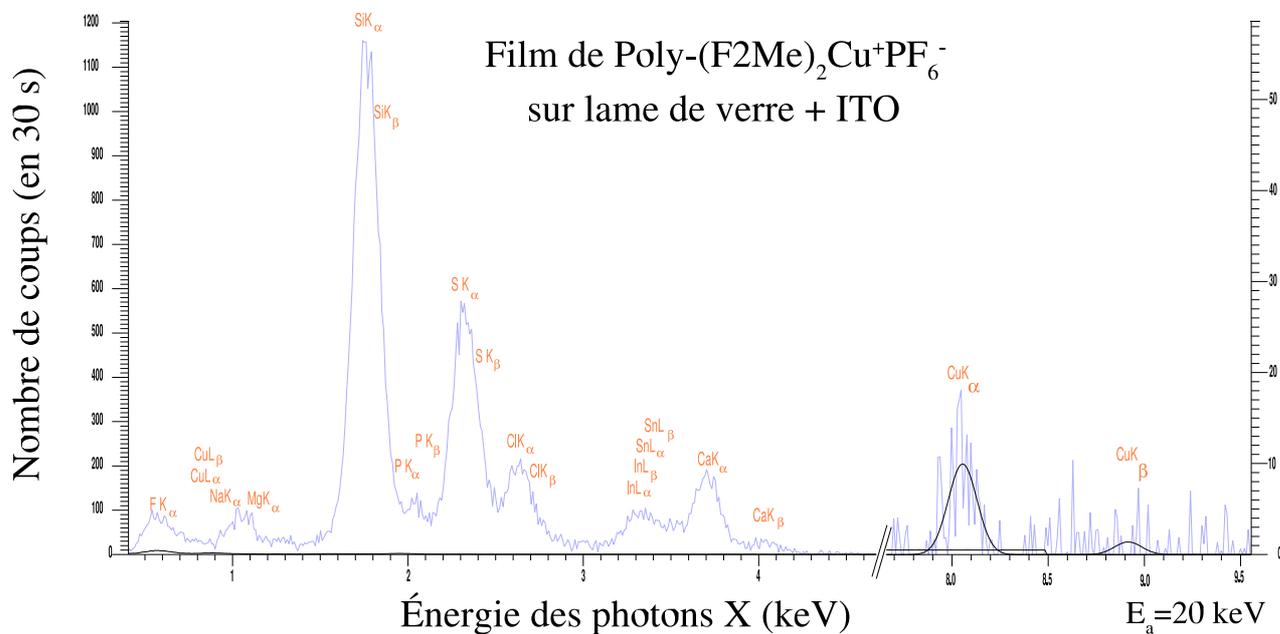


FIG. 4.7 – Spectre de fluorescence X obtenu en MEB à 20 kV sur un film de poly- $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$  déposé sur de l'ITO

L'échantillon utilisé ici est le même que celui qui a servi pour la spectroélectrochimie UV-Vis du paragraphe précédent. C'est donc un film de poly- $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$ , l'anion du sel de fond  $\text{PF}_6^-$  ayant remplacé le  $\text{BF}_4^-$  initial dans le film pour équilibrer la charge du matériau. La figure 4.7 présente l'intensité de fluorescence X en fonction de l'énergie des photons X reçus. Comme la profondeur de pénétration des rayons X est d'un micron, supérieure à l'épaisseur du film, on observe également le signal du verre ( $\text{SiO}_2$  + sels de Calcium, sodium, ...) et celui de l'ITO qui est un oxyde mixte d'indium et d'étain.

On constate bien la présence de soufre dans l'échantillon avec les deux raies  $\text{K}\alpha$  et  $\text{K}\beta$  à 2.31 eV et 2.46 eV et celle du cuivre à 8.05 et 8.90 eV. En ne nous intéressant qu'au signal relatif du soufre et du cuivre on peut déterminer la proportion des deux éléments dans le film en calculant le rapport des intensités des raies K des deux éléments après déconvolution.

Dix mesures ont été effectuées en différents endroits du film, le pourcentage relatif de chaque élément a été relevé pour en déduire le ratio soufre/cuivre reporté dans le tableau

Ratio	Soufre / Cuivre
Proportion théorique	8 / 1
Proportion mesuré	15.7 / 1

TAB. 4.1 – Proportion relative de cuivre et de soufre (molaire) dans le film de poly-(**F2Me**)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup> déposé sur de l'ITO

4.1. Le film polymère est constitué d'unités (**F2Me**)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup> composées de huit atomes de soufre pour un atome de cuivre. Le taux de métallation est donc estimé à 50% ( $\pm 10\%$ ). Nous avons vérifié que le substrat (verre + ITO) ne présente ni cuivre ni soufre.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette démétallation partielle :

- Le complexe (**F2Me**)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup> se démétalle en partie lors de la polymérisation indiquant une stabilité moindre des complexes à ligands encastrés substitués par des méthyles en comparaison des complexes substitués par des phényles ou thienyles.<sup>4,8</sup>
- Le film utilisé pour faire ces mesures a subi un grand nombre de traitements et de voltamétries cycliques qui ont pu conduire à une démétallation partielle.

**En conclusion** les analyses de fluorescence X nous ont bien permis de vérifier que le cuivre restait inséré dans la matrice polymère même après de nombreuses études électrochimiques, le taux de métallation relevé est de 50%. L'analyse par spectroélectrochimie UV-Vis n'a pas montré directement la présence de cuivre mais le métal a une influence sur la matrice polymère qui présente une meilleure réversibilité du phénomène dopage. Les porteurs de charge semblent être essentiellement des polarons, la recombinaison en bipolarons ne se produisant qu'à des potentiels très élevés. La structure du voltamogramme du film de poly-(**F2Me**)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup> en deux vagues lors d'un cyclage anodique peut s'expliquer par la formation d'un polaron sur un groupe quaterthiophène sur deux à cause de la répulsion stérique (première vague) puis la formation de polarons sur les groupes quaterthiophènes restants (seconde vague). La suroxydation (irréversible) semble liée à la formation de bipolarons.

## 4.2 Polymérisation du complexe de cobalt (**F2Me**)<sub>2</sub>Co<sup>2+</sup>

Une rapide étude électrochimique a été menée sur les complexes en croix du cobalt[II]. Elle concerne simplement l'électropolymérisation du (**F2Me**)<sub>2</sub>Co<sup>2+</sup> et l'étude électrochi-

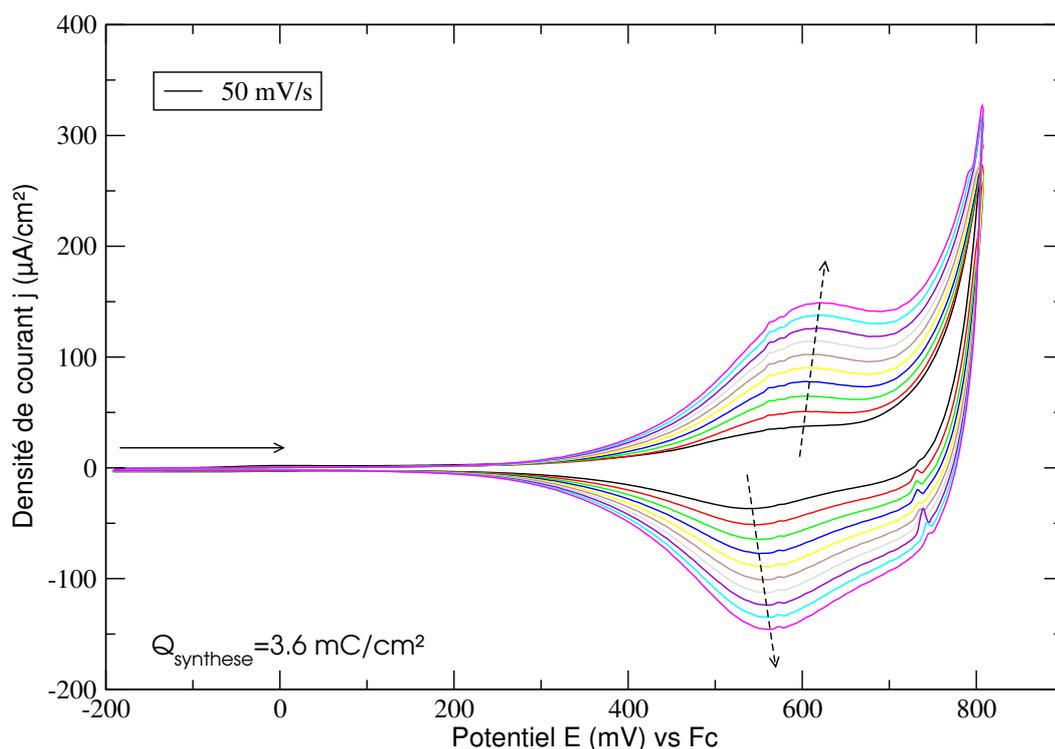


FIG. 4.8 – Voltammogrammes cycliques sur disque de platine montrant l'électropolymérisation du complexe  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{BF}_4^-$  à  $1.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$

mique du film formé.

#### 4.2.1 Électropolymérisation du complexe

La polymérisation du complexe  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Co}^{2+}$  (la synthèse est décrite page 85) se fait par cyclages anodiques itératifs jusqu'au potentiel d'oxydation des unités bithiophènes du monomère, vers 800 mV.

La figure 4.8 présente les voltammogrammes relevés lors de la polymérisation du complexe de cobalt[II]. On note une augmentation régulière du signal attribué à la matrice polymère vers 600 mV. À chaque cycle, la charge de synthèse est quasiment constante avec  $Q_{\text{synthèse}} = 0.3 \text{ mC/cm}^2/\text{cycle}$ . Le film synthétisé ainsi correspond donc à  $Q_{\text{synthèse}} = 3.6 \text{ mC/cm}^2$ .

Après la synthèse, ce film a été soigneusement rincé dans l'acétonitrile et le dichlorométhane pour enlever toute trace de complexe monomère, avant d'être étudié par voltamétrie cyclique dans une solution d'électrolyte à base de dichlorométhane.

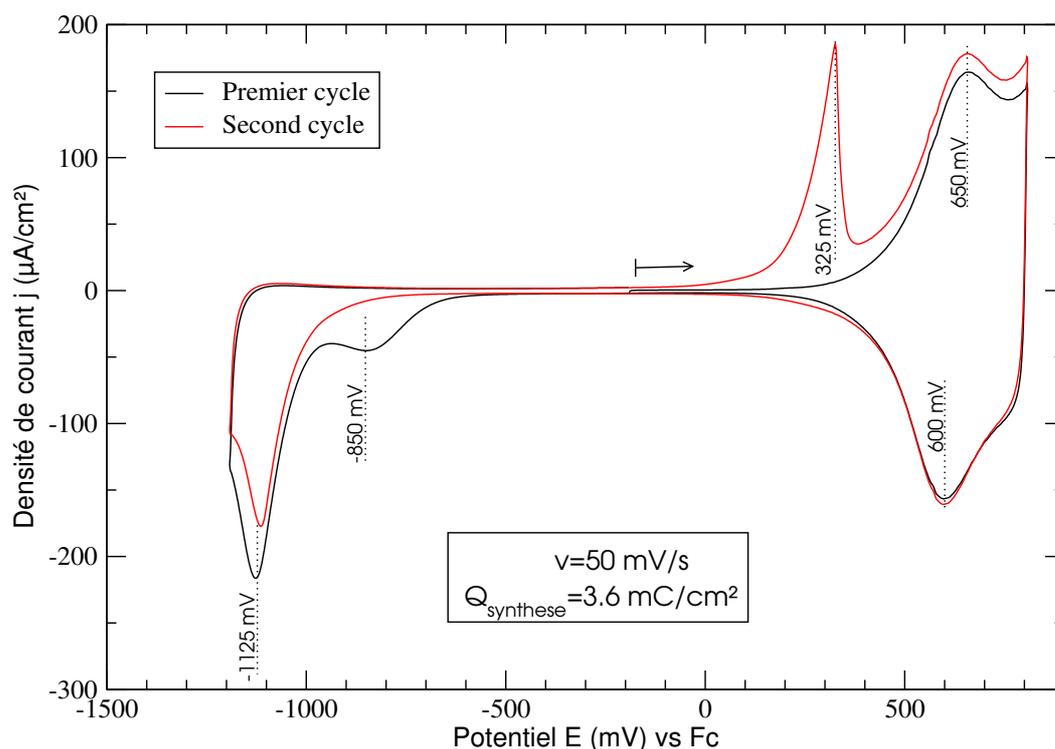


FIG. 4.9 – Voltamétrie cyclique d'un film de poly-(**F2Me**)<sub>2</sub>Co<sup>2+</sup> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0.2 mol · L<sup>-1</sup> de *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>

#### 4.2.2 Analyse électrochimique du film polymère

La figure 4.9 présente le voltamogramme du film électrosynthétisé précédemment. Les deux premiers cycles sont présentés, le balayage commence à  $-200 \text{ mV}$  et augmente jusqu'à  $+800 \text{ mV}$  avant de diminuer jusqu'à  $-1200 \text{ mV}$ . On observe en oxydation le signal caractéristique de la matrice polymère vers  $600 \text{ mV}$ . Lors du premier balayage cathodique, on observe deux vagues irréversibles à  $-850 \text{ mV}$  et  $-1125 \text{ mV}$ . Ces potentiels ne correspondent pas aux potentiels de réduction des couples redox du cobalt présentés par le monomère en solution. Au balayage suivant la première vague disparaît. Ces résultats indiquent clairement que les cavités complexantes ne sont pas conservées lors de l'électropolymérisation. Lors du deuxième balayage anodique on observe un prépic<sup>9</sup> à  $+325 \text{ mV}$  lié à l'oxydation du polymère réduit au balayage précédent.

### 4.3 Conclusion

Nous avons rapporté dans ce chapitre les premiers polymères à base de monomères « en croix » incorporant du cuivre[I] et du cobalt[II]. Les deux types de ligands s'élec-

tropolymérisent très bien, à partir de potentiels relativement faible (800 mV vs Fc). Les polymères « en croix » de cobalt[II] n'ont pas montré la réponse électrochimique du métal caractéristique du cobalt dans un environnement tétraédrique. Cependant, la présence de propriétés rédox particulières dans le domaine cathodique suggère la présence de cobalt dans un environnement différent. Pour confirmer cette hypothèse, des expériences aux rayons X seraient utiles.

Dans le cupro-polymère, on observe une superposition du signal rédox du couple  $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$  avec le signal de la matrice polymère, celle-ci étant faiblement influencée par le métal. La démétallation du polymère est irréversible et toute réinsertion ultérieure de métal a été impossible. La présence de cuivre au sein de la matrice a été mise en évidence par fluorescence des rayons X, la quantité de métal dosée par cette méthode semble indiquer un taux de métallation de l'ordre de 50%.

Des études en spectroélectrochimie UV-Vis ont permis la caractérisation des porteurs de charge lors du dopage  $p$  du poly- $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$  : il se forme des polarons sans recombinaison jusqu'à 1000 mV. Le polymère métallé poly- $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$  présente une excellente réversibilité du dopage  $p$  en comparaison au polymère non métallé poly- $(\mathbf{F2Me})$ , indiquant une structuration du polymère à l'échelle locale. Au delà de 1000 mV, on observe une recombinaison associée à une dégradation irréversible du polymère (suroxydation).

La structure caractéristique de la matrice polymère ainsi que les taux de dopage calculés ( $\delta = 25\%$  en moyenne) suggèrent qu'il se forme un polaron par unité tétrathiényle, sans délocalisation sur les phénanthrolines. La structure en deux bandes distinctes serait liée à la répulsion coulombienne entre deux polarons, ils se formerait d'abord des polarons en alternance, une unité tétrathiényle sur deux pour limiter la répulsion. Une fois la moitié des polarons formés, une oxydation supplémentaire conduit à la seconde vague.



# Références bibliographiques

- [1] J. Kieffer, “Volta, pilotage de potentiostat EG&G, acquisition et traitement des données”, (2003). <http://www.terre-adelie.org/volta.html>.
- [2] J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, G. Bidan, B. Divisia-Blohorn et P.-L. Vidal, “Conjugated polyrotaxanes : improvement of the polymer properties by using sterically hindered coordinating units”, *New J. Chem.*, vol. 26, no. 10, p. 1287–1290, (2002).
- [3] P. L. Vidal, *Synthèse et caractérisation de ligands polymères conjugués alternant oligothiophènes et complexes de métaux de transition de type bis(1,10-phénantroline)*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier : Grenoble 1, (1999).
- [4] G. Bidan, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, B. Leroy, P. L. Vidal, J. M. Kern et J. P. Sauvage, “New oligothiényl-phenanthroline ligands : precursors for polymers consisting of conjugated links entwined around transition metal”, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, vol. 95, no. 6, p. 1254–1257, (1998).
- [5] C. Hamann, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, “Zinc(II)-Templated Synthesis of a [2]-Catenane Consisting of a 2,2',6',2"-Terpyridine-Incorporating Cycle and a 1,10-Phenanthroline-Containing Ring”, *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 6, p. 1877–1883, (2003).
- [6] B. Divisia-Blohorn, F. Genoud, C. Borel, G. Bidan, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, “Conjugated Polymetallo-rotaxanes : In-Situ ESR and Conductivity Investigations of Metal-Backbone Interactions”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 22, p. 5126–5132, (2003).
- [7] F. Lafalet, *Nouveaux matériaux polymères conjugués et métallés : étude électrochimique et photophysiques*. Thèse de doctorat, INPG, (2003).
- [8] G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, M. Lapkowski, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, “Electroactive films of polypyrroles containing complexing cavities preformed by entwining ligands on metallic centers”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 15, p. 5986–5994, (1992).
- [9] G. Zotti, G. Schiavon et S. Zecchin, “Irreversible processes in the electrochemical reduction of polythiophenes. Chemical modifications of the polymer and charge-trapping phenomena”, *Synth. Met.*, vol. 72, no. 3, p. 275–281, (1995).



# Chapitre 5

## Polymétallorotaxanes pendants

Dans ce chapitre nous allons étudier la polymérisation de métallorotaxanes réalisés à partir de « fils » moléculaires **P6** et de macrocycles incluant une terpyridine (**T34**) et pour comparaison une phénanthroline (**m30**). Ces métallorotaxanes s'électropolymérisent par les unités pyrroles substitués à l'azote des ligands **P6**. Le choix de l'unité polymérisable se justifie par le fait que quelle que soit l'unité mise en jeu, 3-thiophène, 3-pyrrole ou N-pyrrole, l'électroactivité de la matrice est située à un potentiel plus anodique que la réponse du métal pentacoordiné. Or la fonctionnalisation des N-pyrrole est aisément réalisable. Ces résultats complètent les travaux précédents sur les polymétallorotaxanes pendants tétracoordinés substitués à l'azote ou en position 3 du pyrrole.<sup>1-4</sup>

### 5.1 Polymérisation et analyse du complexe de cuivre (**P6**)(**m30**)Cu<sup>+</sup>

#### 5.1.1 Électropolymérisation du complexe

Les voltamogrammes cycliques correspondant à la polymérisation du complexe (**P6**)(**m30**)Cu<sup>+</sup> en solution dans l'acétonitrile sont représentés figure 5.1. Le potentiel anodique de retour a été systématiquement augmenté de 20 mV pour obtenir une électrodéposition d'un film épais, sans succès. Par exemple, la figure 5.1 montre clairement au premier balayage la vague d'oxydation irréversible du N-méthylpyrrole à 1000 mV. Au deuxième balayage, l'intensité de cette vague chute indiquant une passivation de l'électrode. Même après 20 cycles, on n'observe pas d'augmentation de l'intensité de la vague à 190 mV ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas de dépôt de complexe de cuivre à l'électrode.

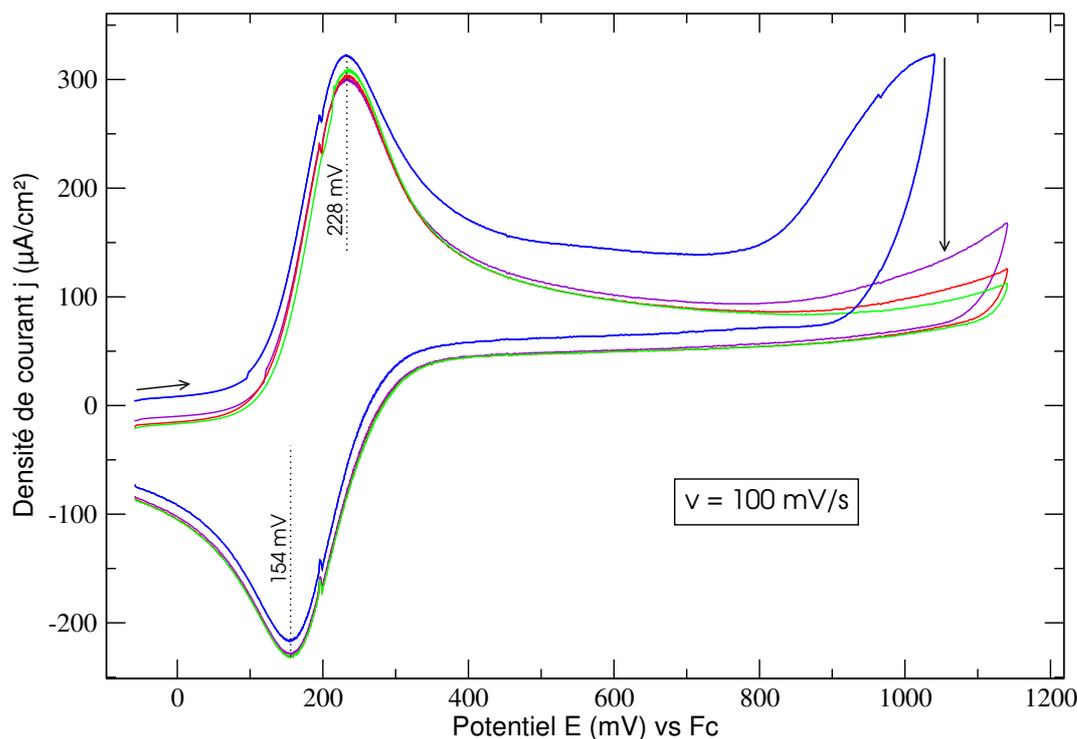


FIG. 5.1 – Voltamétrie cyclique du complexe  $(\mathbf{P6})(\mathbf{m30})\text{Cu}^+$  en solution à 1.7 mM dans  $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$

La figure 5.2, ci-contre, présente l'intégrale  $Q_{\text{synthèse}}$  calculée entre 600 et 900 mV pour vingt balayages en oxydation. On observe une diminution très rapide de la « charge de polymérisation » jusqu'à une valeur constante vers  $2 \text{ mC}/\text{cm}^2/\text{cycle}$ . Cette asymptote ne correspond pas à de la polymérisation mais à l'oxydation du complexe de cuivre[I] (intégration du régime diffusif).

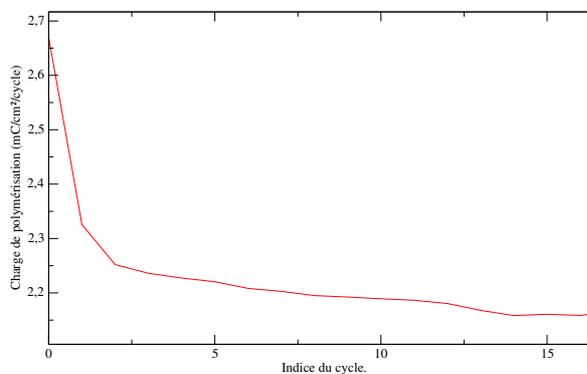


FIG. 5.2 – Évolution de la quantité de polymère déposé à la surface de l'électrode

### 5.1.2 Analyse électrochimique du film polymère

Toutes ces études semblent indiquer qu'il n'y a pas de croissance d'un film de polymétallorotaxane  $(\mathbf{P6})(\mathbf{m30})\text{Cu}^+$  à l'électrode. Pourtant il y a bien un fin film jaune déposé à l'électrode. Le voltamogramme de l'électrode modifié dans un électrolyte à base d'acé-

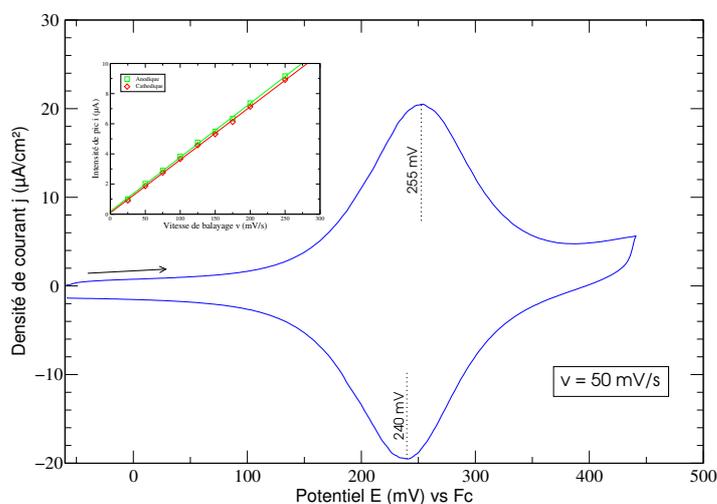


FIG. 5.3 – Voltamperogramme d'un film de poly-(P6)(m30)Cu<sup>+</sup> déposé à la surface de l'électrode analysé dans CH<sub>3</sub>CN + 0.1 mol · L<sup>-1</sup> de nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> ; la courbe I<sub>pic</sub> en fonction de la vitesse de balayage est mise en insert

tonitrile montre bien un signal électrochimique à  $E^{1/2} = 250$  mV, caractéristique de ce type de métallopolymère immobilisé à l'électrode.

La vague à  $E^{1/2} = 250$  mV est parfaitement réversible et présente la forme caractéristique de gaussienne, les balayages aller et retour étant symétriques par rapport à l'axe des potentiels. Cette vague est attribuée conjointement<sup>5</sup> à la matrice polymère et au couple [Cu<sup>II</sup>]/[Cu<sup>I</sup>] quand le métal est en géométrie tétraédrique. L'écart entre les vagues d'oxydation et de réduction est très faible (15 mV), ce qui est cohérent avec un système immobilisé à l'électrode.

On peut estimer la quantité de matière déposée à la surface de l'électrode par la charge de pic ( $Q_{pic} = 60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). Cette valeur, très faible, indique bien qu'il y a peu de matière électroactive immobilisée à la surface de l'électrode. Si on considère que le système électrodéposé est composé d'un cuivre tétracoordiné pour deux pyrroles avec un taux de dopage de  $\delta = 25\%$ , cette valeur correspond à 2.5 monomères par nm<sup>2</sup> ce qui indique qu'il n'y a qu'une **monocouche de oligo/poly-métallorotaxane adsorbé** à la surface de l'électrode. Par contre la valeur de cette charge de pic est bien indépendante de la vitesse de balayage et du temps : on ne constate pas de perte de matière active au cours des cyclages successifs.

La courbe présentant l'intensité des pics anodiques et cathodiques en fonction de la

vitesse de balayage est représentée en insert dans la figure 5.3. On constate une très bonne proportionnalité entre l'intensité des pics et la vitesse de balayage, indiquant bien que le polymétallorotaxane de cuivre est immobilisé à la surface de l'électrode et que la quantité de matière immobilisée ne varie pas (pas de démétallation avec les cyclages).

Notons finalement la qualité de ces courbes, très proches des courbes théoriques, car l'épaisseur de complexe déposée est très faible et qu'il n'y a donc pas de problèmes liés à la chute ohmique due à la présence d'une couche de polymère faiblement conducteur.

En conclusion, le complexe **(P6)(m30)Cu<sup>+</sup>** s'électrodépose bien mais probablement uniquement sous forme de monocouche. La quantité qui se dépose à l'électrode reste très faible, probablement car il y a très peu d'unités pyrroles (2) par monomère. La taille du complexe métallique induit des contraintes stériques trop importantes pour qu'une chaîne polymère conjuguée suffisamment longue puisse se former. Pour contourner ce problème, nous avons envisagé une copolymérisation avec le N-méthylpyrrole lui-même.

### 5.1.3 Copolymérisation de **(P6)(m30)Cu<sup>+</sup>** avec le N-méthylpyrrole

La copolymérisation du **(P6)(m30)Cu<sup>+</sup>** et du N-méthylpyrrole (mélange équimolaire) a été réalisée dans l'acétonitrile. Les voltamogrammes enregistrés lors de cette électropolymérisation montrent la croissance de la réponse associée à la formation d'un film électroactif sur l'électrode (figure 5.4).

#### Analyse du film issu de la copolymérisation de **(P6)(m30)Cu<sup>+</sup>** avec le N-méthylpyrrole

La figure 5.5 présente le voltamogramme du film synthétisé précédemment. D'une manière attendue, on observe bien la réponse de la matrice polymère qui se superpose<sup>5</sup> à celle du couple Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup>.

Un test de démétallation/remétallation a été effectué sur ce film et semble indiquer que peu de cuivre[I] est inséré dans le film polymère. En effet la charge de pic calculée pour les trois voltamogrammes de la figure 5.5 est de  $Q_{\text{pic}} = 1.94 \text{ mC/cm}^2$  pour le film après synthèse et de  $1.81 \text{ mC/cm}^2$  après démétallation, ce qui correspond à un taux de métallation de 7% et un taux de dopage de la matrice polymère de  $\delta = 18\%$ . Après la démétallation, un trempage de l'électrode modifiée dans une solution de cuivre[I] (CuBF<sub>4</sub>, 0.1 mol.L<sup>-1</sup> dans CH<sub>3</sub>CN) pendant une heure n'a pas permis de rémétaller le film de façon appréciable. On en déduit que les cavités complexantes n'ont probablement pas été conservées au cours de la démétallation ou qu'elles sont trop diluées pour permettre une

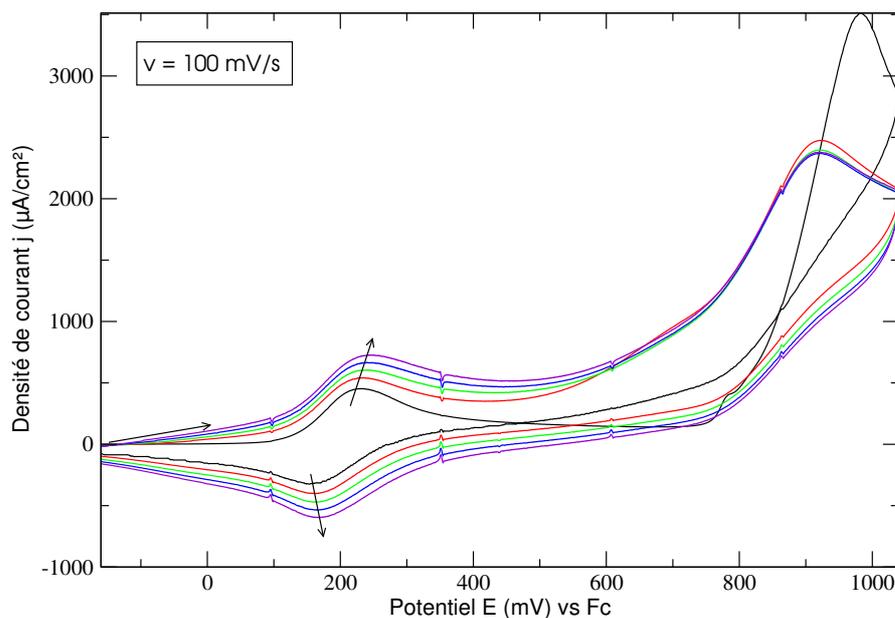


FIG. 5.4 – Voltammogrammes cycliques sur disque de platine d'un mélange équimolaire de (P6)(m30)Cu<sup>+</sup> et de N-méthylpyrrole en solution à 2 mM dans CH<sub>3</sub>CN + 0.1 mol · L<sup>-1</sup> de nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>

reméttallation.

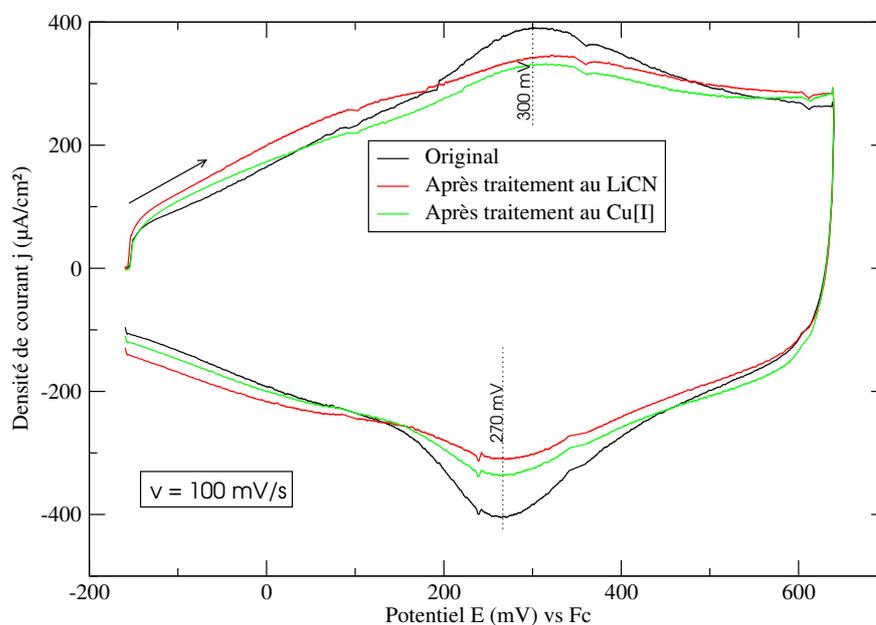


FIG. 5.5 – Voltammogrammes cycliques d'un film de poly-(P6)(m30)Cu<sup>+</sup> + NMP) ( $Q_{\text{synthèse}} = 20 \text{ mC/cm}^2$ ) dans CH<sub>3</sub>CN + 0.1 mol · L<sup>-1</sup> de nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (noir); après traitement au LiCN (rouge) puis au CuBF<sub>4</sub> (vert).

## 5.2 Polymétallorotaxane pentacoordiné au cuivre (P6)(T34)Cu<sup>+</sup>

Bien que le métallorotaxane pentacoordiné au cuivre (P6)(T34)Cu<sup>+</sup> ait été obtenu en solution, il n'a pas été possible d'obtenir de film de polymère contenant des métallorotaxanes pentacoordinés de cuivre basés sur le ligand P6.

## 5.3 Polymérisation et analyse du complexe de zinc (P6)(T34)Zn<sup>2+</sup>

### 5.3.1 Électropolymérisation du complexe

Comme dans le cas des complexes de cuivre avec P6 et m30, le complexe pentacoordiné au zinc est assez difficile à électropolymériser : on n'observe pas d'augmentation progressive du signal relatif à la matrice polymère au cours des cyclages et de plus le signal en oxydation diminue petit à petit indiquant une passivation progressive de l'électrode.

J'ai observé la meilleure électropolymérisation lors d'un seul cyclage, lent ( $v=5$  mV/s) jusqu'au potentiel de 900 mV dans une solution du complexe dans un électrolyte à base de dichlorométhane ( $C = 6.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Après la synthèse, un fin film –jaune translucide à l'état réduit– est déposé à la surface de l'électrode. La charge de synthèse mesurée est de  $Q_{\text{synthèse}} = 1.3 \text{ mC/cm}^2$ .

### 5.3.2 Analyse électrochimique du film polymère

Le voltamogramme cyclique du film précédent est présenté dans la figure 5.6. Les voltamogrammes en oxydation puis en réduction ont été séparés et le premier cycle a été retiré car il présentait d'importants phénomènes de prépics liés à la réorganisation de la matrice polymère. Les flèches indiquent la variation des intensités au cours des cycles successifs.

On constate dans un premier temps qu'en oxydation, la matrice polymère (polypyrrole) donne un signal vers 280 mV, les vagues d'oxydation et de réduction sont donc bien au même potentiel avec un écart entre les pics quasi-nul. Ce signal est stable sur de nombreux cyclages. La valeur de la charge de pic pour la matrice polymère est de  $Q_{\text{pic}} = 94 \mu\text{C/cm}^2$ , soit très peu comparée à la charge de synthèse. Cet écart peut s'expliquer par une oligo/polymérisation loin de l'électrode sans précipiter à l'électrode. On note que le polymère présente des phénomènes capacitifs. Comme dans le cas du métallorotaxane

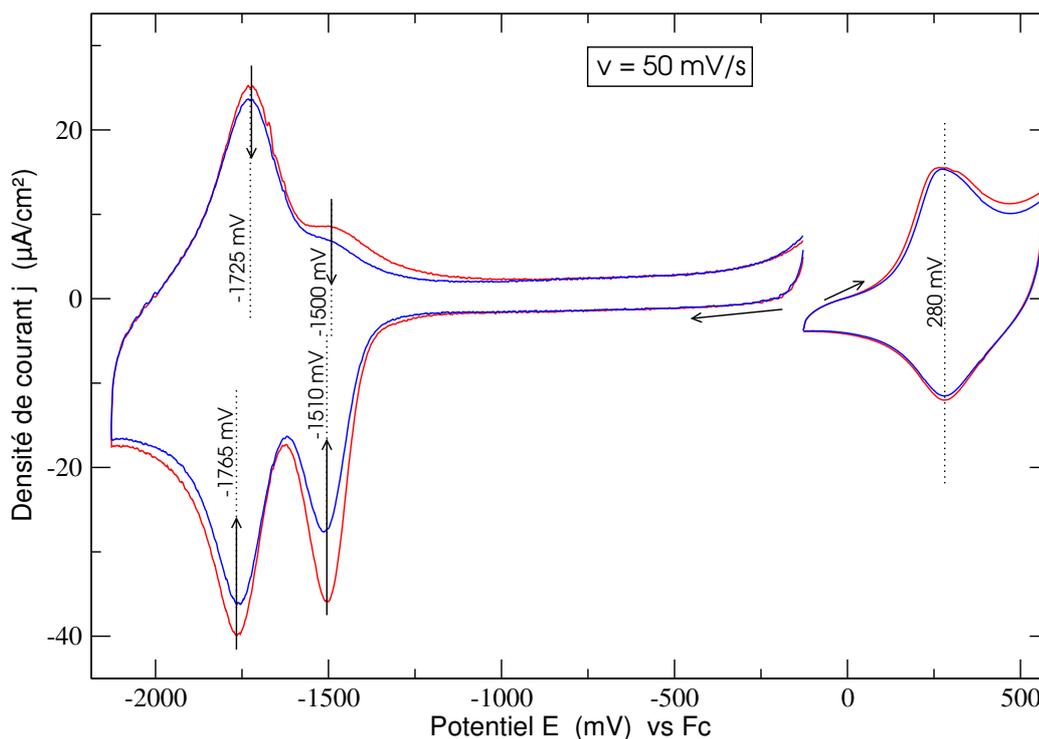


FIG. 5.6 – Voltamétrie cyclique d'un film de poly-(P6)(T34)Zn<sup>2+</sup> ( $Q_{\text{synthèse}} = 1.3 \text{ mC/cm}^2$  dans  $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$

tétracoordiné au cuivre[I], le facteur limitant la polymérisation est vraisemblablement la faible longueur de conjugaison des unités pyrroles en comparaison du volume du site complexant.

Le voltamogramme en réduction montre deux vagues à -1500 mV et -1750 mV, l'une caractéristique d'un système quasi-reversible, l'autre réversible en accord avec les propriétés électrochimiques connues des complexes de zinc pentacoordinés.<sup>6</sup> On constate qu'au cours des cyclages successifs, il y a une diminution progressive du signal, indiquant une faible stabilité des degrés formels zinc[I] et zinc[0] pentacoordinés.

Pour ce polymère, nous disposons de deux moyens de calculer le taux de dopage : d'une part avec la formule classique donnée en introduction à cette partie, dont l'hypothèse est que le rendement de polymérisation est quantitatif :  $\delta = 16\%$ . D'autre part en comparant la charge de pic de la matrice et du complexe rédox. Pour cette dernière, la mesure ( $Q_{\text{pic}} = 400 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ ) a été effectuée sur le deuxième cycle afin de s'affranchir des phénomènes de prépics.<sup>7</sup> Le taux de dopage est alors de  $\delta = 23\%$ . Ces deux estimations du taux de dopage –relativement différentes– nous permettent d'accéder au rendement de polymérisation  $\eta = 55\%$  qui est loin d'être quantitatif!

Les tests de démétalements par trempage dans une solution de cyanure de lithium

(0.1 mol.L<sup>-1</sup> dans CH<sub>3</sub>CN + 0.1 mol·L<sup>-1</sup> de *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) ont conduit à une dénaturation du film polymère, par la suite il n'a plus été possible d'insérer de métal, ni le zinc[II], ni le cobalt[II]. Notons qu'un trempage de ce film dans une solution de cuivre[II] dans l'acétonitrile (0.1 mol.L<sup>-1</sup>) conduit à une suroxydation de la matrice polymère.

## 5.4 Conclusion

Alors que les complexes encastrés (P6)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup> et (P6)<sub>2</sub>Zn<sup>2+</sup> électropolymérisent et se déposent à l'électrode en film épais,<sup>5</sup> les métallorotaxanes à base de P6 de cuivre et de zinc avec les ligands m30 et T34 (respectivement) forment un film mince sans augmentation de la quantité de polymère déposé à l'électrode. En effet les métallorotaxanes ne présentent que deux unités pyrroles par complexe (masse molaire d'environ 1.4 kg/mol) alors que dans les complexes encastrés il y a quatre unités pyrroles par complexe (pour des masses moléculaires voisines).

Comme il se forme un dépôt fin de polymère à la surface de l'électrode, les déplacements ioniques sont faciles et rapides. Les voltamogrammes d'analyse de ces films présentent des vagues rédox bien résolues pour les changements de degrés d'oxydations du métal. Le polymétallorotaxane de cuivre[I] tétracoordiné poly-(P6)(m30)Cu<sup>+</sup>, présente une bonne stabilité aux cyclages alors que le polymétallorotaxane de zinc n'est que faiblement stable aux cyclages cathodiques avec une diminution très rapide des vagues rédox associées au complexe de zinc[II], ce qui semble indiquer une perte progressive du métal.

Comme prévu, les systèmes rédox (complexes métalliques) sont indépendants de la matrice polymère, et présentent une additivité des signaux de la matrice et du complexe métallique. Dans le cas du cuivre on observe une superposition des signaux du complexe et de la matrice.

## Références bibliographiques

- [1] J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, G. Bidan, M. Billon et B. Divisia-Blohorn, “Electroactive films with a polyrotaxane organic backbone”, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, vol. 8, no. 7, p. 580–582, (1996).
- [2] M. Billon, B. Divisia-Blohorn, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, “Electroactive Polymer Films of Silver Complexes with Intertwined and Interlocked Ligands : the AgI-Ag<sup>0</sup> Redox Couple as a Topological Probe”, *J. Mater. Chem.*, vol. 7, no. 7, (1997).
- [3] G. Bidan, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, J. M. Kern et J. P. Sauvage, “Functionalization of polythiophene by a copper complex with fitting ligands”, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, vol. 8, p. 1045–1055, (1992).
- [4] G. Bidan, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, J.-M. Kern, L. Raehm et J.-P. Sauvage, “Electrode-deposited films of polyrotaxanes : electrochemically induced gliding motion.”, *New J. Chem.*, vol. 22, no. 11, p. 1139–1141, (1998).
- [5] G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, M. Lapkowski, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, “Electroactive films of polypyrroles containing complexing cavities preformed by entwining ligands on metallic centers”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 15, p. 5986–5994, (1992).
- [6] C. Hamann, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, “Zinc(II)-Templated Synthesis of a [2]-Catenane Consisting of a 2,2',6',2"-Terpyridine-Incorporating Cycle and a 1,10-Phenanthroline-Containing Ring”, *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 6, p. 1877–1883, (2003).
- [7] G. Zotti, G. Schiavon et S. Zecchin, “Irreversible processes in the electrochemical reduction of polythiophenes. Chemical modifications of the polymer and charge-trapping phenomena”, *Synth. Met.*, vol. 72, no. 3, p. 275–281, (1995).



# Chapitre 6

## Polymétallorotaxanes linéaires conjugués pentacoordinés

Ce chapitre présente l'électropolymérisation des métallorotaxanes pentacoordinés linéaires construits à partir du ligand conjugué **F2Me** et du macrocycle **T34**. L'assemblage de ces deux ligands a été réalisé par l'action de différents sels de cuivre[I] ou de zinc[II] qui devraient maintenir la structure par effet de matrice pendant l'électropolymérisation.

### 6.1 Polymétallorotaxane poly-(**F2Me**)(**T34**)Cu<sup>+</sup>

Lors de l'électropolymérisation du (**F2**)(**m30**)Cu<sup>+</sup>, P.-L. Vidal<sup>1,2</sup> avait constaté une diminution très importante du signal attribué à l'ion métallique. Cette démétallation a été attribuée à l'oxydation en cuivre[II] dans un environnement tétraédrique peu favorable du fait de l'absence de substitution en  $\alpha$  des azotes et donc de sa décomplexation avant électropolymérisation. En remplaçant le macrocycle **m30** par le **T34**, la géométrie de la cavité complexante devient pentacoordinante, plus favorable au cuivre[II].

#### 6.1.1 Électropolymérisation du complexe

Le voltamogramme présentant l'électropolymérisation par balayages itératifs en potentiel du complexe (**F2Me**)(**T34**)Cu<sup>+</sup> (dont la synthèse est décrite page 92) est présenté dans la figure 6.1. Lors du premier balayage sur le domaine de potentiel du couple Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup> pentacoordiné, on observe bien la réponse électrochimique caractéristique d'un transfert monoélectronique lent centré à  $E^{1/2} = -310$  mV associé au centre métallique du métallorotaxane pentacoordiné avant son électropolymérisation. En cyclant vers des potentiels plus anodiques mais n'atteignant pas le pied de la vague d'oxydation irréversible

des unités bithiényles, la réponse électrochimique du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  n'est pas modifiée (figure 6.1, deuxième cycle). En revanche, le troisième cycle dont le potentiel d'inversion permet l'électropolymérisation des unités thiényles, permet bien d'observer au balayage retour une nouvelle vague associée à la formation d'une matrice polymère située à 600 mV et la disparition de la réponse électrochimique du cuivre pentacoordiné en solution. On constate l'absence d'une réponse caractéristique d'un cuivre pentacoordiné immobilisé à l'électrode.

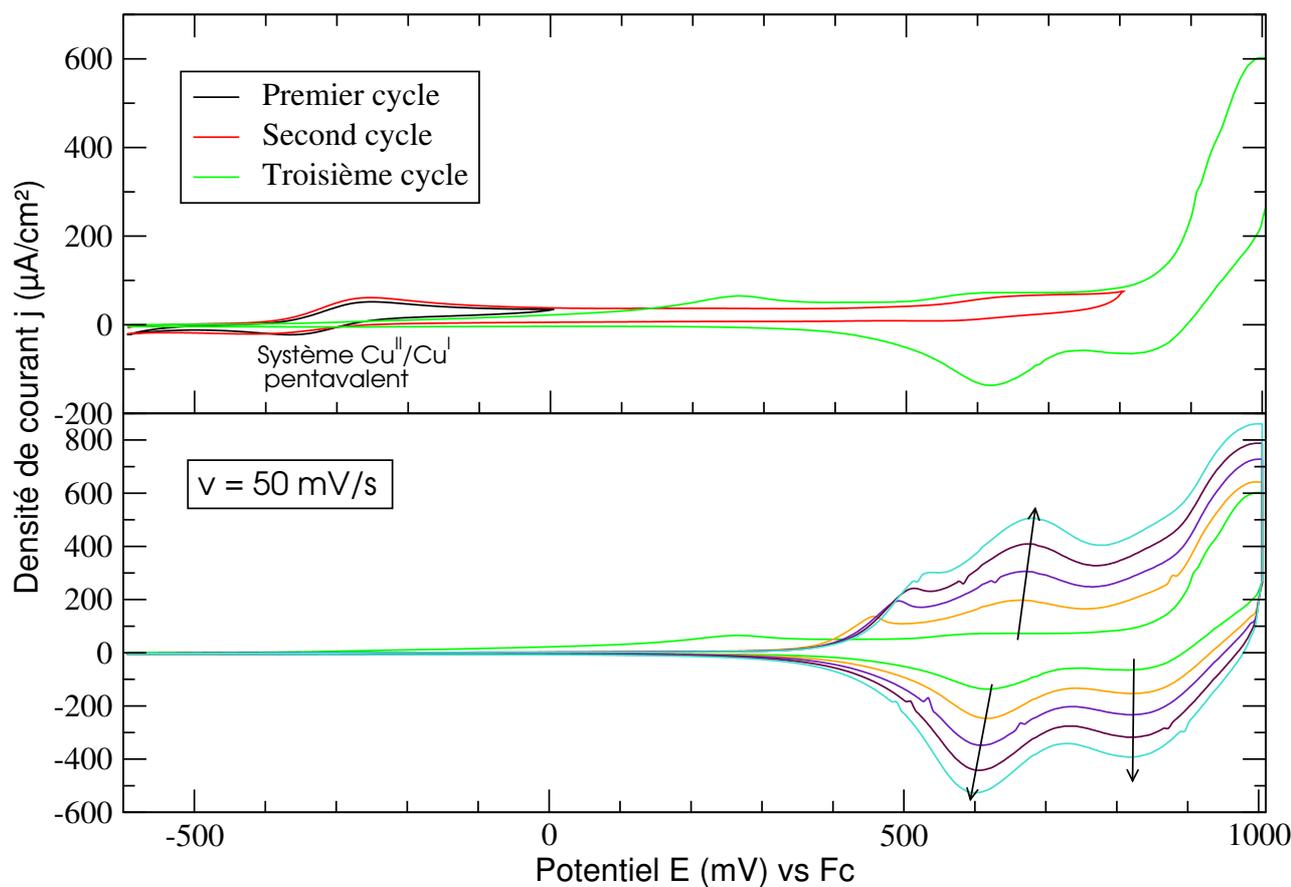


FIG. 6.1 – Voltammogrammes cycliques successifs sur disque de platine d'une solution de  $(\mathbf{F2Me})(\mathbf{T34})\text{Cu}^+$  à  $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ . L'ensemble des cyclages correspond à une charge de synthèse de  $Q_{\text{synthèse}} = 15.4 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$

À chaque balayage suivant (partie inférieure de la figure 1.1), le potentiel a été maintenu pendant deux secondes à 1000 mV afin de diminuer le temps d'électrosynthèse et de limiter les éventuelles dégradations du film par cyclages d'oxydation et réduction inutiles. Ce film a été polymérisé par le passage d'une charge de synthèse  $Q_{\text{synthèse}} = 15 \text{ mC}/\text{cm}^2$ .

### 6.1.2 Analyse électrochimique du film polymère

Après l'électropolymérisation ( $Q_{\text{synthèse}} = 15 \text{ mC/cm}^2$ ), le film précédent est soigneusement rincé dans le dichlorométhane et l'acétonitrile puis analysé par voltamétrie cyclique dans une solution d'acétonitrile (+  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ), solvant dont les propriétés vis-à-vis du transport des ions sont bien meilleures que celles du dichlorométhane. Le voltamogramme est représenté dans la figure 6.2.

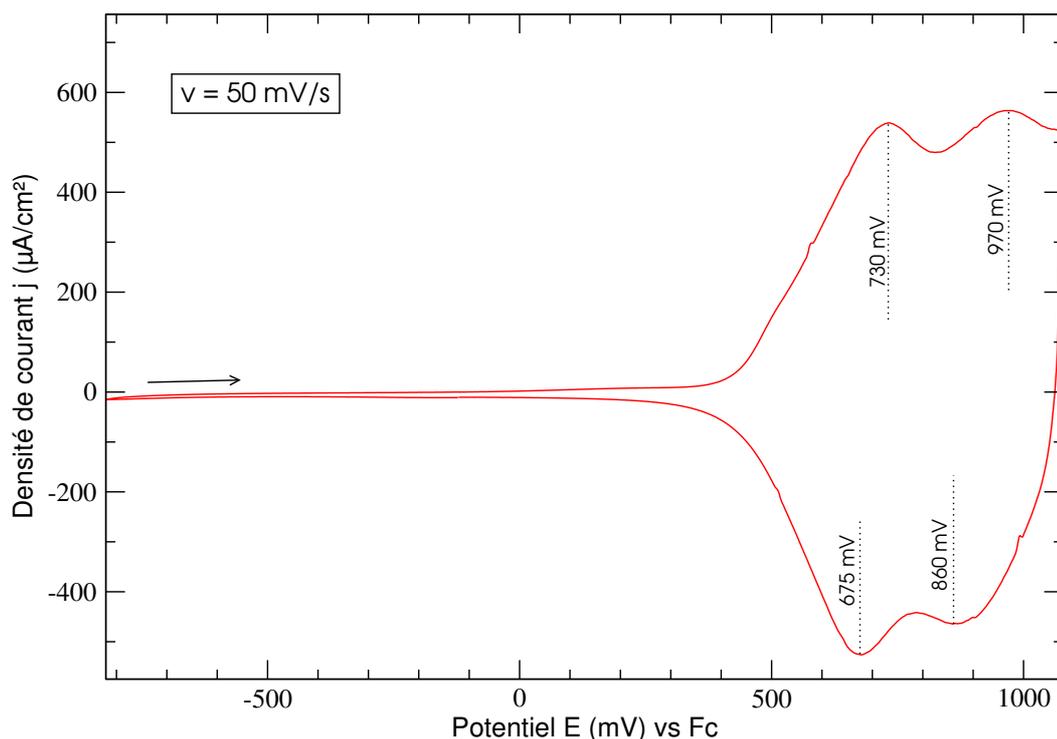


FIG. 6.2 – Voltamogramme cyclique d'un film de poly-(F2Me)(T34)Cu<sup>+</sup> ( $Q_{\text{synthèse}} = 15.4 \text{ mC/cm}^2$ ) dans  $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$

Ce voltamogramme présente, dans le domaine anodique, deux vagues rédox réversibles, bien résolues, situées à  $E^{1/2} = 700$  et  $920 \text{ mV}$  caractéristiques d'oligothiophènes à quatre unités thiényles dont les extrémités sont substituées par des groupes non électroactifs. La charge de pic mesurée  $Q_{\text{pic}} = 5.3 \text{ mC/cm}^2$  donne un taux de dopage  $\delta = 26\%$  ce qui suggère une charge pour quatre thiophiophènes comme c'était le cas pour les polymères « en croix ». L'égalité des charges mises en jeu pour chacun de ces deux transferts électroniques successifs indique clairement que les charges sont bien localisées sur des chaînes conjuguées et que leur oxydation se produit de manière successive.

Dans le domaine cathodique, le cyclage du film dans l'acétonitrile ne permet pas d'observer une réponse caractéristique du cuivre pentacoordiné tout comme lors de la synthèse

dans le dichlorométhane.

Devant cette absence de réponse du cuivre pentacoordiné dans le polymère précédent, il nous a paru intéressant d'essayer une autre stratégie de synthèse du polymétallorotaxane de cuivre mettant à profit les propriétés des polymétallorotaxanes vis-à-vis des échanges d'ions. L'électrosynthèse précédente fait intervenir un changement du degré d'oxydation du cuivre donc un changement de sa sphère de coordination avant électropolymérisation pouvant induire une certaine instabilité du complexe. Le zinc[II] dans un environnement pentacoordinant ne présente pas cet inconvénient. En effet cet état redox est stable jusqu'à des potentiels très supérieurs à l'oxydation des unités bithiényles. L'électropolymérisation du métallorotaxane de zinc[II] peut donc conduire avec succès à la synthèse d'un polymétallorotaxane de zinc[II] puis par démétallation-métallation au polymétallorotaxane de cuivre[II]. Cette approche sera détaillée ci-après dans le paragraphe relatif aux polymétallorotaxanes pentacoordinés conjugués de zinc[II], page 151.

### 6.1.3 Analyse par fluorescence des rayons X

Étant donné que le métallopolymère encastré tétracoordiné poly-(**F2Me**)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup> présente des domaines d'électroactivité du site métallique et de la matrice qui se superposent, il est possible que le cuivre ne soit pas inclus dans sa cavité complexante dans le polymère, malgré les expériences de démétallation. En effet, l'analyse par fluorescence des rayons X n'est caractéristique ni de l'état d'oxydation ni de la topographie du cuivre. Il nous a donc paru intéressant d'analyser les polymères synthétisés à partir des métallorotaxanes (**F2Me**)(**T34**)Cu<sup>+</sup> ou (**F2Me**)(**T34**)Cu<sup>2+</sup> sur différents supports, à savoir du platine et de l'ITO.

La figure 6.3 présente l'analyse en énergie du spectre de fluorescence X obtenu sur un film de « poly-(**F2Me**)(**T34**)Cu<sup>2+</sup> », électropolymérisé sur une électrode de platine avec une charge de synthèse  $Q_{\text{synthèse}} = 120 \text{ mC/cm}^2$  (film très épais).

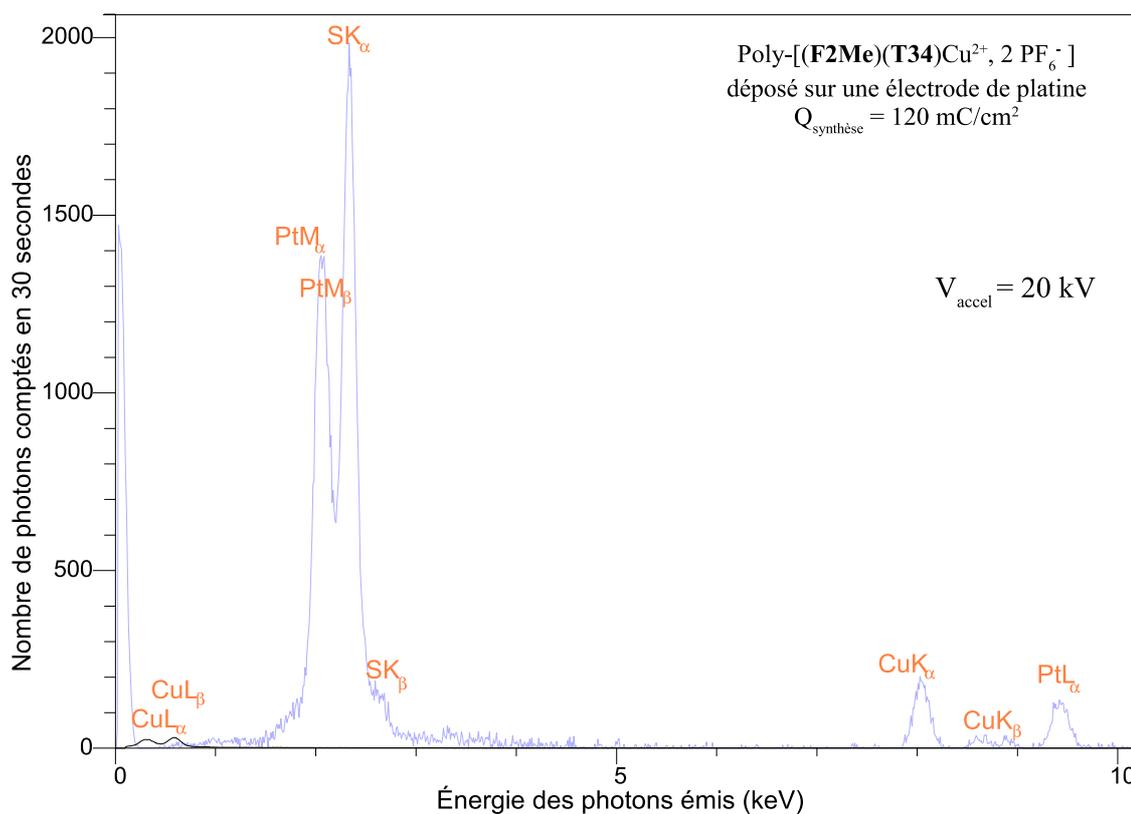


FIG. 6.3 – Spectre de fluorescence X d'un film de poly-(F2Me)(T34)Cu<sup>2+</sup> déposé sur une électrode de platine ( $Q_{\text{synthèse}} = 120 \text{ mC/cm}^2$ ) obtenu par microscopie électronique à balayage ( $V_{\text{accél}} = 20 \text{ kV}$ )

D'une manière tout à fait inattendue, nous avons observé une fluorescence du cuivre. Après déconvolution des signaux relatifs aux raies K<sub>α</sub> des éléments cuivre et soufre, le rapport entre l'intensité du signal du soufre et du cuivre donne la proportion entre les deux éléments, ces données sont rassemblées dans le tableau 6.1. La rapport soufre/cuivre est estimé par la moyenne des mesures faites en différents endroits de l'échantillon et donne un cuivre pour neuf soufres dans le complexe poly-(F2Me)(T34)Cu<sup>+</sup> et un cuivre pour quatorze soufres dans le poly-(F2Me)(T34)Cu<sup>2+</sup>. Ces études sont formelles sur la présence de cuivre dans les films synthétisés par électropolymérisation des métallorotaxanes (F2Me)(T34)Cu<sup>+ / 2+</sup>. Le taux de métallation est, par contre, relativement faible puisque l'on s'attendait à un atome de cuivre pour quatre soufres, le taux de métallation est donc estimé entre 20 et 50%. Ces résultats, joints aux résultats électrochimiques, donnent à penser que l'électropolymérisation des métallorotaxanes entraîne la décomplexation totale du cuivre dont une partie reste prisonnière de la matrice sans conserver sa topographie. En revanche l'électropolymérisation du complexe encastré induit une décomplexation partielle. De telles hypothèses sont à vérifier par des expériences de spectroélectrochimie XANES et

Ratio	Soufre / Cuivre
Proportion théorique	4 / 1
poly-( <b>F2Me</b> )( <b>T34</b> )Cu <sup>+</sup>	9 / 1
poly-( <b>F2Me</b> )( <b>T34</b> )Cu <sup>2+</sup>	14 / 1

TAB. 6.1 – Proportion relative de cuivre et de soufre (molaire) dans des films de poly-(**F2Me**)(**T34**)Cu déposé sur de l'ITO.

EXAFS.

### 6.1.4 Spectroélectrochimie UV-Vis

Malgré la perte de cuivre lors de l'électropolymérisation, il nous a paru intéressant d'étudier le polymère précédent par spectroélectrochimie UV-vis pour comparaison avec le poly-(**F2Me**) et le poly-(**F2Me**)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup>, selon le même protocole.

Le voltamogramme correspondant à l'électropolymérisation ( $Q_{\text{synthèse}} = 20 \text{ mC/cm}^2$ ) est présenté figure 6.4 (partie gauche) et le spectre UV-Vis du film figure 6.4 (partie droite).

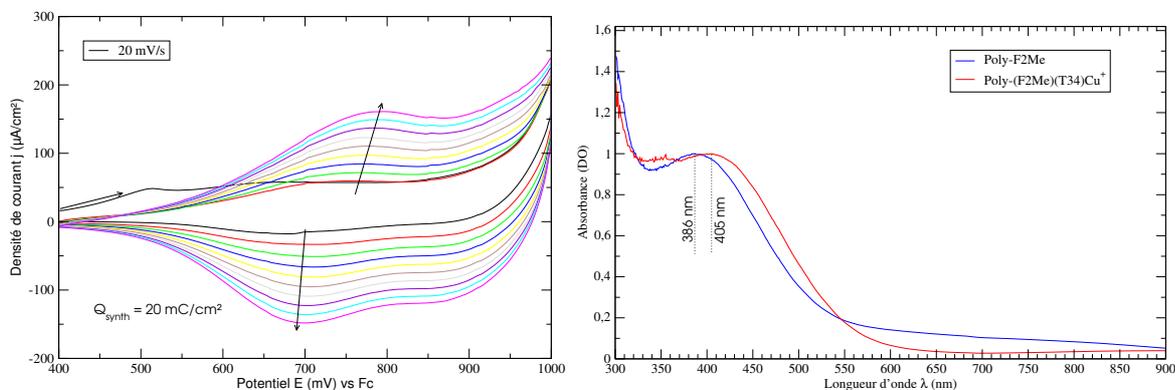


FIG. 6.4 – Voltamogrammes d'une solution de (**F2Me**)(**T34**)Cu<sup>+</sup> sur ITO et spectre UV-Vis du film ainsi électrodéposé ( $Q_{\text{synthèse}} = 20 \text{ mC/cm}^2$ ) immédiatement après synthèse.

Ce spectre UV-Vis présente une importante bande d'absorption à  $\lambda = 405 \text{ nm}$  (pic très large), attribuée aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la matrice conjuguée. L'élargissement de cette bande d'absorption est normale en phase solide, conséquence des interactions entre les chaînes de polymères (interactions  $\pi - \pi$ , eximères, ...). En revanche, on n'observe pas de déplacement (notable) de cette bande par rapport au ligand en solution. Ce spectre UV-Vis est comparé à celui du poly-(**F2Me**). Le spectre du métallorotaxane électropolymérisé

présente un déplacement bathochrome par rapport au ligand seul, ce qui suggère une délocalisation plus importante, donc un effet du métal au sein du polymère.

Les différents spectres et le voltamogramme obtenus pendant l'expérience de spectroélectrochimie couplée sont représentés dans la figure 6.5. Le spectre UV-Vis de référence est la moyenne des absorbances entre  $-300$  et  $-200$  mV, plage dans laquelle il n'y a aucune activité électrochimique, le film étant réduit. La courbe 3D présente la variation d'absorbance entre  $450$  et  $850$  mV, en effet en dehors de cette plage, les spectres UV-Vis restent invariants. On observe trois bandes distinctes. La diminution de l'absorption à  $430$  nm indique que c'est bien le système  $\pi \rightarrow \pi^*$ , donc la HOMO et la LUMO, qui est affecté par l'oxydation de la matrice. La bande située à  $\lambda = 700$  nm est associée aux polarons. Par contre, jamais on n'observe de diminution de cette bande au cours du dopage : il ne semble pas y avoir de recombinaison des polarons en bipolarons. Le spectre présente également une troisième bande à  $520$  nm, de faible intensité qui se forme à l'oxydation et qui reste même après la réduction de la matrice : on pense que ce sont des charges piégées dans la matrice.

La courbe de spectroélectrochimie UV-Vis présente une bonne réversibilité, contrairement au poly-(F2Me), mais moins bonne que poly-(F2Me)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup>. La quantité de charge piégée est néanmoins très inférieure au poly-(F2Me) ce qui indique une meilleure structuration du polymère, sans doute liée à la présence du métal. Finalement, les différents spectres UV-Vis extraits ne présentent pas de point isobestiques, preuve qu'il y a plus de deux espèces en présence qui absorbent.

## 6.2 Polymétallorotaxane poly-(F2Me)(T34)Zn<sup>2+</sup>.

### 6.2.1 Électropolymérisation du complexe

La polymérisation du métallorotaxane (F2Me)(T34)Zn<sup>2+</sup> (dont la synthèse est décrite page 90) se fait par cyclages successifs dans le domaine anodique. Les voltamogrammes obtenus sont reportés dans la figure 6.6.

## Variation d'Absorbance

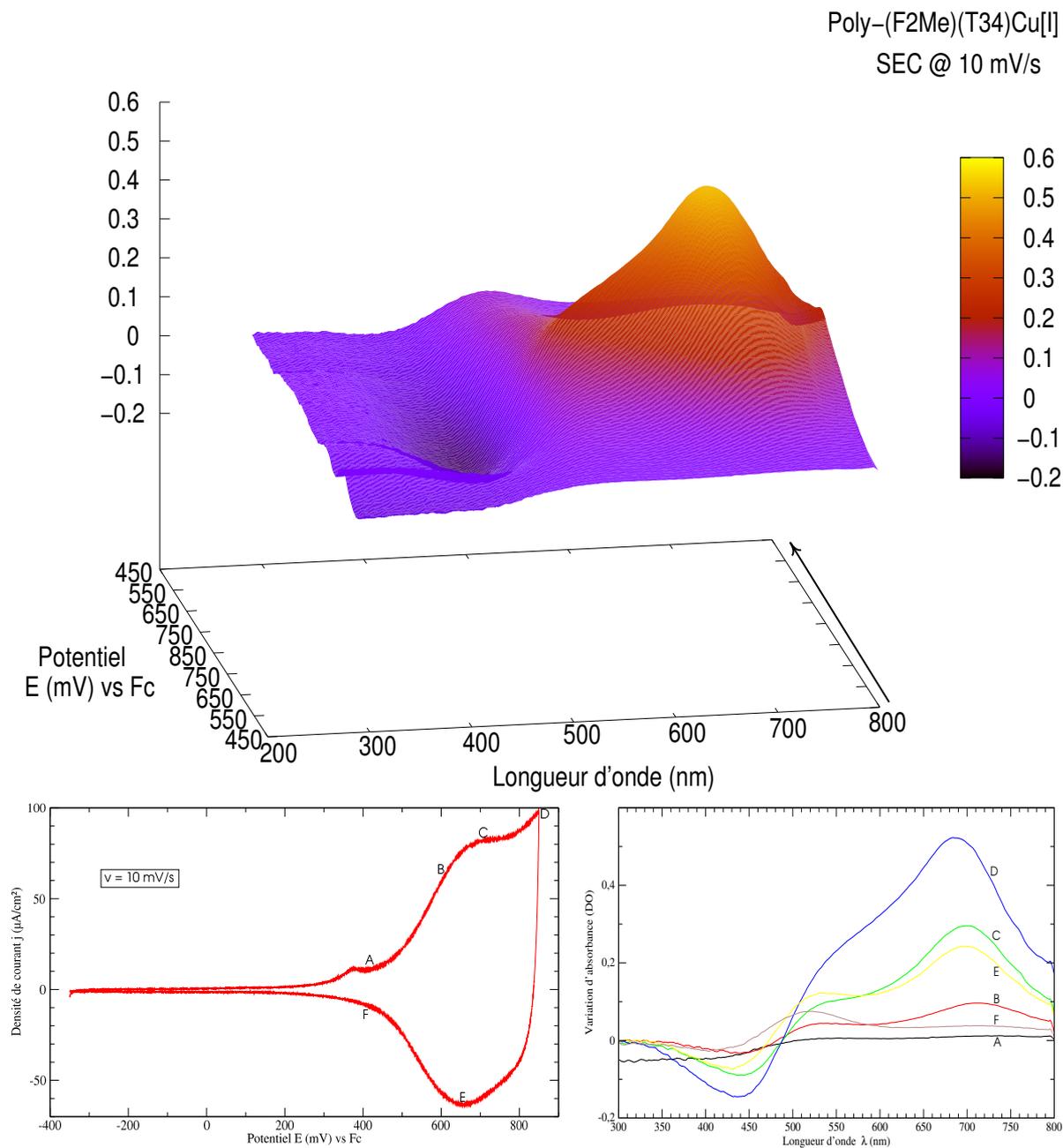


FIG. 6.5 – Variation des spectres UV-Vis couplés à la voltamétrie cyclique ( $v = 10$  mV/s) d'un film de poly-(F2Me)(T34)Cu<sup>+</sup> déposé sur une lame de verre recouverte d'ITO ( $Q_{\text{synthèse}} = 20$  mC/cm<sup>2</sup>) dans CH<sub>3</sub>CN + 0.1 mol · L<sup>-1</sup> de *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>; la courbe en 3D représente la variation d'absorbance quand le potentiel varie de 450 à 850 mV et retour; à gauche le voltamogramme; à droite quelques spectres UV-Vis représentatifs

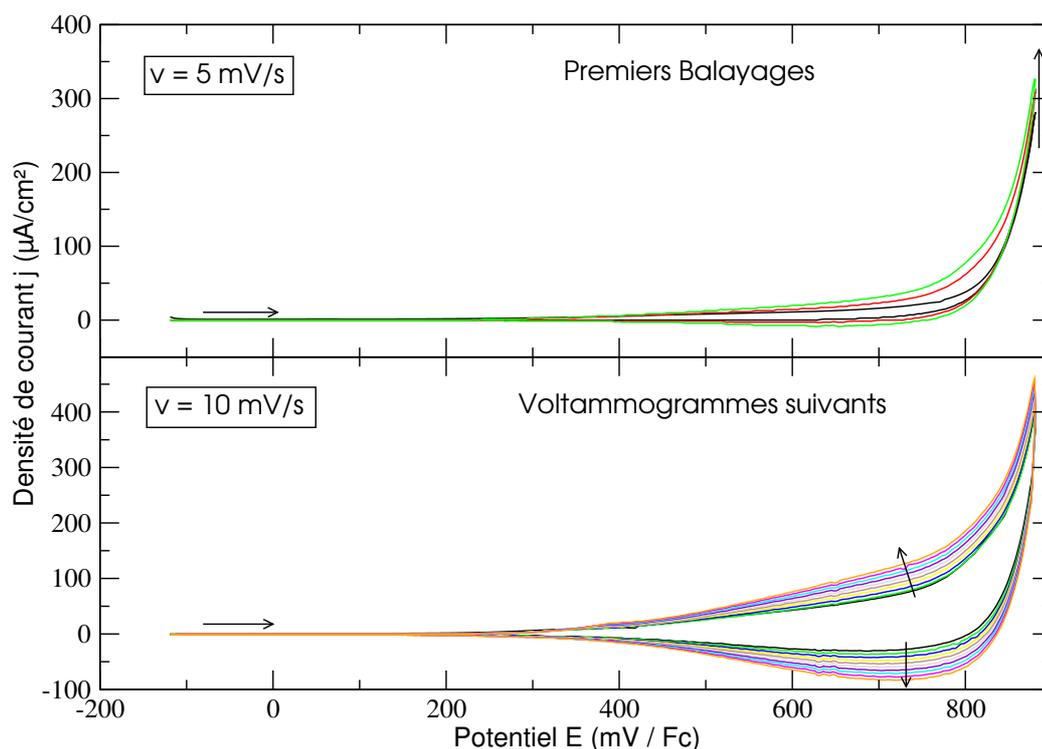


FIG. 6.6 – Voltammogrammes cycliques du (**F2Me**)(**T34**)Zn<sup>2+</sup>, 2BF<sub>4</sub><sup>-</sup> sur Pt en solution à  $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans CH<sub>3</sub>CN +  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. La courbe du haut représente les premiers balayages à  $v = 5 \text{ mV/s}$  et celle du bas montre la croissance du film à  $v = 10 \text{ mV/s}$

Lors des premiers cycles, on observe l'absence de tout signal jusqu'à 850 mV, potentiel auquel les bithiophènes du ligand linéaire **F2Me** s'oxydent et polymérisent. On observe l'apparition et la croissance d'une vague électrochimique sans structure électrochimique lié au dépôt de polymétallorotaxane pentacoordiné au zinc.

### 6.2.2 Analyse du film polymère

Le film précédemment synthétisé est analysé dans une solution d'acétonitrile (figure 6.7). Le cyclage anodique présente une vague sans structure attribuée à l'oxydation de la matrice polymère. Cette vague, très stable dans le temps, intègre pour  $Q_{\text{pic}} = 7.1 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$  ce qui correspond à un taux de dopage de  $\delta = 24\%$ .

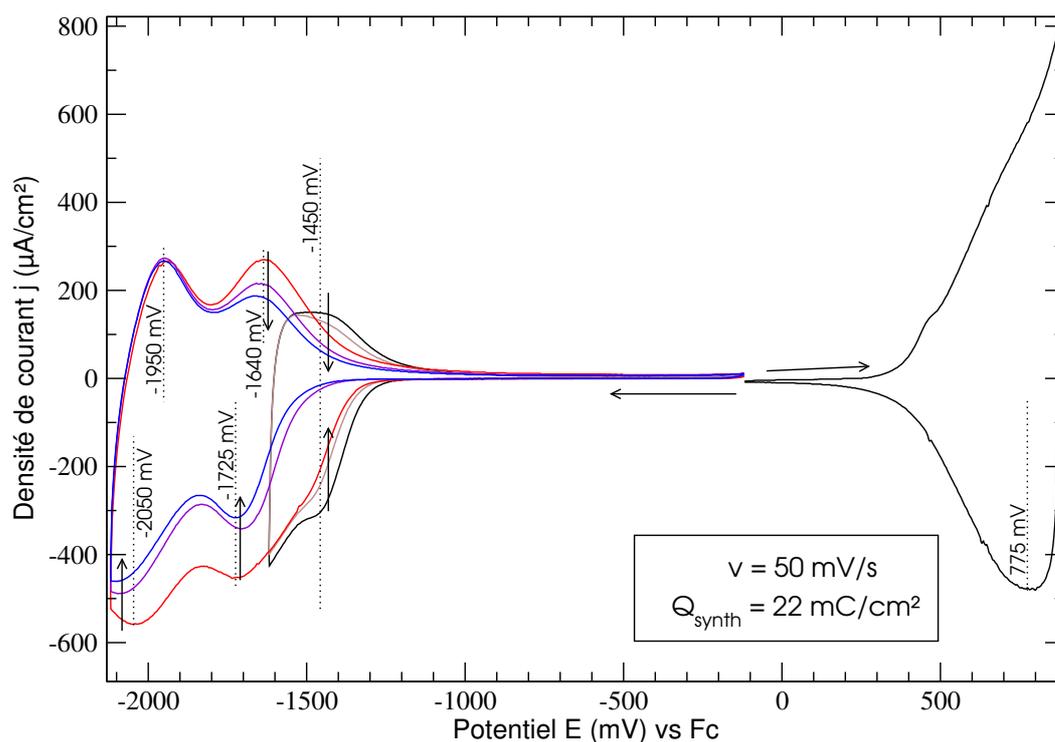


FIG. 6.7 – Voltamétrie cyclique d'un film de poly-(**F2Me**)(**T34**)Zn<sup>2+</sup> déposé sur du platine ( $Q_{\text{synthèse}} = 22 \text{ mC/cm}^2$ ) dans CH<sub>3</sub>CN + 0.1 mol · L<sup>-1</sup> de *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>

L'analyse dans le domaine cathodique montre trois vagues centrées à -1450, -1700 et -2000 mV. Les deux premières vagues sont attribuées aux réductions successives du complexe de zinc[II]. On observe une diminution très rapide de ces vagues au cours des cyclages successifs suggérant une démétallation progressive du fait des changements de degrés d'oxydation du métal. La troisième vague, centrée à -2000 mV est attribuée à la réduction des terpyridines du macrocycle **T34**. Cette vague diminue aux premiers cycles puis son intensité de pic se stabilise.

Après une dizaine de cyclages dans le domaine cathodique, les vagues relatives au zinc[II] ont disparu. Il est alors impossible de remétallaler avec quelque ion métallique que ce soit : cuivre[I], cuivre[II], zinc[II], cobalt[II], nickel[II]. La démétallation par balayages cathodiques entraîne donc une destruction irréversible de la cavité complexante.

### 6.2.3 Échange des ions métalliques

La faible stabilité du complexe de zinc[II] au cours des cyclages cathodiques suggère de réaliser une démétallation par le cyanure de lithium sur un film fraîchement préparé, le cation lithium s'insérant dans la cavité complexante et maintenant la structure de cette

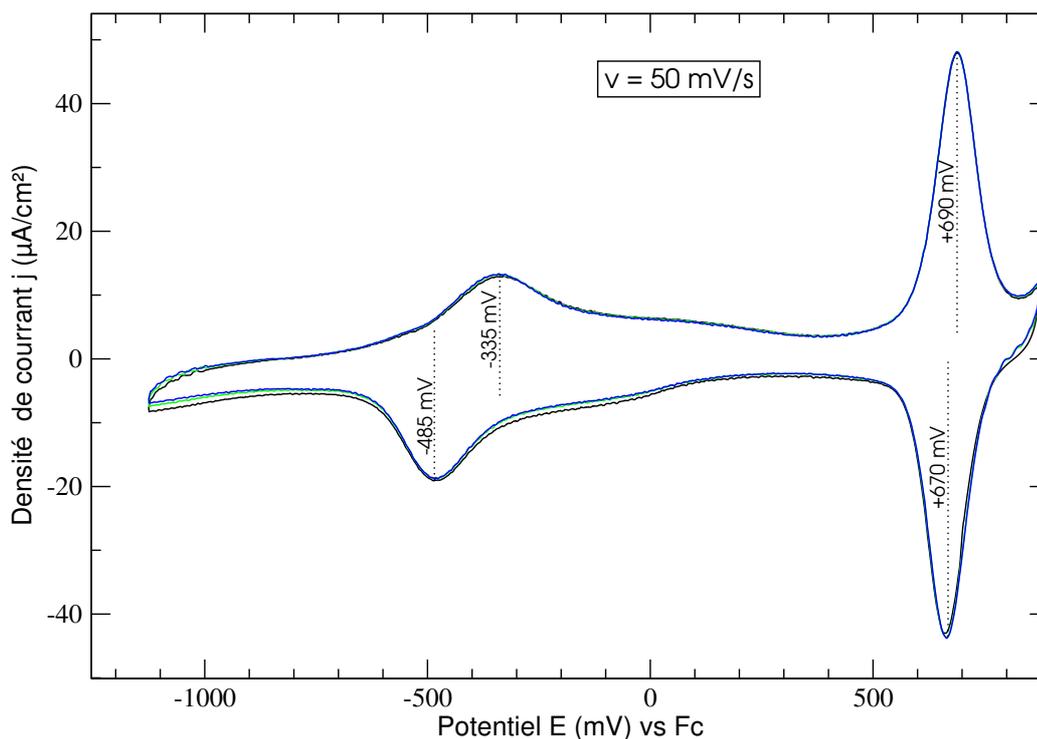


FIG. 6.8 – Voltamogramme cyclique d'un film de poly-(F2Me)(T34)Zn<sup>2+</sup> ( $Q_{\text{synthèse}} = 22 \text{ mC/cm}^2$ ) dans  $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , après trempages successifs dans LiCN (15 mn) puis dans une solution de cuivre[II] (72 h)

dernière après le départ du zinc[II]. C'est l'effet d'échaffaudage.<sup>3</sup>

L'insertion de cuivre[II] est possible après démétallation du poly-(F2Me)(T34)Zn<sup>2+</sup> (LiCN 0.1 mol.L<sup>-1</sup> dans CH<sub>3</sub>CN pendant 15 minutes) puis trempage de 72 h dans une solution de Cu<sup>2+</sup>, 2BF<sub>4</sub><sup>-</sup> saturée dans l'acétonitrile.

Le voltamogramme (figure 6.8) montre dans le domaine cathodique la réponse électrochimique réversible caractéristique du cuivre pentacoordiné immobilisé à l'électrode et dans le domaine anodique la réponse caractéristique du premier système redox de la matrice centré à  $E^{1/2} = 680 \text{ mV}$  présentant un très faible écart entre les pics d'oxydation et de réduction ( $\Delta E_p = 20 \text{ mV/s}$ ). À des potentiels plus anodiques, se trouve une autre vague liée à la matrice polymère qui elle n'est pas structurée.

Le système électrochimique du cuivre pentacoordiné apparaît comme une vague faiblement réversible à  $E^{1/2} = -410 \text{ mV}$ , ce système n'est pas stable aux cyclages puisqu'en une dizaine de cycles l'intensité des pics d'oxydation a diminué de 30%, empêchant toute analyse « longue » (spectroélectrochimie UV-Vis, résistivité *in situ*). La structuration de la matrice est liée à la coopérativité exceptionnelle entre le complexe métallique et la matrice polymère.

Enfin, nous remarquons une diminution sensible de l'intensité de la réponse électrochimique du polymétallorotaxane de cuivre en comparaison de celle du polymétallorotaxane de zinc avant échange (voir figure 6.7). Nous attribuons cette diminution à une dégradation du film pendant les différentes étapes de la démétallation-métallation, en particulier à l'ion cuivre[II] qui est très oxydant en milieu acétonitrile, induisant une destruction importante de la matrice polymère.

#### 6.2.4 Résistivité couplée à la voltampérométrie cyclique

La conduction dans les matériaux polymères conducteurs électroniques est régie par deux phénomènes : la conduction par bande et la conduction par saut entre deux sites rédox. Contrairement aux polymétallorotaxanes tétracoordinés incluant du cuivre<sup>4</sup> où la matrice polymère et les sites rédox ont des potentiels d'électroactivité proche le poly-(**F2Me**)(**T34**)Zn<sup>2+</sup> présente deux vagues rédox en réduction en plus de l'oxydation du polymère.

Les analyses de résistivité couplée se font avec un matériel développé spécifiquement au laboratoire par J. Sérose. L'électrode de travail est composée de six micro-électrodes planes régulièrement espacées de 2  $\mu\text{m}$ . Au cours de la phase de polymérisation les six micro-électrodes sont au même potentiel, le faible espacement entre les micro-électrodes permet un pontage du film polymère. La mesure de la résistivité se fait entre les deux électrodes externes, les électrodes internes servant d'électrode de travail au cours d'une voltammétrie cyclique. Après les mesures, l'épaisseur du dépôt de polymère est mesurée à sec à l'aide d'un profilomètre. La géométrie parfaitement définie de l'électrode permet ainsi la détermination de la conductivité du polymère. Le principe de cette méthode couplée ainsi que le matériel utilisé sont décrits en annexe, page 177.

#### Préparation du film de polymère sur les microélectrodes

La figure 6.9 présente un résumé des voltamogrammes cycliques réalisées pour déposer un film polymère pontant à la surface des six microélectrodes.

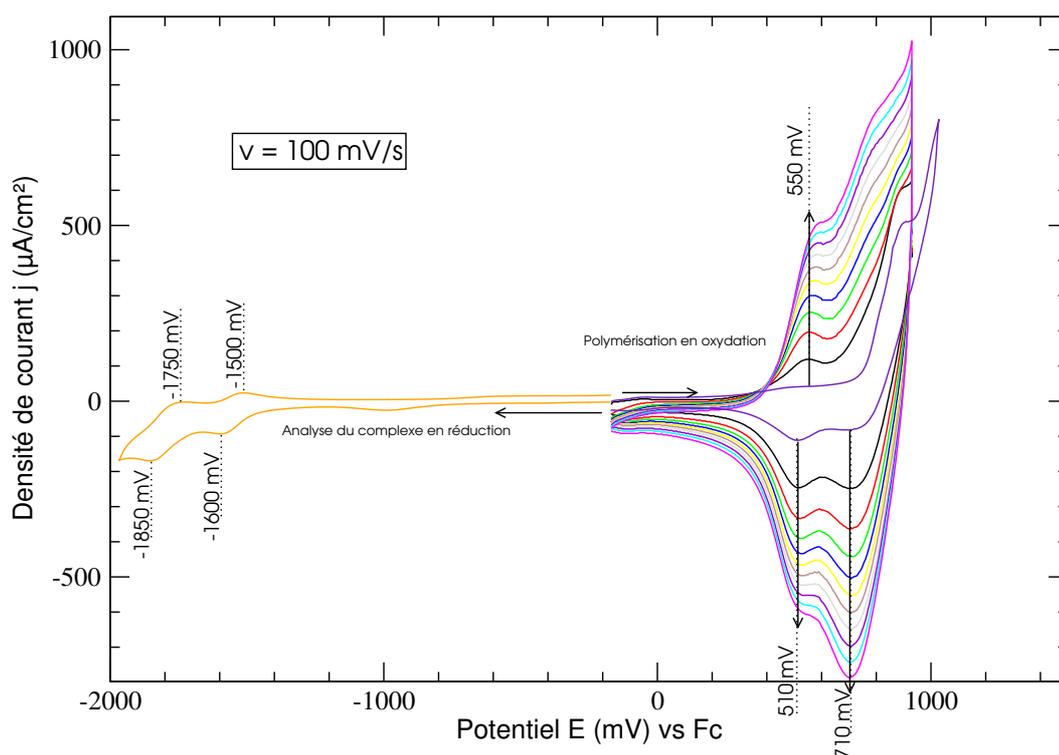


FIG. 6.9 – Voltamogramme cyclique du complexe (F2Me)(T34)Zn<sup>2+</sup> en solution à 500  $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  dans la cellule de résistivité *in situ* sur 6 micro-électrodes; à gauche, l’analyse du complexe en solution; à droite, l’électropolymérisation du complexe par cyclages anodiques

La partie gauche de la figure 6.9 présente la voltamétrie cyclique du complexe (F2Me)(T34)Zn<sup>2+</sup> en solution dans le dichlorométhane. On reconnaît les deux signaux réversibles du complexe zinc[II] à  $-1550$  et  $-1800$  mV. Les écarts sur les valeurs des potentiels et les déformations des voltamogrammes sont attribuées à la géométrie particulière de l’électrode de travail, très différente de la géométrie optimale du disque plan.

La partie droite de la figure 6.9 présente la polymérisation du complexe (F2Me)(T34)Zn<sup>2+</sup>. Le premier cycle montre une absence de signal jusqu’à 800 mV, l’électrode étant nue, puis l’oxydation irréversible des unités bithiophènes du complexe, accompagnée de la polymérisation et du dépôt de matière à l’électrode. Les cycles suivants ont été effectués en maintenant le potentiel de polymérisation (950 mV) pendant 5 secondes à chaque cycle. Cette méthode permet une croissance rapide du film polymère et limite le temps de contact entre les micro-électrodes et la solution de dichlorométhane. En effet les micro-soudures sont protégées par un mastic au silicone qui est attaqué par les solvants organiques.

Le film ainsi polymérisé présente une charge de polymérisation  $Q_{\text{synthèse}} = 23 \text{ mC}/\text{cm}^2$

et une épaisseur de 500 nm.

Après la synthèse du polymère, l'électrode de travail (constituée de 6 micro-électrodes) est sortie de la boîte à gants pour être observée au microscope optique à faible grossissement. Cette étape permet de vérifier l'homogénéité du film ainsi que son adhérence sur la totalité de la surface des micro-électrodes.

### Analyse de résistivité couplée

L'analyse de résistivité *in situ* est réalisée en utilisant les quatre électrodes centrales comme électrode de travail reliée au potentiostat. Les deux électrodes externes sont reliées à un générateur et à une table traçante étalonnée directement en résistance (le montage complet est décrit en annexe page 177). Il est nécessaire de réaliser le balayage électrochimique lentement ( $v = 5$  mV/s) pour s'affranchir du temps de propagation du potentiel et être à chaque instant à l'équilibre ionique (diffusion des ions).

La figure 6.10 présente, en plus de la courbe de résistivité couplée, les voltamogrammes à 50 mV/s acquis immédiatement avant et après l'expérience de résistivité couplée. En effet le voltamogramme acquis pendant le cyclage à 5 mV/s présente des intensités très faibles et un bruit électronique très important. L'analyse de la solution a été faite dans le dichlorométhane pour limiter la démétallation (rapide dans l'acétonitrile) de la matrice polymère mais comme on l'observe sur les deux voltamogrammes de la figure 6.10, il y a une disparition du signal attribuée au complexe de zinc pendant l'acquisition<sup>a</sup> ainsi qu'une perte importante de l'électroactivité. Notons finalement la présence de prépics<sup>5</sup> très importants liés à la relaxation de la matrice polymère lorsqu'au cours d'un même cycle on passe rapidement ( $v = 50$  mV/s) d'une plage où le polymère est *n* à une plage où il est dopé *p* (ou l'inverse). Ces prépics correspondent à la libération rapide des charges (opposées) piégées.

L'étude de la courbe de résistivité montre bien une diminution de la résistance lorsque l'on oxyde la matrice polymère (dopage électrochimique), c'est une conduction par bande classique dans les PCE. Par contre lorsque que le système rédox est réduit on n'observe pas de variation de résistivité de la matrice polymère indiquant une faible interaction entre les centres rédox : on ne voit pas de conduction par saut, ni d'interaction entre les centres rédox<sup>b</sup> et la matrice. De même il n'y a pas de conductivité rédox entre les centres métalliques.

---

<sup>a</sup>L'acquisition de résistivité *in situ* dure une heure pour deux cyclages entre +1000 mV et -2000 mV.

<sup>b</sup>la réduction du complexe zinc-terpyridine-phénanthroline se fait au niveau de la terpyridine et non sur le métal lui-même.<sup>6</sup>

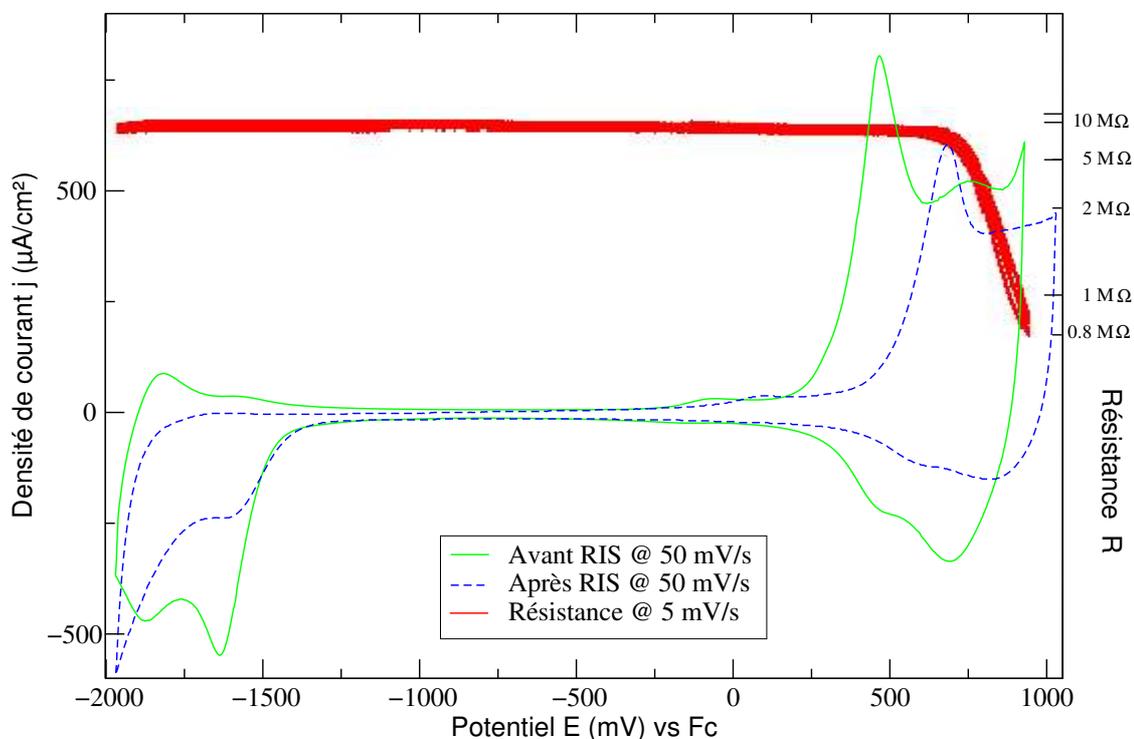


FIG. 6.10 – Résistivité couplée à la voltamétrie cyclique du poly-(F2Me)(T34)Zn<sup>2+</sup> déposé en film à  $Q_{\text{synthèse}} = 23 \text{ mC/cm}^2$ . Les voltamogrammes sont pris à 50 mV/s, la mesure de résistance est elle faite à 5 mV/s

La résistance la plus faible observée est de  $R = 800 \text{ k}\Omega$ , ce qui correspond à une conductivité de  $\sigma = 1.3 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour un potentiel de 1000 mV. Oxyder davantage ce composé donnerait sans doute une conductivité encore meilleure mais dénaturerait sans doute de manière irréversible la matrice polymère. En effet on constate une diminution notable de l'électroactivité du film après l'étude de résistivité couplée, ce qui traduit un vieillissement.

La valeur numérique de la conductivité est du même ordre de grandeur que celle mesurée<sup>4</sup> pour le poly-(F2Me)(m30)Cu<sup>+</sup> :  $\sigma = 2.9 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Ces polymétallorotaxanes sont cent fois moins conducteurs que le poly-(F2Me), ceci est normal car les macrocycles ne sont pas conducteurs et éloignent les chaînes polymères les unes des autres, limitant la propagation des charges par « *hopping* » entre les chaînes.

De manière surprenante, on n'observe pas d'hystérésis de la résistivité *in situ* lors du dopage du poly-(**F2Me**)(**T34**)Zn<sup>2+</sup> contrairement au poly-(**F2Me**)(**m30**)Cu<sup>+</sup>.

### 6.2.5 Analyse par fluorescence des rayons X

Contrairement aux autres métaux, le zinc a pu être caractérisé électrochimiquement dans le film polymère, nous n'avons donc que peu de raisons de douter de sa présence dans le polymère. Le polymère obtenu après électropolymérisation d'une solution de (**F2Me**)(**T34**)Zn<sup>2+</sup> s'est révélé très difficile à détacher de l'électrode à cause de sa finesse et de sa compacité, c'est donc le disque de platine de l'électrode qui a été fixé sur le porte échantillon. La figure 6.11 présente un des spectres relevés. Il est très difficile de déterminer la quantité de zinc car le platine de l'électrode sous-jacente donne un signal de fluorescence très important qui vient se superposer au signal du soufre. La fluorescence du soufre comme celle du zinc sont trop faibles dans ces conditions pour réaliser un dosage précis. Pour résoudre ce problème il aurait fallu polymériser le métallorotaxane pentacoordiné de zinc sur une lame de verre recouverte d'ITO.

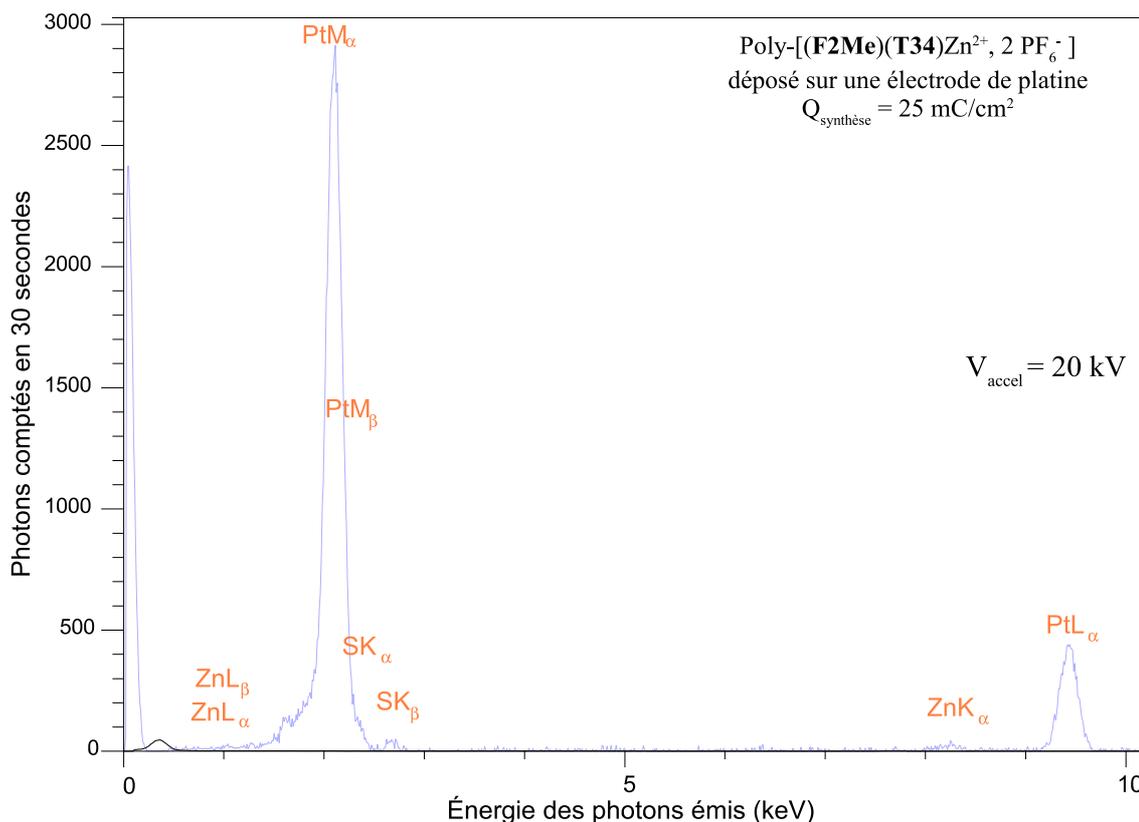


FIG. 6.11 – Spectre de fluorescence X d'un film de poly-(**F2Me**)(**T34**)Zn<sup>2+</sup> déposé sur une électrode de platine ( $Q_{\text{synthèse}} = 25 \text{ mC/cm}^2$ ) obtenu par microscopie électronique à balayage ( $V_{\text{acc}} = 20 \text{ kV}$ )

### 6.3 Conclusion

L'électropolymérisation des premiers polymétallorotaxanes pentacoordinés conjugués avec le cuivre[I] et le zinc[II] ont été reportés : poly-(**F2Me**)(**T34**)Cu<sup>+</sup> poly-(**F2Me**)(**T34**)Zn<sup>2+</sup>.

Le polymétallorotaxane pentacoordiné linéaire de cuivre[I] ne présente pas de vague électrochimique caractéristique des complexes de cuivre en environnement pentacoordiant contrairement au monomère en solution. Ces analyses sont contradictoires avec la fluorescence des rayons X qui prouve la présence de cuivre inséré dans le film polymère (20 à 50% de la quantité attendue). Il est probable que le cuivre se trouve hors de sa cavité complexante et donc ne donne pas de signal électrochimique. Ce résultat est tout à fait surprenant puisque le complexe (**F2Me**)(**T34**)Cu<sup>2+</sup> avait été optimisé pour former un polymétallorotaxane pentacoordiné au cuivre.

Le polymétallorotaxane pentacoordiné conjugué du cuivre peut néanmoins être obtenu

à partir du polymétallorotaxane de zinc[II] après démétallation au LiCN et trempage dans une solution de cuivre[II] dans l'acétonitrile. Le cuivre ainsi inséré dans la matrice donne un signal électrochimique réversible au potentiel attendu ( $-410$  mV) et entraîne une structuration très importante de la matrice polymère à  $+680$  mV. Malheureusement, ce trempage prolongé du film dans une solution oxydante de cuivre[II] entraîne une diminution très importante du signal de la matrice polymère.

Les analyses de spectroélectrochimie UV-Vis du métallorotaxane pentacoordiné au cuivre[I] indiquent que ce matériau présente une bonne réversibilité du dopage  $p$ . Il se forme essentiellement des polarons qui ne se recombinent pas en bipolarons. Après le dédopage du film polymère, l'absorbance résiduelle (à  $600$  nm) liée à des phénomènes irréversibles de suroxydation est faible, ceci semble indiquer que le film électrodéposé n'est pas un simple poly-(**F2Me**).

Finalement les analyses de résistivité *in situ* du polymétallorotaxane de zinc[II] pentacoordiné n'indiquent pas de conductivité rédox liée au complexe métallique.

# Références bibliographiques

- [1] P. L. Vidal, *Synthèse et caractérisation de ligands polymères conjugués alternant oligothiophènes et complexes de métaux de transition de type bis(1,10-phénantroline)*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier : Grenoble 1, (1999).
- [2] J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, G. Bidan, B. Divisia-Blohorn et P.-L. Vidal, “Conjugated polyrotaxanes : improvement of the polymer properties by using sterically hindered coordinating units”, *New J. Chem.*, vol. 26, no. 10, p. 1287–1290, (2002).
- [3] G. Bidan, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, B. Leroy, P. L. Vidal, J. M. Kern et J. P. Sauvage, “New oligothiényl-phenanthroline ligands : precursors for polymers consisting of conjugated links entwined around transition metal”, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, vol. 95, no. 6, p. 1254–1257, (1998).
- [4] B. Divisia-Blohorn, F. Genoud, C. Borel, G. Bidan, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, “Conjugated Polymetallo-rotaxanes : In-Situ ESR and Conductivity Investigations of Metal-Backbone Interactions”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 22, p. 5126–5132, (2003).
- [5] G. Zotti, G. Schiavon et S. Zecchin, “Irreversible processes in the electrochemical reduction of polythiophenes. Chemical modifications of the polymer and charge-trapping phenomena”, *Synth. Met.*, vol. 72, no. 3, p. 275–281, (1995).
- [6] C. Hamann, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, “Zinc(II)-Templated Synthesis of a [2]-Catenane Consisting of a 2,2',6',2"-Terpyridine-Incorporating Cycle and a 1,10-Phenanthroline-Containing Ring”, *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 6, p. 1877–1883, (2003).



# Conclusion générale

Les objectifs de ce travail étaient ambitieux et visaient la préparation d'un polymétallorotaxanes présentant à la fois des sites tétracoordinants et pentacoordinants, ce type d'architecture pouvant servir de mémoire moléculaire par translocation de centres métalliques. Malheureusement la structure envisagée n'a pu être obtenue à cause de l'insolubilité de certains intermédiaires. Il était néanmoins nécessaire de connaître précisément les propriétés de chacun de ces sites pris séparément. Nous avons donc complété les travaux sur les polymétallorotaxanes tétracoordinés par leurs homologues pentacoordinés afin de stabiliser des ions métalliques au degré d'oxydation plus élevé. Un bimétallorotaxane de cuivre, présentant deux macrocycles très proches l'un de l'autre a également été synthétisé et étudié en solution, malheureusement le ligand linéaire n'était pas électropolymérisable, empêchant l'immobilisation de la structure par polymérisation.

Les ligands servant de fil pour les rotaxanes, à savoir **P6** et **F2Me**, ont été obtenus par **synthèse organique**. Si la synthèse de **P6** a été reproduite conformément à la littérature, la synthèse de **F2Me** a été modifiée au niveau du couplage phénanthroline-bithiophène par un couplage de Negishi utilisant un organo-zincique. La méthylation du ligand **F2** a également été modifiée afin de rendre la réaction de réaromatisation plus reproductible. Nous avons également rapporté la synthèse d'un ligand bichélate présentant deux phénanthrolines directement liées entre elles.

La **modélisation moléculaire**, réalisée au niveau quantique, a permis la compréhension des mécanismes de bromations de la 1,10-phénanthroline ainsi que la compréhension des différences observées pour les propriétés physico-chimiques des ligands **F2** et **F2Me**. Finalement ce genre de modélisation a permis la visualisation de molécules, permettant de vérifier les encastrements ou les répulsions stériques au sein des édifices macromoléculaires.

La **synthèse inorganique** constitue la plupart du temps la première étape de l'assemblage supramoléculaire. Les complexes, issus de la réaction d'un ion métallique avec deux ligands chélates, forment les monomères susceptibles de s'électropolymériser pour former les métallopolyères. Ces complexes sont souvent la dernière molécule soluble et caractérisable aisément dans le processus conduisant aux métallopolyères. Deux métal-

lorotaxanes pentacoordinés de zinc ont été synthétisés à l'aide du macrocycle **T34**, un conjugué linéaire, à base de **F2Me** et un « à chaîne pendante » utilisant le ligand **P6**.

**L'électropolymérisation** des thiophènes ou des pyrroles terminaux permet l'autoassemblage des complexes métalliques en métallopolymères, figeant ainsi la topographie qu'ils avaient en solution, métallorotaxanes ou « complexes encastrés en croix ».

Une fois ces métallopolymères et polymétallorotaxanes synthétisés, plusieurs types de caractérisation ont été employés, parmi lesquels on peut distinguer les analyses de la structure du polymère comme l'électrochimie et l'analyse par fluorescence des rayons X. D'autres analyses comme la résistivité *in situ* et la spectroélectrochimie UV-Vis donnent des informations sur le polymère lorsque celui-ci est dopé *p* ou *n*. Comme ces techniques d'analyse sont synchrones, elles permettent de visualiser directement les phénomènes physico-chimiques qui se produisent au sein du polymère pendant que celui-ci se dope. Les principaux résultats sont les suivants :

### Les métallopolymères présentant « une structure en croix »

Nous avons étudiés les polymères de **F2Me** encastrés autour des ions cuivre[I] et cobalt[II]. Chaque monomère est constitué de deux ligands, maintenus orthogonalement par un centre métallique avant polymérisation. Alors que le métallopolymère de cobalt[II] n'a pas conservé le métal au sein de la structure tétra-imine, le cuivre[I] semble être resté dans la cavité complexante. Ce polymère a été caractérisé par électrochimie et par fluorescence des rayons X. Lors du dopage, il présente surtout des polarons qui ne se recombinent qu'à des potentiels élevés, de plus ces métallopolymères offrent une excellente réversibilité du dopage en comparaison du polymère non métallé. Par ailleurs, les tentatives de démétallations ont conduit à une destruction de la cavité complexante.

### Les polymétallorotaxanes pentacoordinés

Les polymétallorotaxanes pentacoordinés pendants à base de ligand pendant **P6** polymérisent en film mince, tout comme leurs homologues tétracoordinés. Le polymère de zinc[II] pentacoordiné a été immobilisé à la surface de l'électrode, il présente l'additivité du signal de la matrice et des deux vagues caractéristiques de la réduction des complexes de zinc[II], néanmoins le signal du complexe diminue au cours des cyclages électrochimiques successifs, suggérant une démétallation, alors que la matrice est stable.

Deux polymétallorotaxanes pentacoordinés linéaires et conjugués à base du ligand **F2Me** ont également été obtenus, ils sont basés sur le cuivre et zinc. L'électropolymérisation du métallorotaxane de cuivre[I] n'a pas conduit à un polymère présentant les caractéristiques

trés caractéristiques électrochimiques d'un ion cuivre en environnement pentacoordinant. Pourtant les analyses par fluorescence des rayons X montrent l'existence de cuivre au sein du matériau polymère. Le polymétallorotaxane pentacoordiné conjugué de zinc[II], présente les caractéristiques électrochimiques du complexe de zinc[II] immobilisé, même si ce signal diminue, suggérant une démétallation progressive. L'ion zinc[II] de ce polymétallorotaxane a pu être échangé avec le cuivre[II] par traitement au cyanure de lithium puis par trempage prolongé dans une solution de cuivre[II], conduisant au polymétallorotaxane de cuivre[II] présentant le signal électrochimique caractéristique du cuivre en environnement pentacoordinant. Ce traitement a un effet tout à fait remarquable sur la matrice polymère puisqu'elle acquiert une structure électrochimique très marquée, en comparaison avec le polymétallorotaxane de zinc[II], témoignant d'une coopérativité importante entre le métal et le système  $\pi$  conjugué du polymère.

### Les systèmes bimétalliques

La synthèse d'un ligand bichélatant électropolymérisable n'a pas été possible, néanmoins nous rapportons ici les premiers précurseurs présentant deux macrocycles **m30** enfilés sur un même axe, très proches l'un de l'autre. Ce motif présente une très bonne communication électronique entre les deux sites rédox avec un écart entre les signaux électrochimiques de 400 mV en solution.

### Perspectives

L'absence du signal électrochimique du complexe de cuivre pentacoordiné dans la matrice semble contradictoire avec la métallation partielle observée par fluorescence des rayons X. Des analyses complémentaires d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS) permettraient sans doute de déterminer la géométrie autour de l'ion cuivre et de comprendre pourquoi il ne reste pas inséré dans les cavités complexantes du polymère.

Pour élaborer les architectures moléculaires susceptibles de stocker l'information au moyen de sites rédox métalliques spécifiques, l'oligo-/polymérisation des bithiophènes s'est montré efficace pour auto-organiser les molécules à la surface des électrodes. En revanche, le cœur 3,3'-bi-1,10-phénanthroline initialement présenté pour donner de bonnes propriétés de complexation et de communication électronique s'est montré très insoluble. Au vu des problèmes de gêne stérique que peuvent engendrer la proximité des complexes, il serait sans doute intéressant d'insérer un phényle substitué par deux chaînes alkyles –assurant la solubilité– entre les deux phénanthrolines.



# Troisième partie

## Annexes



# Chapitre 7

## Matériels et méthodes

### 7.1 Instrumentation

#### 7.1.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN $^1\text{H}$ )

Les appareils utilisés sont un Bruker AC200 (200MHz) pour les analyses effectuées au CEA de Grenoble et un Advance 300 (300MHz) pour celles effectuées à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg. Les spectres 2D ont été faits sur le spectromètre Varian Unity 400MHz du CEA Grenoble.

Les bases théoriques de la RMN sont rappelées page 174

#### Solvants utilisés :

- chloroforme-*d*  $\text{CDCl}_3$  (Eurisotop 99.8% ou Aldrich 99.8%),
- dichlorométhane-*d*<sub>2</sub>  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Aldrich 99.5%),
- acétonitrile-*d*<sub>3</sub>  $\text{CD}_3\text{CN}$  (Aldrich 99.5%),
- 1,1,2,2-tétrachloroéthane-*d*<sub>2</sub>  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  Aldrich 99.5+%

#### Référence interne :

Elle correspond au pic résiduel du solvant non deutéré :

- 7.27 ppm pour  $\text{CDCl}_3$ ,
- 5.31 ppm pour  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,
- 1.94 ppm pour  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,
- 5.99 ppm pour  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ .

#### Présentation des attributions :

- déplacement chimique (en ppm),
- nature du proton impliqué (si déterminée),
- nombre de protons impliqués,
- multiplicité du signal (s=singulet, se=singulet élargi, d=doublet, de=doublet élargi, dd=doublet de doublet, t=triplet, m=multiplet),
- éventuellement les valeurs des constantes de couplage (en Hertz).

### 7.1.2 Spectroscopie de masse

Ces analyses ont été effectuées par le service commun de l'Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur à Strasbourg ou par le service de spectrométrie de masse du Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales au CNRS à Grenoble.

La spectrométrie de masse permet de déterminer le rapport  $m/z$  des ions issus de l'échantillon. Deux techniques d'ionisation ont été utilisées : le bombardement d'atomes lourds (FAB) sur une matrice d'alcool *m*-nitrobenzolique (NBA) et la désorption laser (MALDI) sur une matrice d'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (DHB).

### 7.1.3 Spectroscopie UV-Vis

Toutes les analyses sont effectuées dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à des concentrations de  $10^{-5}$  à  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le spectromètre utilisé est un Bio-Tek UVIKON XS. Les longueurs d'ondes ( $\lambda$ ) sont données en nanomètres (nm), les coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) sont donnés en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  et les épaulements sont notés « épaul ».

### 7.1.4 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage utilisé est celui du DRFMC au CEA de Grenoble. Il s'agit d'un JEOL JSM 840A muni d'un capteur à diodes au silicium dopé lithium refroidi à 77 K par de l'azote liquide. Le détecteur est un DXP-X10P de marque XIA piloté par un ordinateur. La tension d'accélération du faisceau d'électrons est de 20 kV.

En heurtant l'échantillon, le faisceau d'électrons est fortement décéléré, ce qui émet des rayons  $X^a$  qui excitent les niveaux fondamentaux des atomes de l'échantillon, et génèrent de la fluorescence X.

L'objectif de ces mesures n'est pas d'observer l'échantillon mais d'analyser l'énergie des photons de fluorescence X, chaque atome ayant une signature caractéristique. En

---

<sup>a</sup>phénomène souvent appelé *Bremsstrahlung*

déconvoluant les signaux on détermine la proportion des divers atomes avec tout de même 20% d'incertitude.

### 7.1.5 Électrochimie

#### Potentiostat :

Toutes les synthèses et les analyses électrochimiques ont été effectuées avec un potentiostat/galvanostat de type EG&G Princeton Applied Research modèle 273 en mode potentiostat à température ambiante (25°C).

Toutes les expériences sont pilotées par un PC utilisant volta,<sup>1</sup> un logiciel de ma conception pour générer les rampes et plateaux de potentiel. La puissance de ce programme vient d'une utilisation astucieuse de la mémoire embarquée du potentiostat (6144 points) puisque le potentiostat écrit en permanence des données et que le logiciel vient vider cette mémoire sans interrompre l'acquisition en cours. Cela permet de faire une acquisition multicycle (sans limite du nombre de cycles) avec la résolution optimale du potentiostat, et ce, même avec une liaison lente type RS232.

Après le transfert des données (binaires pour optimiser le débit), celles-ci sont converties et traitées (lissage par les algorithmes de type Savitsky-Golay,<sup>2</sup> détection des extrema, intégration) puis tracées en utilisant le logiciel XmGrace.<sup>3</sup>

#### Cellule électrochimique :

Toutes les analyses et synthèses ont été effectuées en boîte à gants, en milieu anhydre et sous atmosphère d'argon. La cellule électrochimique est constituée d'un **montage classique à 3 électrodes**, la géométrie de la cellule de synthèse a été optimisée pour pouvoir travailler avec des volumes allant de 1 à 5 mL.

**L'électrode de travail** utilisée est soit un disque de platine serti dans un tube de verre, soit un disque d'or serti dans du Téflon (diamètre 3 mm dans les 2 cas). Chaque électrode est polie préalablement à toute électrosynthèse, tout d'abord sur un disque de type Mecapex recouvert d'une préparation diamantée Mecapex de granulométrie 2  $\mu\text{m}$  puis, après rinçage, sur un autre recouvert d'une préparation diamantée Mecapex de granulométrie 1/10  $\mu\text{m}$  avant rinçage et séchage.

**L'électrode auxiliaire** est constituée d'un fil de platine plongeant dans une solution d'électrolyte support. Cette électrode est isolée de la solution d'étude par une allonge terminée par un verre fritté n°2.

**L'électrode de référence** est une électrode  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  constituée d'un fil d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$   $10^{-2}$  molaire dans de l'électrolyte  $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ . Ce compartiment est isolé de la solution d'électrolyte par un fil de platine noyé dans le verre. Le contact électrochimique est assuré car l'adhésion du verre sur le platine n'est pas parfaite. Cette méthode limite les fuites de nitrate d'argent observées avec des allonges terminées par un verre fritté ou des fibres d'amiante.

Le potentiel de l'électrode de référence est fréquemment contrôlé par rapport à une solution de ferrocène  $10^{-3}$  M dans de l'électrolyte support et tous les potentiels donnés sont calculés par rapport au couple ferricenium/ferrocène (Fc) ainsi déterminé.

Deux types d'électrolytes support ont été utilisés :

- à base de dichlorométhane :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$
- à base d'acétonitrile :  $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$

## 7.2 Solvants et réactifs chimiques

### 7.2.1 Solvants

Les solvants sont utilisés anhydres, certains sont séchés par les moyens adéquat :

- Tétrahydrofurane (Merk, 99.5%), distillé sur sodium/benzophénone immédiatement avant utilisation.
- Dichlorométhane (SDS 99.9% stabilisé à l'amylène), distillé sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  avant introduction en boîte à gants.
- Acétonitrile (SDS 99.9%), désoxygéné à l'argon avant introduction en boîte à gants.

Les autres solvants utilisés sont disponibles commercialement en qualité « analytical grade ».

### 7.2.2 Supports de chromatographie

**Chromatographie en couche mince (CCM) :**

- Silice : Polygram SIL G/UV<sub>254</sub> Macherey-Nagel
- Alumine : Polygram ALOX N/UV<sub>254</sub> Macherey-Nagel

Les plaques ont été révélées sous une lampe ultra-violet ( $\lambda = 254$  nm en absorbance et  $\lambda = 356$  nm en fluorescence). Les produits contenant des phénanthrolines sont révélés par une solution aqueuse de sel de Möhr ( $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ).

**Chromatographie sur colonne :**

- Silice : Fluka Silica gel 60 (35-70 $\mu\text{m}$ ).
- Alumine : Acros Aluminiumoxide neutral (50-200 $\mu\text{m}$ ).

**7.2.3 Réactifs**

- Acétate de palladium : Aldrich 98%
- 2,2'-bithiophène : Acros 97%
- Butyllithium : Aldrich, solution 2.5 mol.L<sup>-1</sup> dans l'hexane.
- 1-chlorobutane : Acros 99%+
- Chlorure de nickel anhydre : Fluka 98%+
- Methyllithium : Acros 1.6 mol.L<sup>-1</sup> dans l'éther. "Low Chloride"
- Palladium tétrakis triphénylphosphine Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> : Strem 99%
- 1,10-phénanthroline monohydrate : Acros 99%+
- 1,10-phénanthroline chlorhydrate monohydrate : Lancaster 99%
- Triphénylphosphine : Aldrich 99%
- Chlorure de zinc : Aldrich 98%+

Tous les réactifs disponibles commercialement sont utilisés comme tels sauf :

- 2,2'-bithiophène : filtré sur silice (solution dans l'hexane) puis conservé sous argon au frais à l'abri de la lumière.
- *n*BuLi : dosé avant usage soit par la méthode de double titration décrite par Gilman et coll,<sup>4</sup> soit par du 4-biphénylméthanol.<sup>5</sup>
- Chlorure de Zinc ZnCl<sub>2</sub> : séché une nuit dans un schlenk sous vide à 140°C.

Les complexes métalliques ci-après ont été synthétisés conformément à la littérature :

- Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> par média-mutation de Cu[II] et Cu[0] dans l'acétonitrile.<sup>6</sup>
- Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> par réduction de l'acétate de palladium[II] par la triphénylphosphine.<sup>7</sup>

**7.3 Modélisation moléculaire**

La modélisation moléculaire est la partie de la chimie s'occupant de la représentation des molécules. Elle fut rapidement couplée à des calculs de structure, d'abord avec des méthodes classiques dites « newtoniennes » puis quantiques (semi-empiriques et *ab-initio*). Cet outil est aujourd'hui d'une aide précieuse pour qui essaye de comprendre la réactivité des molécules.<sup>8</sup> La puissance des ordinateurs modernes permet d'envisager le calcul de molécules relativement étendues. Voici le détail des logiciels et des moyens que j'ai utilisé :

### 7.3.1 Création des molécules

L'édition des molécules a été faite à l'aide du modéleur géométrique *Ghemical*<sup>9</sup> suivie d'une optimisation de la structure par mécanique newtonienne à l'aide de MM2.<sup>10</sup> Les structures des complexes métalliques sont réalisées par géométrie vectorielle (translation, matrices de rotation, d'inversion) afin de déterminer les bonnes géométries au niveau du centre métallique. Ces calculs sont fait à l'aide de *iPython*<sup>11</sup> avec le module de calculs matriciel *numarray*.<sup>12</sup> Les distances interatomiques appliquées sont celles obtenues par radio-cristallographie.

Les conversions vers les divers formats de fichiers d'entrée ont été faites à l'aide d'*OpenBabel*<sup>13</sup> suivi d'une optimisation des paramètres à la main en utilisant un éditeur de texte (critère de convergence, nombre d'itérations, mémoire attribuée, ...). La visualisation des molécules et le rendu final a été fait par *PyMol*<sup>14</sup> avec l'option de lancé de rayons (*raytracing*).

La totalité des logiciels utilisés est disponible gratuitement en téléchargement sur internet. Les champs de force newtoniens (MM2<sup>10</sup>) ainsi que les paramètres des orbitales qui sont implémentées dans MPQC<sup>15</sup> et dans MOPAC<sup>16</sup> sont publiés et non brevetés.

### 7.3.2 Mécanique quantique

Les logiciels de mécanique quantique utilisés pour les calculs sont MOPAC-7<sup>16</sup> pour les calculs semi-empiriques et MPQC<sup>17</sup> pour les calculs *ab-initio*. Le calcul d'énergie est fait –la plupart du temps– par la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock (SCF pour *Self Consistent*). Les itérations SCF sont poursuivies jusqu'à avoir un point fixe à  $10^{-10}$  Hartree<sup>b</sup> près. Le temps de calcul est limité par le nombre d'intégrales biélectroniques à calculer, celui-ci varie en  $N^4$  pour un calcul SCF (avec N le nombre d'orbitales dans le système).

Quand le spin électronique total est nul, on utilise la méthode restreinte de Hartree-Fock (RHF), sinon c'est la méthode UHF (pour *Unrestricted Hartree-Fock*) qui est utilisée. La méthode UHF est beaucoup plus lente car elle nécessite la prise en compte de chaque électron et non de chaque paire, le temps de calcul est donc multiplié par 16.

Le critère de convergence sur la géométrie du système est double :

- sur le gradient d'énergie ( $< 10^{-4}$  Hartree.Bohr<sup>-1 c</sup>),
- sur le déplacement maximum ( $< 10^{-4}$  Å).

Les méthodes SCF donnent de bons résultats pour la géométrie de la molécule ainsi

---

<sup>b</sup>1 Hartree = 27.2116 eV = 2625.50 kJ/mol

<sup>c</sup>1 Bohr = 0.5291772083 Å = 0.5291772083 × 10<sup>-10</sup> m

que pour l'énergie de l'état fondamental. Par contre elles ne tiennent pas compte des corrélations électroniques et sont donc totalement inappropriées pour prédire les spectres électroniques : les orbitales vacantes ne sont pas optimisées et le gap HOMO-LUMO est largement surestimé.

Les méthodes *post-Hartree-Fock* font intervenir un calcul après la convergence SCF : soit une interaction de configuration (CI), soit une méthode de perturbation développée par Møller-Plesset. En pratique le calcul variationnel (CI) n'est utilisable que pour des très petits systèmes. La méthode des perturbations de Møller-Plesset<sup>18</sup> biélectroniques (MP2) est par contre applicable et donne de bons résultats si la perturbation de l'hamiltonien de Fock reste assez faible. Le temps de calcul varie en  $N^5$  mais reste accessible, en particulier grâce à l'implémentation parallèle de MPQC.<sup>19</sup>

Enfin, il existe une autre approche qui consiste non pas à calculer les orbitales mais la densité électronique dans l'espace. C'est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT),<sup>20</sup> initialement développée pour la physique du solide par Kohn et Sham.<sup>21</sup> Cette méthode inclut les interactions électroniques et se trouve être relativement rapide. Par contre elle ne donne les énergies des orbitales qu'à une constante près et surestime systématiquement la corrélation électronique. Il existe des fonctionnelles optimisées (pour s'adapter aux résultats expérimentaux) pour la chimie organique (B3LYP)<sup>22</sup> ou pour les métaux de transition.

### 7.3.3 Bases d'orbitales

Les orbitales atomiques sont représentées par des fonctions d'onde, produit d'une partie radiale et d'une partie angulaire (harmoniques sphériques). Pour accélérer le calcul des intégrales entre orbitales de différents atomes, les fonctions radiales sont prises comme combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes.

Les fonctions de base sont des combinaisons linéaires **fixées** de gaussiennes que l'on appelle «contractions». Elles ont été développées par l'équipe de John Pople dès la fin des années 1970 et portent des noms tels STO-3G, 6-31G\*, ... Elles ne sont utilisables que depuis peu à cause de la puissance de calcul qu'elles nécessitent.

Dans STO-3G,<sup>23</sup> chaque orbitale atomique est représentée par une seule contraction, combinaison linéaire de 3 fonctions gaussiennes (3G). On parle de base minimale ou «simple  $\zeta$ » car il n'y a qu'une contraction par orbitale. Pour les bases 3-21G<sup>24</sup> et 6-31G<sup>25</sup> les orbitales de cœur sont encore décrites par une seule contraction de 3 ou 6 gaussiennes comme dans STO-3G. Par contre les orbitales de valences sont décrites par la somme de deux contractions, combinaisons de 2+1 ou 3+1 gaussiennes, le poids relatif des

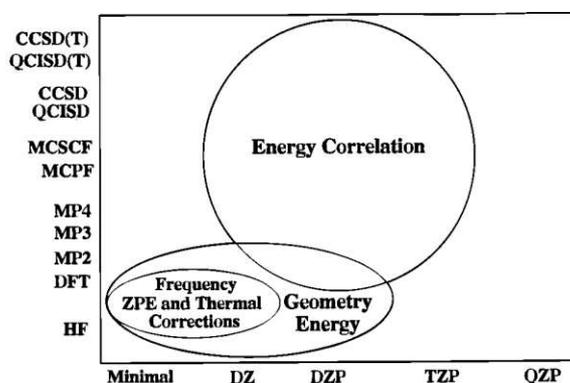
deux contractions peut varier librement. On parle alors de base « double  $\zeta$  » (famille DZ). L'étoile signifie que l'on inclut la polarisabilité, c'est à dire la contribution d'une orbitale avec un nombre quantique angulaire supérieur, par exemple une orbitale  $d$  (normalement vide) pour le carbone ou une orbitale  $f$  pour le cuivre. ( famille DZP ).

Les calculs sont d'autant plus précis que la base choisie est étendue (STO-3G < 3-21G\* < 6-31G\*) mais les temps de calculs sont d'autant plus longs (voir ci-après).

### 7.3.4 Choix de la méthode

La figure ci-contre, extraite du 100<sup>ème</sup> numéro de *Chemical Revue 2000*,<sup>8</sup> donne la méthode et la base à employer en fonction du type de résultats escomptés.

Pour déterminer les géométries, il est donc recommandé d'utiliser les méthodes Hartree-Fock (HF) ou la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec des bases doubles  $\zeta$ , avec polarisation (si possible). La limite étant ensuite le temps que l'on peut consacrer aux calculs et de la mémoire disponible.



### 7.3.5 Prédiction de spectre RMN *ab initio*

#### Rappels sur la technique de RMN

Une des observables en spectroscopie RMN est la fréquence propre  $\nu_0$  de résonance des différents spins nucléaires placés dans un champ magnétique extérieur (l'autre étant les couplages qui ne nous intéressent pas ici). Cette fréquence propre  $\nu_0$  est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique  $\vec{B}$  par la l'effet Zeeman :

L'hamiltonien Zeeman s'écrit, dans un champ magnétique orienté selon l'axe  $z$  :

$$\hat{\mathcal{H}}_{Zeeman} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma_N \hbar B_z \hat{I}_z$$

L'énergie Zeeman associée aux valeurs propres  $m$  de l'opérateur spin nucléaire  $\hat{I}_z$  s'écrit alors :

$$E_m = -\gamma_N \hbar m B_z$$

La transition étant induite par des photons, les règles de Laporte imposent  $\Delta m = \pm 1$ ,

donc

$$\Delta E = h\nu = \gamma_N \hbar B_z$$

Le champ magnétique local  $\overrightarrow{B}_{local}$ , au niveau du noyau considéré, est superposition du champ magnétique  $\overrightarrow{B}_0$ , uniforme, imposée par l'aimant du spectromètre (environ dix teslas) et du champ induit par le nuage électronique  $\overrightarrow{B}_{induit}$ . Le champ induit est déduit du champ extérieur par un tenseur d'écrantage  $\hat{\sigma}$ . L'écrantage nous permet de nous affranchir de la valeur du champ magnétique extérieur et l'on ne s'intéresse plus qu'à sa variation relative.

Le déplacement chimique  $\delta$  s'obtient par différence entre l'écrantage isotrope au niveau du noyau et celui d'un composé de référence : le tétraméthylsilane pour le proton.

$$\begin{aligned} \overrightarrow{B}_{local} &= \overrightarrow{B}_0 + \overrightarrow{B}_{induit} \\ \overrightarrow{B}_{induit} &= -\hat{\sigma}(r) \times \overrightarrow{B}_0 \\ \sigma_{iso}(r) &= \frac{1}{3} Tr(\hat{\sigma}(r)) \\ \delta(r) &= \sigma_{ref} - \sigma_{iso}(r) \end{aligned}$$

### Méthodes de calculs des déplacements chimiques *ab initio*

Le calcul du spectre RMN théorique se fait en deux étapes : dans un premier temps un calcul DFT<sup>20</sup> sur une base d'ondes planes avec des pseudo-potentiels permet de déterminer la densité électronique en chaque point de l'espace.

Dans un second temps, on calcule le tenseur d'écrantage  $\hat{\sigma}$  par la méthode GIPAW.<sup>26</sup> Pour chaque noyau, on intègre sur tout l'espace la contribution de chaque électron de la molécule. L'écrantage isotrope  $\sigma_{iso}$  est le tiers de la trace du tenseur d'écrantage ainsi calculé.

### Moyens mis en œuvre

Les calculs des spectres RMN ont été fait avec le logiciel Paratec<sup>27</sup> sur les machines du centre de calcul Cinca à Bologne (Italie). Les calculateurs sont des grappes (*cluster*) IBM basés sur des processeurs Power4. Le ligand **F2Me** à utilisé 16 processeurs et 6 Go de mémoire pour 10 heures de calcul (160 heures au total), le complexe **(F2Me)<sub>2</sub>Cu<sup>I</sup>** à quant à lui utilisé 24 processeurs et 34 Go de mémoire pendant 30 heures soit 720 heures de calculs.

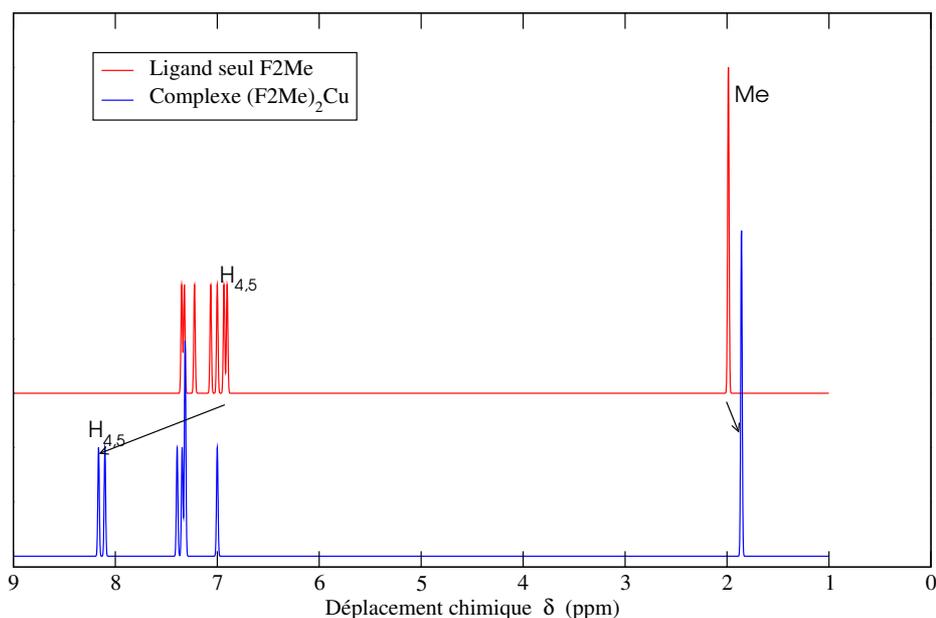


FIG. 7.1 – Spectres RMN calculés du ligand **F2Me** et du complexe  $(\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$

## Résultats

La réaction  $\mathbf{F2Me} \rightarrow (\mathbf{F2Me})_2\text{Cu}^+$ , étudiée page 78 va permettre de confronter les spectres à ceux issus de l'expérience : au cours de la réaction, on observe une variation des déplacements chimiques des protons les plus proches du cuivre ( $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$  et Me). Cette réaction est particulièrement intéressante pour vérifier la pertinence des calculs de déplacements chimiques sur des complexes de métaux de transition car le spectre RMN reste quasiment inchangé au cours de la réaction et seuls les déplacements chimiques de quelques protons bien identifiés sont affectés. En particulier il n'y a pas de nouveaux pics, ni de couplages qui apparaissent ou disparaissent et les signaux les plus affectés sont des singulets intenses et bien identifiés. Les spectres RMN obtenus par modélisation sont rapportés dans la figure 7.1, ceux-ci ressemblent bien aux spectres expérimentaux décrits figure 3.2, les variations de déplacements chimiques au cours de la réaction sont également acceptables mais les écarts constatés sur la valeur même des déplacements chimiques sont inutilisables pour une prédiction efficace des déplacements chimiques.

Outre des effets de solvant, une explication probable de cet écart vient du fait que la modélisation s'est fait sur la structure la plus stable alors que le spectre RMN est enregistré à température ordinaire. Il aurait donc fallu intégrer toutes les conformations possibles à cette température puis faire une moyenne pondérée par l'énergie de ces conformations.

### 7.3.6 Moyens de calcul

L'édition des molécules et la préparation des fichiers d'entrée a été effectuée sur ma machine personnelle : un AMD Athlon 2 GHz avec 1 Go de mémoire vive. Pour les calculs de la figure 2.21 (page 65) chaque géométrie est optimisée par une méthode semi-empirique PM3<sup>16</sup> en environ 30 minutes.

Les calculs *ab-initio* ont été effectués au centre de calcul de Sissa à Trieste en Italie sur un cluster de 16 nœuds bi-processeurs Intel Pentium III à 1.4 GHz, 1 Go de mémoire par nœud pour les calculs de la figure 2.21 (page 65). Chaque nœud calcule une géométrie en environ 4 heures si on utilise une base 3-21G\*. 50 géométries ont été optimisées au total ce qui représente plusieurs centaines d'heures de calcul.

La structure des complexes (F2Me)(T34)Zn<sup>II</sup> a été calculée en parallèle sur un cluster de 16 nœuds bi-processeurs Intel Pentium III à 1.2 GHz 1 Go de mémoire par nœud, sur réseau Myrinet en tirant partie des capacités multiprocesseurs de MPQC. Les calculs ont été faits sur 8 processeurs en utilisant la méthode MPI.

Le calcul (F2Me)<sub>2</sub>Cu<sup>I</sup> a été fait sur des machines bi-processeurs Pentium 4 Xeon avec 2 Go de mémoire en utilisant une parallélisation par *thread*.

## 7.4 Mesure de résistance couplée à la voltampérométrie cyclique

La plus importante des caractéristiques des polymères conjugués est leur conductivité électronique qui varie en fonction de l'état de dopage. Wrighton et coll.<sup>28</sup> ont développé il y a une vingtaine d'années un dispositif de type transistor permettant **l'enregistrement simultané de la voltampérométrie cyclique et des variations de conductivité associées pour des polymères conducteurs déposés sur des micro-électrodes d'or** (figure 7.2).

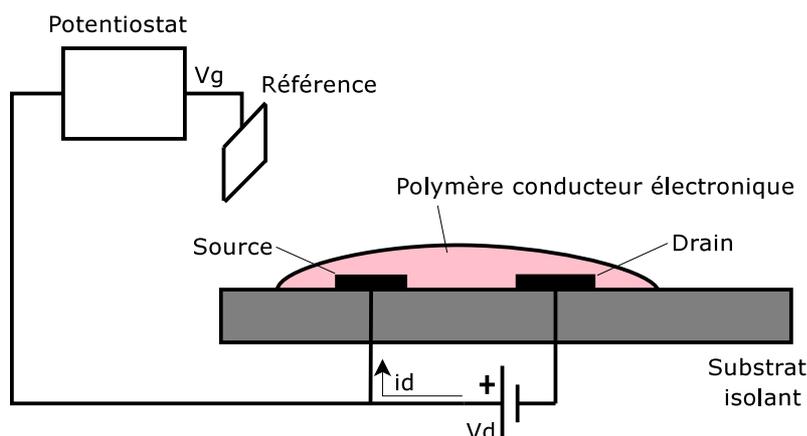


FIG. 7.2 – Transistor à polymères conjugués

Le polymère est déposé de façon à connecter les deux micro-électrodes adjacentes. Le potentiel  $V_G$  de ces deux micro-électrodes varie par rapport à une électrode de référence, faisant ainsi passer le polymère de l'état neutre à l'état dopé conducteur. Dans le même temps une faible tension  $V_D$  est appliquée entre ces deux micro-électrodes : lorsque le polymère est à l'état neutre le courant de drain  $I_D$  circulant entre l'électrode source et l'électrode drain est négligeable. Lorsque le polymère devient conducteur,  $I_D$  devient non négligeable. Ce courant étant directement proportionnel à la conductivité, l'enregistrement de la courbe  $I_D = f(V_G)$  donne cette conductivité en fonction du potentiel électrochimique appliqué au polymère (figure 7.3).

Ce dispositif a été utilisé pour l'étude des propriétés conductrices de plusieurs polymères conducteurs (polythiophènes, polypyrroles, polyanilines). Wrighton et coll. ont notamment montré pour ces différents polymères conducteurs<sup>29</sup> l'existence d'une fenêtre large mais finie de haute conductivité, correspondant à leur oxydation électrochimique. Ces résultats s'expliquent par le fait que les processus de conduction au sein des polymères conducteurs électroniques proviennent de mouvements des charges délocalisées : le gage d'une forte conductivité est alors la présence non négligeable de sites non chargés, permettant cette délocalisation. Au fur et à mesure que l'oxydation du matériau augmente, ces sites non chargés disparaissent progressivement, diminuant ainsi la conductivité.

D'autres dispositifs de mesure de conductivité *in situ* ont également été utilisés, notamment ceux élaborés par Murray et coll.<sup>30</sup> ou Pickup et coll.<sup>31</sup>

Afin d'évaluer les propriétés de transport de nos différentes architectures conjuguées, Jacques Sérose a développé au sein du GEM, anciennement EMSI, un dispositif s'inspirant de celui de Wrighton et coll. Il consiste à déposer le polymère sur un jeu de 6 ou 10 micro-électrodes d'or ou de platine, régulièrement espacées de 2, 5 ou 10  $\mu\text{m}$  fixées sur

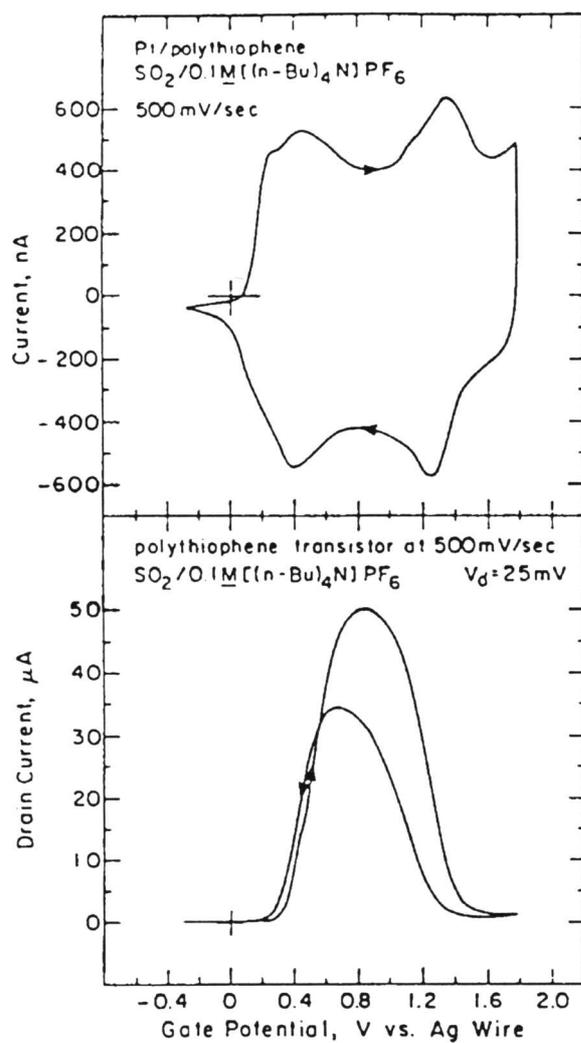


FIG. 7.3 – Voltampérométrie cyclique du polythiophène dans SO<sub>2</sub> + 0.1 mol.L<sup>-1</sup> nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> et enregistrement correspondant de I<sub>D</sub> = f(V<sub>G</sub>).<sup>29</sup>

du verre. Ces micro-électrodes (figure 7.4) ont été élaborées au sein du département des micro-technologies (DRT/LETI/DMITEC) du CEA de Grenoble selon des plans établis par G. Auzet (laboratoire de physique des métaux synthétiques, SI3M, CEA Grenoble).

Lors de la polymérisation, les 6 (ou 10) micro-électrodes sont utilisées ensemble en électrode de travail. La charge de synthèse appliquée doit être suffisante pour que le dépôt obtenu permette la connexion entre deux micro-électrodes adjacentes (vérifiée visuellement à l'aide d'un microscope optique faible grossissement, puis à l'aide d'un multimètre Metrix MX53 réglé en ohmmètre). Afin d'obtenir des dépôts pontants les plus homogènes possibles, le polymère est synthétisé *simultanément* sur les six électrodes. Le dépôt est ensuite soigneusement rincé au dichlorométhane puis immergé dans une cellule d'analyse ne contenant que de l'électrolyte support. Les deux électrodes externes (1 et 6) sont alors connectées à un générateur flottant (conçu par Jacques Sérose) constitué de sept éléments Ni-Cd connectés en parallèle et délivrant une tension de circuit ouvert de 500 mV (ajusté). Les 4 électrodes centrales sont connectées au potentiostat et servent d'électrode de travail (figure 7.5). On connecte en parallèle du générateur une table traçante (Kipp&Zonen X-Y-Y' DB91) préalablement calibrée en résistance à l'aide d'une boîte de résistance (RS Components) : ceci permet d'enregistrer l'évolution de la tension aux bornes de la batterie, donc de la résistance du polymère en fonction de la réponse voltampérométrique.

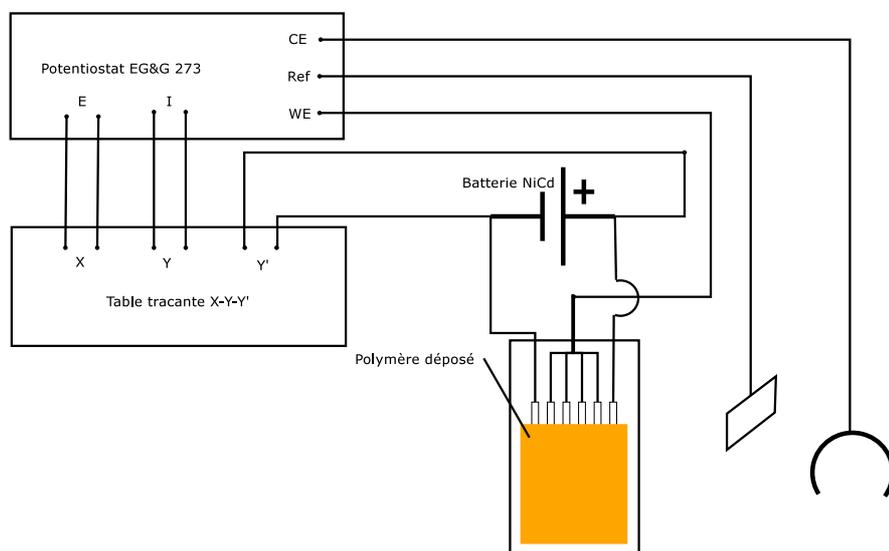


FIG. 7.5 – Montage utilisé.

Ces mesures ne sont valables que pour des résistances inférieures à  $10\text{M}\Omega$ . En effet la résistance de la table traçante placée en parallèle étant de  $1\text{M}\Omega$ , on peut estimer que la totalité du courant passe par la table traçante à partir de résistances du polymère dix fois supérieures à cette valeur, rendant cette mesure erronée. Ceci explique notamment l'allure

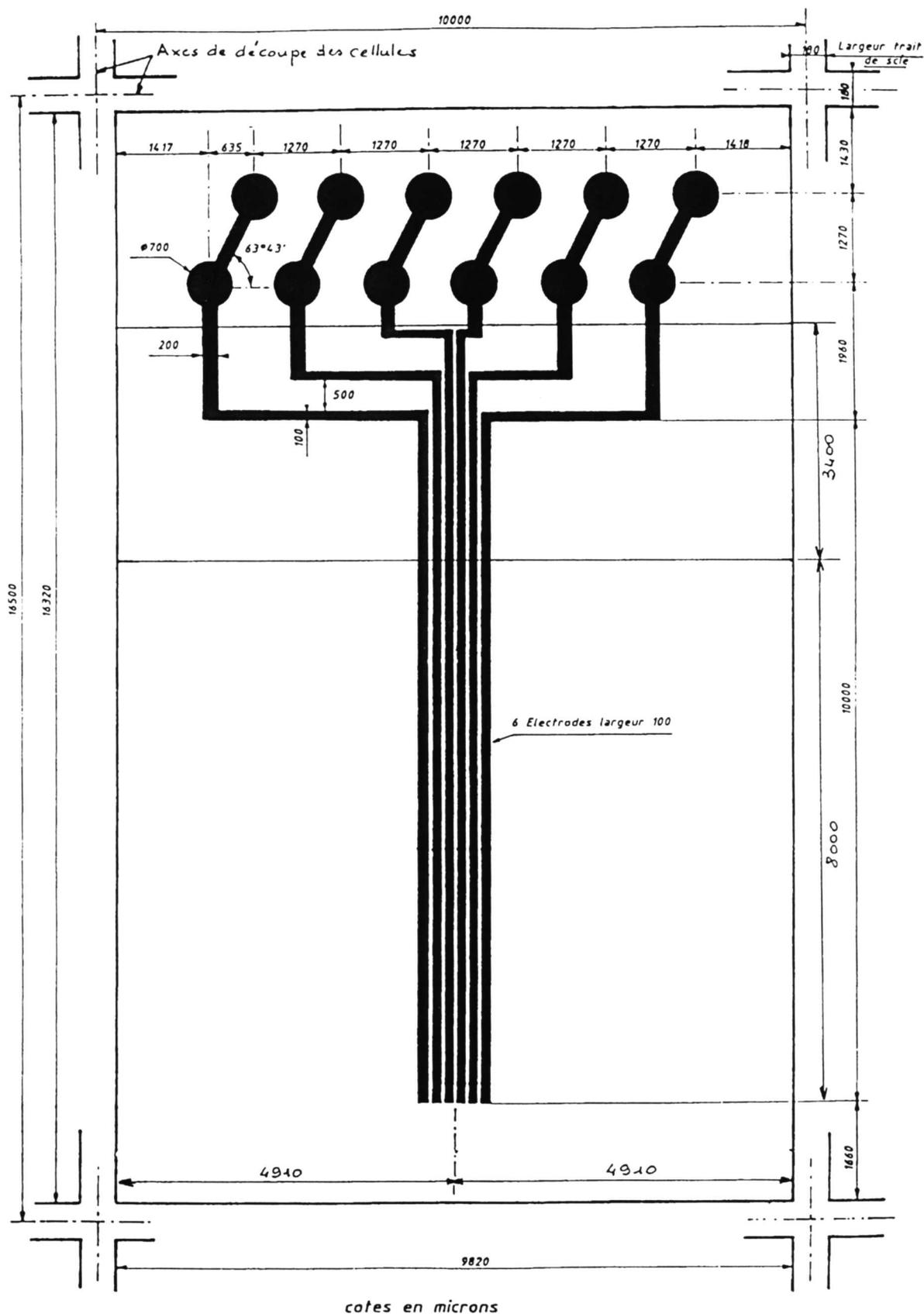


FIG. 7.4 – Schéma des micro-électrodes utilisées.

plate des courbes de résistance en fonction du potentiel à partir de la valeur de  $10M\Omega$ . L'avantage de ce montage par rapport à celui de Wrighton et coll. est qu'il s'agit d'un montage symétrique entre les micro-électrodes de travail et celles qui font la mesure ce qui évite les fuites de courant du potentiostat vers la table traçante, induisant des artefacts dans les mesures. L'utilisation d'un jeu de batteries (au nickel cadmium) permet d'avoir un générateur complètement flottant : en effet l'électrode de travail du potentiostat est forcément à la masse (par construction), causant des problèmes de court circuit par la masse si on utilise un autre générateur, ces problèmes étant d'autant plus importants que nous travaillons dans une boîte à gants métallique.

Pour calculer les valeurs des conductivités, on mesure l'épaisseur du film déposé *à sec* à l'aide d'un profilomètre Tencor. La conductivité est déduite par cette formule classique :

$$\sigma = \frac{L}{R \times S} = \frac{L}{R \times e \times \ell}$$

Dans le cas de l'expérience décrite page 155, pour un film synthétisé par le passage de 1.12 mC, soit  $23 \text{ mC.cm}^{-2}$ ; on a :

- R la résistance mesurée en  $\Omega$  : la plus faible :  $800k\Omega$
- L deux fois la distance entre les micro-électrodes (il y a deux ponts de polymère) :  $2 \times 2 \mu m$
- $\ell$  la longueur des micro-électrodes, soit 8 mm,
- e l'épaisseur du film, mesurée à sec, 500 nm,

La conductivité  $\sigma$  du film vaut donc au maximum  $1.3 \times 10^{-5} \Omega^{-1}.cm^{-1}$

## 7.5 Spectroélectrochimie

La technique utilisée consiste en l'association d'une technique spectroscopique : la photométrie par absorption UV-Vis et d'une technique électrochimique : la voltamétrie cyclique ou par échelon de potentiel. Toute la difficulté des spectroscopies couplées réside dans l'intégration des diverses sondes de mesure et dans la synchronisation des détecteurs (figure 7.6).

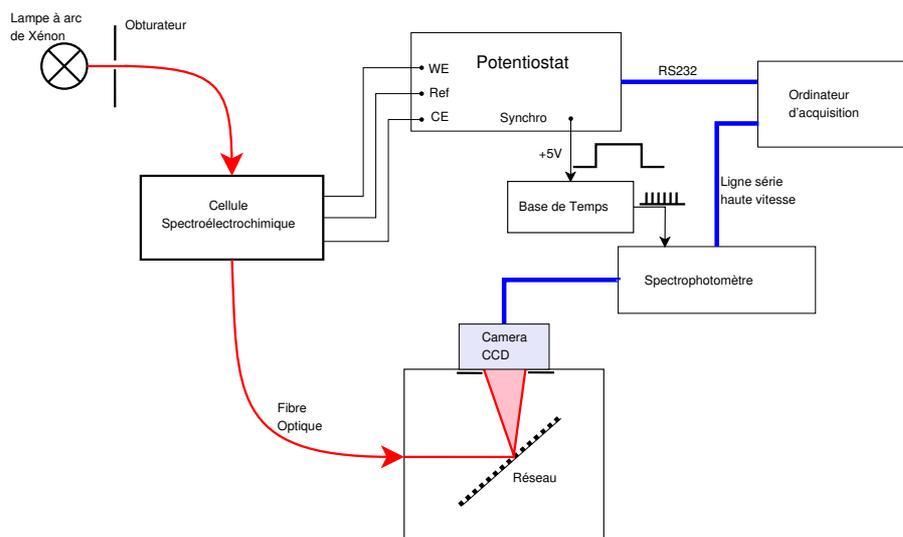


FIG. 7.6 – Spectroscopie UV-Vis rapide couplée à l'électrochimie

La **cellule électrochimique** que nous avons utilisée est dérivée de celle de M. Santier. Je l'ai modifiée afin de pouvoir travailler sur de faibles volumes ( $1\text{cm}^3$ ). Le système de fixation des lames de verre permet maintenant de travailler avec des lames de microscope sans les casser et les bouchons rodés assurent l'alignement des fibres optiques (figure 7.7) : c'est une cellule électrochimique à trois électrodes présentant la particularité d'avoir une électrode de travail optiquement transparente d'un  $\text{cm}^2$  : une lame de verre recouverte d'un oxyde d'indium et d'étain (ITO, réf Aldrich 57,635-2) sur une épaisseur de 15-30 nm et présentant une transmission optique de 84%, quasiment uniforme sur tout le spectre du visible. On dépose électrochimiquement le polymère sur toute la surface de l'électrode. L'électrode de référence est constituée d'un fil d'argent couvert électrochimiquement de chlorure d'argent, la contre électrode est constituée d'un fil de platine.

Le **potentiostat** est un Voltalab PGZ301 muni d'un amplificateur HVB100. Il est piloté à travers le port série RS232 d'un ordinateur PC utilisant le logiciel Voltmaster 4.

Le potentiostat envoie pendant toute l'acquisition électrochimique un signal (+5V) à une **unité de synchronisation** Sync 2000 de marque Radiometer Analytical. Celle-ci génère des impulsions régulières servant de base de temps paramétrable (30 ms à 120 s) pour le spectrophotomètre. Le spectrophotomètre réalise donc plusieurs centaines d'acquisitions du spectre UV-Vis par voltamétrie.

Le spectrophotomètre est constitué d'une **lampe à arc de Xénon** XS432 60W de marque Eurosep munie d'un obturateur Small-Shutter Acton (latence 10 ms) synchronisée par le spectrophotomètre avec la caméra CCD. Derrière l'obturateur, une fibre optique en silice 18 brins (compatible avec les UV jusqu'à 200 nm) LG-455-020-1 de marque Princeton

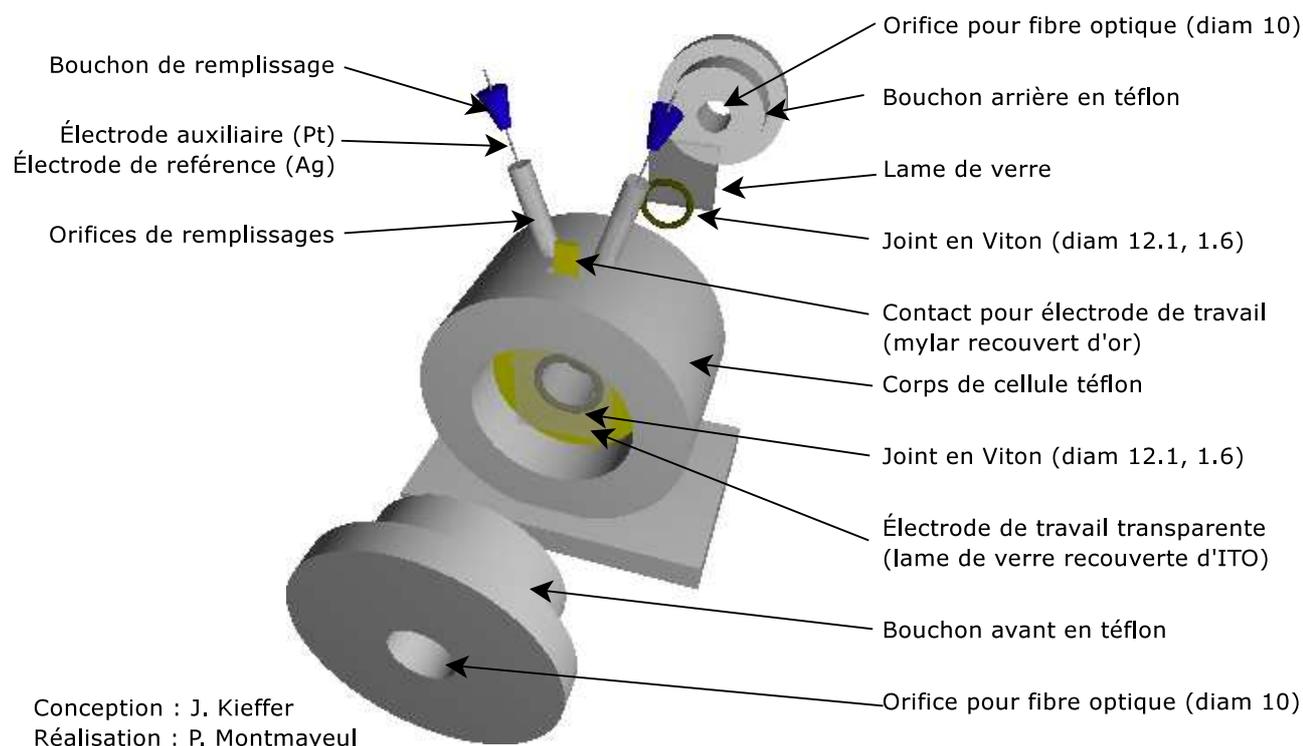


FIG. 7.7 – Schéma de la cellule spectroélectrochimique

Instruments guide la lumière jusqu'à l'échantillon.

Après avoir traversé la cellule de spectroélectrochimique, la lumière parcourt une autre fibre optique jusqu'à la **chambre d'échantillonnage** Acton SpectraPro150. Celui-ci est constitué d'un **réseau** pour disperser la lumière. Deux jeux de deux réseaux interchangeables sont disponibles : 150 traits/mm centrés sur 300 et 500 nm, et 300 et 600 traits/mm centrés sur 500 nm. Nous avons utilisé le réseau 150 traits/mm centré sur 500 nm ce qui permet d'avoir environ un pixel par nanomètre.

Après le réseau, la lumière est captée par une **caméra** CCD Hamamatsu 16 bits (1024x128 pixels) refroidie par effet Pelletier à -40°C pour limiter le bruit noir (bruit électronique). La caméra est équipée par un obturateur interne et le tout est contrôlé par le **spectromètre** ST-133 de marque Princeton Instrument relié à l'ordinateur par une carte série haute vitesse et piloté par le **logiciel** WinSpec.

Le logiciel WinSpec convertit la position des pixels en longueur d'onde grâce à la calibration par une lampe au mercure (Hg-Ar). La variation de densité optique est calculée *a posteriori* par la formule  $A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right)$ ,  $I_0$  étant l'intensité lumineuse de référence, souvent la moyenne des premiers spectres acquis. Ceci nous permet de nous affranchir de plusieurs facteurs comme l'écart de sensibilité de la caméra CCD, de la dispersion du réseau en fonction de la longueur d'onde, le vieillissement du film et même les variations

de luminosité entre deux mesures.



# Références bibliographiques

- [1] J. Kieffer, “Volta, pilotage de potentiostat EG&G, acquisition et traitement des données”, (2003). <http://www.terre-adelie.org/volta.html>.
- [2] A. Savisky et M. J. E. Golay, “Smoothing and differentiation of data by symplified least squares procedures”, *Anal. Chem.*, vol. 36, no. 8, p. 1627–1639, (1964).
- [3] P. J. Turner et E. Stambulchik, “Grace is a WYSWYG 2D plotting tool for the X Window System and Motif”, (1991-2004). <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>.
- [4] H. Gilman, E. A. Zoellner et W. M. Selby, “Improved procedure for the preparation of organolithium compounds”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 5, p. 1957–1962, (1932).
- [5] E. Juaristi, A. Martinez-Richa, A. Garcia-Rivera et J. S. Cruz-Sanchez, “Use of 4-biphenylmethanol, 4-biphenylacetic acid and 4-biphenylcarboxylic acid/triphenylmethane as indicators in the titration of lithium alkyls. Study of the dianion of 4-biphenylmethanol”, *J. Org. Chem.*, vol. 48, no. 15, p. 2603–2606, (1983).
- [6] C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage et J.-M. Kern, “Synthesis and electrochemical studies of catenates : stabilization of low oxidation states by interlocked macrocyclic ligands”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, no. 20, p. 7791–7800, (1989).
- [7] G. B. Smith, G. C. Dezeny, D. L. Hughes, A. O. King et T. R. Verhoeven, “Mechanistic Studies of the Suzuki Cross-Coupling Reaction”, *J. Org. Chem.*, vol. 59, no. 26, p. 8151–8156, (1994).
- [8] S. Niu et M. B. Hall, “Theoretical Studies on Reactions of Transition-Metal Complexes”, *Chem. Rev.*, vol. 100, no. 2, p. 353–406, (2000).
- [9] T. Hassinen, J. Huuskonen, V. Heikkilä, G. Hutchison et M. Cruz, “Ghemical, un modeleur géométrique pour la chimie”, (1998-2003). <http://www.bioinformatics.org/ghemical>.
- [10] N. L. Allinger, “Conformational Analysis. 130. MM2. A Hydrocarbon Force Field Utilizing V1 and V2 Torsional Terms”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, no. 25, p. 8127–8134, (1977).

- [11] F. Pérez, “iPython : An enhanced interactive Python”, (2001-2004). <http://ipython.scipy.org/>.
- [12] P. Greenfield, J. T. Miller, J. chung Hsu et R. L. White, “Numarray : A New Scientific Array Package for Python”, (2001-2004). [http://www.stsci.edu/resources/software\\_hardware/numarray](http://www.stsci.edu/resources/software_hardware/numarray).
- [13] M. Banck et G. Hutchison, “OpenBabel, pour convertir les formats de fichiers en chimie quantique”, (1998-2004). <http://openbabel.sf.net/>.
- [14] W. L. DeLano, “The PyMOL Molecular Graphics System”, (1999-2004). DeLano Scientific LLC, San Carlos, CA, USA. <http://www.pymol.org>.
- [15] C. Janssen, I. Nielsen, M. Leininger, J. Kenny, E. Valeev, M. Banck, E. Seidl et M. Colvin, “Massively Parallel Quantum Chemistry Program”, (2004). Sandia National Laboratories, Livermore, CA, USA.
- [16] J. J. P. Stewart, “Optimization of Parameters for Semi-Empirical Methods I Method”, *J. Comput. Chem.*, vol. 10, no. 2, p. 209–220, (1989).
- [17] C. L. Janssen, E. T. Seidl et M. E. Colvin, “Object-oriented implementation of parallel *ab initio* programs”, *ACS Symposium Series*, vol. 592, no. Parallel Computing in Computational Chemistry, p. 47–61, (1995).
- [18] C. Moller et M. S. Plesset, “Note on the approximation treatment for many-electron systems”, *Phys. Rev.*, vol. 46, no. 7, p. 618–22, (1934).
- [19] I. M. B. Nielsen et E. T. Seidl, “Parallel direct implementations of second-order perturbation theories”, *J. Comput. Chem.*, vol. 16, no. 10, p. 1301–1313, (1995).
- [20] W. Kohn, A. D. Becke et R. G. Parr, “Density Functional Theory of Electronic Structure”, *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 31, p. 12974–12980, (1996).
- [21] W. Kohn et L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, (1965).
- [22] R. G. Parr et W. Yang, “Density-functional theory of the electronic structure of molecules”, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 46, no. 1, p. 701–728, (1995).
- [23] W. J. Hehre, R. F. Stewart et J. A. Pople, “Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals”, *J. Chem. Phys.*, vol. 51, no. 6, p. 2657–2664, (1969).
- [24] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro et W. J. Hehre, “Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for second-row elements”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, no. 10, p. 2797–2803, (1982).

- [25] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner et T. L. Windus, “6-31G\* basis set for atoms K through Zn”, *J. Chem. Phys.*, vol. 109, no. 4, p. 1223–1229, (1998).
- [26] C. J. Pickard et F. Mauri, “All-electron magnetic response with pseudopotentials : NMR chemical shifts”, *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 245101, p. 1–13, (2001).
- [27] A. Canning, D. Raczkowski, L.-W. Wang, B. Pfrommer, Y.-G. Yoon, D. Roundy, F. Mauri, M. Profeta, M. Cote, C. Pickard et P. H. J. Yates, “PARAllel Total Energy Code”, (1980-2004). <http://www.nersc.gov/projects/paratec/>.
- [28] H. S. White, G. P. Kittlesen et M. S. Wrighton, “Chemical derivatization of an array of three gold microelectrodes with polypyrrole : fabrication of a molecule-based transistor”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, no. 18, p. 5375–5377, (1984).
- [29] D. Ofer, R. M. Crooks et M. S. Wrighton, “Potential dependence of the conductivity of highly oxidized polythiophenes, polypyrroles, and polyaniline : finite windows of high conductivity”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 22, p. 7869–7879, (1990).
- [30] B. J. Feldman, P. Burgmayer et R. W. Murray, “The potential dependence of electrical conductivity and chemical charge storage of poly(pyrrole) films on electrodes”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, no. 4, p. 872–878, (1985).
- [31] H. Mao et P. G. Pickup, “In situ measurement of the conductivity of polypyrrole and poly[1-methyl-3-(pyrrol-1-ylmethyl)pyridinium]<sup>+</sup> as a function of potential by mediated voltammetry. Redox conduction or electronic conduction?”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 5, p. 1776–1782, (1990).



# Chapitre 8

## Synthèse des produits

### 8.1 Synthèse organique

#### 8.1.1 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline (2)

6.5 g de 1,10-phénanthroline monohydrate (**1**) (32.8 mmol) sont mis en suspension avec 100 mL de 1-chlorobutane dans un ballon bicol de 500 mL sous agitation magnétique. 14.5 g (107.6 mmol,  $d = 1.688$ , 8.6 mL) de  $S_2Cl_2$  dans 20 mL de 1-chlorobutane, 8.4 g (105 mmol,  $d = 0.9819$ , 8.55 mL) de pyridine dans 20 mL de 1-chlorobutane puis 16.5 g (103.5 mmol,  $d = 3.119$ , 5.3 mL) de dibrome dans 50 mL de 1-chlorobutane sont successivement ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une ampoule de coulée. On ajoute alors quelques éclats de verre avant de chauffer le milieu réactionnel à 70°C ; il se forme très rapidement un précipité rouge.

Après 17 h de reflux, le précipité est séparé par décantation du liquide surnageant qui est traité au thiosulfate de sodium avant élimination. Le solide est trituré avec de la soude concentrée, passant du bordeaux à l'ocre puis à l'équivalence, au rouge foncé. On dissout alors le solide par addition de chloroforme. Ce mélange est filtré sur un grand verre fritté n°3 pour retirer les éclats de verre. Le filtrat est lavé à l'eau puis relargué par une solution de saumure, et séché sur du sulfate de sodium avant d'être tiré à sec pour obtenir 16.83 g d'un solide brun.

Le brut est chromatographié sur silice (élution progressive de  $CH_2Cl_2$  à  $CH_2Cl_2 + 2\%$  MeOH) pour donner 6 g d'une poudre blanche qui est recristallisée dans 25 mL de 1,1,2,2-tétrachloroéthane donnant 5 g (15 mmol) de 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline ( $M = 338$  g/mol) avec un rendement de  $\eta = 45\%$ .

**Caractérisations<sup>1</sup>** :

CCM SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 4% MeOH : RF=0.45.

UV-Vis(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\lambda_{\text{nm}}$  ( $\log_{10} \epsilon$ ) 246 (4.71), 275 (4.51), épaul. 295 (4.32), épaul. 307 (4.14), épaul. 318 (3.56), 332 (3.24).

RMN <sup>1</sup>H (200MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  (ppm) 9.17 (H<sub>2</sub>, 2H, d, <sup>4</sup>J=2.2Hz), 8.40 (H<sub>4</sub>, 2H, d, 2.2Hz), 7.75 (H<sub>5</sub>, 2H, s).

**8.1.2 3-bromo-1,10-phénanthroline 3**

10 g (43 mmol) de chlorhydrate de 1,10-phénanthroline monohydrate (**1**) sont mis en suspension dans le nitrobenzène (25 mL) et chauffés à 140°C. Une solution de 3.5 mL de dibrome (68 mmol) dans 15 mL de nitrobenzène est ajoutée goutte à goutte pendant une période de 2 heures, puis on laisse réagir à cette température encore 2 heures.

Après refroidissement, on ajoute 100 mL d'une solution d'ammoniac concentrée. La phase aqueuse est extraite avec 3 × 50 mL de dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau distillée puis relarguée par une solution de saumure et séchée sur du sulfate de magnésium avant d'être évaporée.

Le brut est chromatographié sur silice (élution progressive de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 5% MeOH) : on récupère successivement la 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline, la 3-bromo-1,10-phénanthroline et la 1,10-phénanthroline. Les 4.5 g de 3-bromo-1,10-phénanthroline bruts sont recristallisés dans 3 litres d'eau pour donner 2.5 g ( $M = 259.1$  g/mol, 9.7 mmol) de 3-bromo-1,10-phénanthroline cristallisée en aiguilles blanches avec un rendement  $\eta = 22\%$ .

**Caractérisations<sup>2</sup>** :

CCM SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 4% MeOH : RF=0.10

RMN <sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  (ppm) 9.21 (H<sub>9</sub>, 1H, dd, <sup>3</sup>J=4.3Hz et <sup>4</sup>J=1.8Hz), 9.19 (H<sub>2</sub>, 1H, d, <sup>4</sup>J=2.1Hz), 8.40 (H<sub>4</sub>, 1H, d, <sup>4</sup>J=2.1Hz), 8.30 (H<sub>7</sub>, 1H, dd, <sup>3</sup>J=8.1Hz et <sup>3</sup>J=1.8Hz), 7.90 (H<sub>5</sub>, 1H, d, <sup>3</sup>J=8.8Hz), 7.70 (H<sub>6</sub>, 1H, d, <sup>3</sup>J=8.8Hz), 7.60 (H<sub>8</sub>, 1H, dd, <sup>3</sup>J=8.1Hz et <sup>3</sup>J=4.3Hz).

**8.1.3 3,3'-bi-1,10-phénanthroline 4**

Dans un tube de schlenk de 50 mL, 100 mg de chlorure de nickel (772  $\mu$ mol) sont mis en solution dans 5 mL de DMF anhydre, puis 813 mg de triphénylphosphine (3.1 mmol) et 51 mg de poussière de zinc (775  $\mu$ mol) sont successivement ajoutés. Le milieu est mis

sous argon puis chauffé à 50°C sous agitation magnétique pendant une heure, il passe du noir au rouge.<sup>3</sup>

Le complexe de nickel est canulé sur une solution de 200 mg de 3-bromo-1,10-phénanthroline (775  $\mu\text{mol}$ ) dans 7 mL de DMF anhydre avant de chauffer le mélange à 60°C pendant 4 heures. Après refroidissement, on traite par une solution d'ammoniaque concentrée. Le mélange est extrait par 6  $\times$  50 mL de chloroforme. La phase organique est lavée par 5  $\times$  50 mL d'eau avant d'être séchée sur du sulfate de sodium et évaporée. On obtient un solide blanc qui est alors purifié par mise en suspension dans un mélange de dichlorométhane et d'hexane (1/1) puis filtré pour donner 197 mg de brut. Ce brut est extrait au dichlorométhane dans un soxlet puis précipité à l'hexane pour donner 100 mg de poudre blanche : la 3,3'-bi-1,10-phénanthroline ( $M = 358.40 \text{ g/mol}$ ) avec un rendement  $\eta = 72\%$ .

#### Caractérisation<sup>4</sup> :

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\lambda_{\text{nm}}(\log_{10} \epsilon)$  274 (4.45), épaul 296 (4.33), 315 (4.22).

**Fluorescence** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{\text{em}} = 370 \text{ épaul}(380) \text{ nm}$ .

**Solubilité** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $C = 3.6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

**RMN**  $^1\text{H}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) 9.60 ( $\text{H}_2$ , 2H, d,  $^4\text{J}=2.2\text{Hz}$ ), 9.25 ( $\text{H}_9$ , 2H, dd,  $^3\text{J}=4.4\text{Hz}$  et  $^4\text{J}=1.6\text{Hz}$ ), 8.64 ( $\text{H}_4$ , 2H, d,  $^4\text{J}=2.2\text{Hz}$ ), 8.31 ( $\text{H}_7$ , 2H, dd,  $^3\text{J}=8.2\text{Hz}$  et  $^4\text{J}=1.6\text{Hz}$ ), 7.98 ( $\text{H}_5$ , 2H, d,  $^3\text{J}=8.8\text{Hz}$ ), 7.89 ( $\text{H}_6$ , 2H, d,  $^3\text{J}=8.8\text{Hz}$ ), 7.70 ( $\text{H}_8$ , 2H, dd,  $^3\text{J}=8.2$  et  $^3\text{J}=4.4\text{Hz}$ ).

#### 8.1.4 8,8'-dibromo-3,3'-bi-1,10-phénanthroline 5

Dans un tube de schlenk de 50 mL, 38 mg de chlorure de nickel (296  $\mu\text{mol}$ ) sont mis en solution dans 4 mL de DMF anhydre, puis 310 mg de triphénylphosphine (1.18 mmol) et 20 mg de poussière de zinc (296  $\mu\text{mol}$ ) sont successivement ajoutés. Le milieu est mis sous argon puis chauffé à 50°C sous agitation magnétique pendant 45 minutes, il passe du noir au rouge.<sup>3</sup>

Le complexe de nickel est canulé sur une solution de 200 mg de 3-bromo-1,10-phénanthroline (591  $\mu\text{mol}$ ) dans 2 mL de DMF anhydre contenant déjà 38 mg de chlorure de nickel (296  $\mu\text{mol}$ ) ainsi 310 mg de triphénylphosphine (1.18 mmol). Le milieu réactionnel est chauffé à 50°C pendant 14 heures.

En fin de réaction le solvant est évaporé, et le système repris par une solution d'EDTA (2 mmol) aqueuse et de chloroforme. L'émulsion est cassée avec du chlorure de sodium et extraite au chloroforme (2 litres au total). Le polymère est séparé par filtration, la phase organique est évaporée puis reprise dans 50mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  avant précipitation dans l'hexane.

On obtient 20 mg de 8,8'-dibromo-3,3'-bi-1,10-phénanthroline **5** après filtration et séchage ( $\eta = 13\%$ ). Le filtrat contient environ 50% de la 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline qui n'a pas réagit.

**Caractérisation** :

**Spectroscopie de masse** : FAB  $m/z=517$

**CCM** SiO<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 4% MeOH + 1% Et<sub>3</sub>N : RF=0.18.

**UV-Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\lambda_{\text{nm}}$  ( $\log_{10} \epsilon$ ) 280 (4.74), épaul 295 (4.64), 327 (4.53).

**Solubilité** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : C =  $1.5 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>

**RMN** <sup>1</sup>H (200MHz, CDCl<sub>3</sub>, 310K) :  $\delta$  (ppm) 9.57 (H<sub>2</sub>, 2H, d, <sup>4</sup>J=2.2 Hz), 9.24 (H<sub>9</sub>, 2H, d, <sup>4</sup>J=2.4 Hz), 8.61 (H<sub>4</sub>, 2H, d, <sup>4</sup>J=2.2 Hz), 8.46 (H<sub>7</sub>, 2H, d, <sup>4</sup>J=2.4 Hz), 7.98 (H<sub>5</sub>, 2H, d, <sup>3</sup>J=9.0 Hz), 7.82 (H<sub>6</sub>, 2H, d, <sup>3</sup>J=9.0 Hz)

### 8.1.5 Synthèse du ligand F2.

**3,8-bi(2,2'-bithiène-5-yle)-1,10-phénanthroline** : Nouvelle synthèse de **F2**<sup>5</sup> d'après Negishi.<sup>6</sup>

Dans un tube de schlenk de 250 mL sec et muni d'une agitation magnétique, 1.016 g (6.11 mmol) de 2,2'-bithiophène est mis en solution dans 50 mL de THF anhydre et placé sous argon à -78°C (bain de carboglace). Un équivalent de butyllithium (titré par le biphenylmethanol<sup>7</sup>) est ajouté goutte à goutte pendant deux minutes sous une forte agitation. La solution passe de l'incolore au blanc laiteux. On laisse agiter à cette température pendant une heure.

Dans un tube de schlenk de 50 mL muni d'une agitation magnétique, 840 mg de chlorure de zinc sec (6.16 mmol) sont dissous dans 25 mL de THF anhydre, placé sous argon et refroidi à 0°C avant d'être canulés sur le lithien, toujours maintenu à -78°C. Après une heure on ôte le bain réfrigérant et on laisse le milieu réactionnel revenir à température ambiante.

Dans un bicol sec muni d'un réfrigérant 68.5 mg d'acétate de palladium (308  $\mu$ mol, 5% mol.) et 320 mg de triphénylphosphine (1.22 mmol) sont dissous dans 30 mL de THF anhydre et portés au reflux, sous argon pendant 30 minutes. La solution passe du rouge au jaune.

Dans un tube de schlenk de 50 mL muni d'une agitation magnétique, 660 mg de 3,8-dibromo-1,10-phénanthroline **2** (1.95 mmol) sont mis en solution dans 25 mL de THF anhydre. Le contenu de ce schlenk puis celui du bicol est canulé sur le zincique. Un

réfrigérant à bulles est adapté au schlenk de 250 mL avant de porter le système au reflux (70°C) pendant 19 heures, toujours sous atmosphère d'argon.

Après refroidissement, le brut est transféré dans une cartouche de soxlet. La fraction soluble dans le THF est éliminée, puis on extrait la cartouche au dichlorométhane pendant une semaine. On récupère 750 mg de solide vermillon précipité dans le dichlorométhane par filtration : **F2** (C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>S<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, M = 508.7 g/mol, 1.5 mmol) avec un rendement  $\eta = 75\%$ .

#### Caractérisations<sup>5</sup> :

CCM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 4% MeOH : RF=0.63.

Solubilité (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : C = 3 × 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : λ<sub>nm</sub> (log<sub>10</sub> ε) 272 (4.12), 324 (4.09) , 441 (4.33).

Fluorescence (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : λ<sub>ex</sub> = 440 nm ; λ<sub>em</sub> = 525 nm

Spectroscopie de masse : FAB m/z=509.

RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) : δ (ppm) 9.39 (H<sub>2</sub>, 2H, de), 8.37 (H<sub>4</sub>, 2H, d, <sup>4</sup>J=2Hz), 7.87 (H<sub>5</sub>, 2H, s), 7.54 (H<sub>c'</sub>, 2H, d, J=3.8Hz), 7.34-7.25 (H<sub>a</sub> + H<sub>c</sub> + H<sub>b'</sub>, 6H, m), 7.08 (H<sub>b</sub>, 2H, dd).

### 8.1.6 Synthèse du ligand F2Me

#### 2,9-diméthyl-3,8-bi(2,2'-bithièn-5-yle)-1,10-phénanthroline

À une suspension de 306 mg de **F2** (602 μmol) dans 20 mL de THF fraîchement distillé et placé sous argon à température ambiante (23°C), on ajoute goutte à goutte 2.25 mL de méthyllithium en solution à 1.6 mol/L dans l'hexane (6 équivalents). Après l'ajout de 2 équivalents, le milieu vire au noir. Après trois jours d'agitation sous argon, la réaction est arrêtée par l'ajout de 1 mL de solution saturée de chlorure d'ammonium. Les solvants sont évaporés et le système repris dans 50 mL de dichlorométhane. La solution, rouge vive, est oxydée par l'oxygène de l'air en présence de 500 mg de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, réaction suivie par chromatographie sur couche mince. Quand la réaromatisation est complète (48 h), la solution est chromatographiée sur alumine pour séparer le composé monméthylé du diméthylé. On isole 130 mg de **F2Me** (C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>S<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, M=536.7 g/mol) sous forme d'un solide orange avec un rendement  $\eta = 40\%$ .

#### Caractérisations<sup>5</sup> :

CCM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : RF=0.55.

Solubilité (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : C = 4 × 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : λ<sub>nm</sub> (log<sub>10</sub> ε) : 310 (4.66), 372 (4.78).

Fluorescence (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : λ<sub>ex</sub> = 384 épaul(365) nm ; λ<sub>em</sub> = 451 épaul(488) nm

**Spectroscopie de masse** : MALDI  $m/z = 536.77$

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) :  $\delta$  (ppm) 8.25 ( $\text{H}_4$ , 2H, s), 7.75 ( $\text{H}_5$ , 2H, s), 7.29-7.23 ( $\text{H}_a + \text{H}_c + \text{H}_{b'}$  +  $\text{H}_{c'}$ , 8H, m), 7.09-7.04 ( $\text{H}_b$ , 2H, dd), 3.12 (Me, 6H, s).

### 8.1.7 Synthèse du ligand P6.

#### 2,9-bi[4-[[6-(pyrrol-1-yl)-hexyl]oxy]phényl]-1,10-phénanthroline

Dans un ballon tricol de 100mL on met en suspension 185.1 mg de 2,9-di-(4-hydroxyphényl)-1,10-phénanthroline (508  $\mu\text{mol}$ ) avec 350 mg de carbonate de potassium (2.5 mmol) dans 45mL de DMF. Après dégazage à l'argon, on chauffe à 60°C avant d'ajouter 357 mg de N-(6-tosylhexyl)-pyrrole (1111  $\mu\text{mol}$ ) dans 10 mL de DMF à l'aide d'une ampoule de coulée au goutte à goutte sur une durée de 40 minutes. Après 18 heures de réaction, le solvant est retiré sous vide à 50°C. Le résidu est repris au dichlorométhane et lavé à l'eau.

Le brut est chromatographié sur silice au dichlorométhane ce qui permet de séparer le produit disubstitué du monosubstitué. On récupère 220 mg de **P6** ( $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2$   $M = 662.87$  g/mol), solide translucide, soit un rendement de 66% .

**Caractérisations<sup>8</sup>** :

**CCM**  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : RF=0.33

**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{Cl}$ ) :  $\delta$  (ppm) 8.45 ( $\text{H}_o$ , 4H, d, 9,0Hz), 8.25 ( $\text{H}_4$ , 2H, d, 8.7Hz), 8.09 ( $\text{H}_3$ , 2H, d, 8.7Hz), 7.74 ( $\text{H}_5$ , 2H, s), 7.11 ( $\text{H}_m$ , 4H, d, 9,0Hz), 6.69 ( $\text{H}_p$ , 4H, t, 2.1Hz), 6.18 ( $\text{H}_q$ , 4H, t, 2.1Hz), 4.07 ( $\text{H}_\alpha$ , 4H, t, 6.9Hz), 3.92 ( $\text{H}_\phi$ , 4H, t, 7.2Hz), 1.84 ( $\text{H}_\beta + \text{H}_\epsilon$ , 8H, M), 1.55-1.40 ( $\text{H}_\gamma + \text{H}_\delta$ , 8H, M).

## 8.2 Synthèse inorganique

### 8.2.1 Préparation du complexe $(\text{F2Me})_2\text{Cu}^+$ , $\text{BF}_4^-$

10 mg de **F2Me** ( $M=536.7$  g/mol, 19  $\mu\text{mol}$ ) sont mis en solution dans 500  $\mu\text{L}$  de dichlorométhane- $d^2$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) dans une tube RMN pour en prendre le spectre  $^1\text{H}$ . 22 mg de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  ( $M = 314.5$  g/mol) sont pesés en boîte à gants et dissous dans 750  $\mu\text{L}$  d'acétonitrile- $d^3$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ). 25  $\mu\text{L}$  de solution de cuivre sont ajoutés à la seringue à la solution de **F2Me** avant de réaliser un second spectre RMN. Sur ce second spectre on détermine l'avancement de la réaction par comparaison des intégrales des pics. On ajoute alors la quantité de solution de cuivre manquant soit 75  $\mu\text{L}$ . À chaque ajout de cuivre la solution devient plus foncée, passant du jaune au rouge puis au noir.

Une dernier spectre RMN permet de vérifier si la stœchiométrie est bien atteinte ( $M = 1223.8$  g/mol).

### Caractérisations :

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\lambda_{\text{nm}}$  ( $\log_{10} \epsilon$ ) : 237 (4.79), 260 (4.78), 313 (4.81), 388 (4.83), 480 (4.0 épaul).

**RMN**  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  (ppm) (les assignations sont faites par RMN 2D ROESY) 8.56 ( $\text{H}^4$ , 2H, s), 8.03 ( $\text{H}_5$ , 2H, s), 7.29-7.23 ( $\text{H}_a + \text{H}_c + \text{H}_{b'}$  +  $\text{H}_{c'}$ , 8H, m), 7.09-7.04 ( $\text{H}_b$ , 2H, dd), 2.69 (Me, 6H, s).

**CV** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ,  $E^{1/2} = 460$  mV quasi-reversible  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0$ .

### 8.2.2 Préparation du complexe $(\text{F2Me})_2\text{Co}^{2+}$ , $2\text{BF}_4^-$

La préparation se fait en boîte à gants : à une solution de 2.25 mg (4  $\mu\text{mol}$ ) de **F2Me** dans le dichlorométhane (4 mL), on ajoute 200  $\mu\text{L}$  d'une solution de tétrafluoroborate de cobalt[II] hexahydrate à  $10^{-2}$  mol/L dans l'acétonitrile. La solution passe instantanément du jaune à l'orange ( $\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{S}_8\text{CoB}_2\text{F}_8$ ,  $M = 1306$  g/mol)

### Caractérisations :

**Spectroscopie de masse** : MALDI  $m/z = 536.77$  (**F2Me**) et  $1130.63$  (**F2Me**) $_2\text{Co}^{2+}$ .

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\lambda_{\text{nm}}$  ( $\log_{10} \epsilon$ ) : 284 (5.12), 380 (4.97).

**CV** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ,  $E^{1/2} = -750$  mV quasi-reversible  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  et  $E^{1/2} = -1370$  mV quasi-reversible  $\text{Co}^{\text{I}}/\text{Co}^0$ .

### 8.2.3 Préparation du complexe $(\text{P6})(\text{m30})\text{Cu}^+$ , $\text{BF}_4^-$

Dans un schlenk de 100 mL, 10 mg de tétrafluoroborate de cuivre[I] tétrakis acétonitrile (32  $\mu\text{mol}$ ), sont mis en solution dans l'acétonitrile (5 mL) et dégazés à l'argon.

On cannule alors successivement 18 mg de **m30** (32  $\mu\text{mol}$ ) et 21 mg de **P6** (32  $\mu\text{mol}$ ) en solution dans le dichlorométhane. Il se forme instantanément un complexe rouge-foncé. Après une demi-heure d'agitation, la solution est évaporée sous vide pour donner le complexe  $(\text{P6})(\text{m30})\text{Cu}^+$ ,  $\text{BF}_4^-$  ( $M = 1379.88$  g/mol).

### Caractérisations :

**CCM**  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 1\%$  MeOH : RF=0.45

**RMN**  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) 8.66-8.62 ( $\text{H}_4+\text{H}'_4$ , m, 4H), 8.43-8.48 ( $\text{H}_3+\text{H}'_3$ ,

m, 4H), 8.20-8.30 ( $H_5+H'_5$ , s, 4H), 7.98 ( $H_o+H'_o$ , se, 8H), 6.67 ( $H_p$ , t, 4H), 6.16 ( $H_q$ , t, 4H) 5.99-6.01 ( $H_m+H'_m$ , de, 8H), 3.86-3.92 ( $H_\alpha+H'_\alpha+H_\Phi$ , m, 12H), 3.51-3.57 ( $H_{b',c',d',e'}$ , m, 16H), 1.21-1.81 ( $H_{\beta+\gamma+\delta+\epsilon}$ , m, 16H).

**CV** dans  $CH_2Cl_2 + 0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $nBu_4NPF_6$ ,  $E^{1/2} = 190 \text{ mV}$  quasi-reversible  $Cu^{II}/Cu^I$ .

### 8.2.4 Préparation du complexe (P6)(T34)Cu<sup>+</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>

4.04 mg de **T34** ( M=629.8 g/mol, 6.4  $\mu\text{mol}$  ) sont dissous dans 500  $\mu\text{L}$  de dichlorométhane- $d^2$  dans un tube RMN. 14.5 mg d'hydrate de tétrafluoroborate de zinc[II] sont pesés en boîte à gants et dissous dans 750  $\mu\text{L}$  d'acétonitrile- $d^3$ . Par la méthode des ajouts dosés par RMN on détermine le volume de solution de zinc à ajouter : 105  $\mu\text{L}$ . Finalement, 4.25 mg de **P6** ( M = 662.8 g/mol, 6.4  $\mu\text{mol}$  ) sont ajoutés, en solution dans le dichlorométhane- $d^2$ .

#### Caractérisations<sup>9</sup> :

**RMN** <sup>1</sup>H (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  (ppm) 8.78-8.82 (t3+t4', m, 3H), 8.58 (t3', d, <sup>3</sup>J=1.2Hz, 2H), 8.37-8.41 (t4+p4, m, 4H), 8.20 (p3, d, <sup>3</sup>J=8.8Hz, 2H), 8.12 (p5, s, 2H), 7.19 (t6+H<sub>o</sub>, d, 6H), 6.88 (H'<sub>o</sub>, d <sup>3</sup>J=8.8Hz 4H), 6.60-6.66 (H<sub>p'+m'+m</sub>, m, 12H), 6.02 (H<sub>q'</sub>, t <sup>3</sup>J=2.1Hz, 4H), 4.08 (H' <sub>$\alpha$</sub> , t <sup>3</sup>J=6.4Hz, 4H), 3.95 (H<sub>e</sub>, dd, 4H), 3.86 (H' <sub>$\phi$</sub> , t <sup>3</sup>J=7.0Hz, 4H), 3.66 (H<sub>d</sub>, dd, 4H), 3.55 (H<sub>c</sub>, t, <sup>3</sup>J=5.6Hz, 4H), 3.04 (H<sub>a</sub>+H<sub>b</sub>, m, 8H), 1.94-1.50 (H <sub>$\beta$</sub> +H <sub>$\epsilon$</sub> +H <sub>$\gamma$</sub> +H <sub>$\delta$</sub> , m, 16H), (px se réfère aux positions de la 1,10-phénanthroline, tx se réfère aux positions de la terpyridine).

### 8.2.5 Préparation du complexe (F2Me)(m30)Cu<sup>+</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>

1 mg de **m30** (M = 566.65 g/mol, 1.7  $\mu\text{mol}$ ) et 0.95 mg de **F2Me** (M = 536.7 g/mol, 1.77  $\mu\text{mol}$ ) sont introduits en boîte à gants avant d'être dissous dans 5 mL de dichlorométhane. On ajoute alors 170  $\mu\text{L}$  d'une solution à  $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $Cu(CH_3CN)_4BF_4$  dans l'acétonitrile. La solution passe du jaune au rouge très foncé quasi-instantanément. Le complexe est utilisé sans autre purifications.

#### Caractérisations<sup>5</sup> :

**RMN** <sup>1</sup>H (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  (ppm) 8.69(H<sub>4'</sub>, d, 2H), 8.56 (H<sub>4</sub>, s, 2H), 8.19 (H<sub>5'</sub>, s, 2H), 8.16 (H<sub>5</sub>, s, 2H), 8.14 (H<sub>3'</sub>, d, 2H), 7.47 (H<sub>o</sub>, d, 4H), 7.35-7.17 (H<sub>a,c,b',c'</sub>, m, 8H), 7.09 (H<sub>b</sub>, dd, 2H), 5.98 (H<sub>m</sub>, d, 4H), 3.90-3.20 (H <sub>$\alpha,\beta,\gamma,\delta,\epsilon$</sub> , m 20H), 2.35 (Me, s, 6H). Les lettres grecques correspondent au sites de **m30**.

**UV-Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\lambda_{\text{nm}}$  (log<sub>10</sub>  $\epsilon$ ) : 290 (4.79), 305 (4.77), 330 (4.80), 375 épaul (4.64),

400 épaul (4.57), 550 épaul (3.30).

**CV** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  +  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ,  $E^{1/2} = 380 \text{ mV}$  vs Fc réversible  $[\text{Cu}^{\text{II}}]/[\text{Cu}^{\text{I}}]$ .

### 8.2.6 Préparation du complexe $(\text{F2Me})(\text{T34})\text{Cu}^{2+}$ , $\text{BF}_4^-$

2.31 mg de **F2Me** ( $M = 536.7 \text{ g/mol}$ ,  $4.3 \mu\text{mol}$ ) et 2.71 mg de **T34** ( $M = 629.8 \text{ g/mol}$ ,  $4.3 \mu\text{mol}$ ) sont introduits en boîte à gants avant d'être dissouts dans 5 mL environ de dichlorométhane. On ajoute alors 430  $\mu\text{L}$  d'une solution à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  dans l'acétonitrile. La solution passe du jaune au marron quasi-instantanément. Le complexe est utilisé sans autre purification.

**Caractérisations** :

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\lambda_{\text{nm}}$  ( $\log_{10} \epsilon$ ) : 327 (4.32), 352 épaul(4.23) et 415(4.11).

**CV** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  +  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ,  $E^{1/2} = -308 \text{ mV}$  vs Fc quasi-réversible  $[\text{Cu}^{\text{II}}]/[\text{Cu}^{\text{I}}]$ .

### 8.2.7 Préparation du complexe $(\text{F2Me})(\text{T34})\text{Zn}^{2+}$ , $2\text{BF}_4^-$

À une solution de 5.2 mg de **T34** ( $M = 629.8 \text{ g/mol}$ ,  $8.26 \mu\text{mol}$ ) dans 500  $\mu\text{L}$  de dichlorométhane- $d^2$  sont ajoutés un équivalent de tétrafluoroborate de zinc en solution dans l'acétonitrile- $d_3$  par la méthode des ajouts dosés en RMN. 4.43 mg de **F2Me** sont alors ajoutés ( $M = 536.7 \text{ g/mol}$ ,  $8.26 \mu\text{mol}$ ). La solution passe du jaune clair à un orange plus foncé. Après le spectre RMN, le solvant est évaporé et le complexe utilisé sans autre purification.

**Caractérisations** :

**RMN**  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K) :  $\delta$  (ppm) : 8.64-8.70 (m,  $\text{H}_4'+\text{t}_4'+\text{t}_3$ , 5H), 8.52 (d,  $\text{t}_3'$ , 2H), 8.06 (dd,  $\text{t}_4$ , 2H), 7.80 (s  $\text{H}_{5'}$ , 2H), 7.43-7.03 (m, bithiophène +  $\text{t}_6$  +  $\text{H}_o$ , 16H), 6.54 (d,  $\text{H}_m$ , 4H), 3.66 ( $\text{H}_e$ , t, 4H), 3.36 ( $\text{H}_d$ , t, 4H), 3.11 ( $\text{H}_c$ , t, 4H), 2.42-2.54 ( $\text{H}_a+\text{H}_b+\text{Me}$ , m, 14H).

**Spectroscopie de masse** MALDI matrice DHB : 630 (6000) **T34**, 691 (1000) **(T34)Zn**, 1136 (3000) **(F2Me)<sub>2</sub>Zn**, 1230 (1200) **(F2Me)(T34)Zn**.

### 8.2.8 Préparation du complexe $(4)(\text{m30})_2(\text{Cu}^+)_2$ , $2\text{BF}_4^-$

5.7 mg de **m30** ( $M = 566.65 \text{ g/mol}$ ,  $10.05 \mu\text{mol}$ ) sont mis en solution dans 0.5 mL de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  pour en prendre un spectre RMN. 8.3 mg de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  ( $M = 314.56$

g/mol) sont dissous dans 750  $\mu\text{L}$  de  $\text{CD}_3\text{CN}$ . On ajoute petit à petit 290  $\mu\text{L}$  de cette solution à la solution **m30** qui passe d'incolore à jaune clair. Après vérification du spectre RMN, on ajoute 1.8 mg de 3,3'-bi-1,10-phénanthroline (**4**) ( $M = 358.4$  g/mol, 5.03  $\mu\text{mol}$ ). La solution passe alors au rouge bordeaux. Le complexe est utilisé sans autre purification ( $M = 1792.4$  g/mol).

**Caractérisations** :

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K) :  $\delta$  (ppm) : 8.96 ( $\text{H}_{2'}$ , se, 2H), 8.77 ( $\text{H}_{9'}$ , se, 2H), 8.69-8.56 ( $\text{H}_{4'}+\text{H}_4$ , m, 6H), 8.36 ( $\text{H}_{7'}$  d  $^3\text{J} = 3.8$  Hz, 2H), 8.19-8.06 ( $\text{H}_3+\text{H}_5+\text{H}_{5'}+\text{H}_{6'}$ , m, 12H), 7.64 ( $\text{H}_{8'}$ , dd  $^3\text{J} = 8.0$  et 4.6 Hz, 2H), 7.39 ( $\text{H}_m$ , d  $^3\text{J} = 8.1$  Hz, 8H), 5.86 ( $\text{H}_o$ , d  $^3\text{J} = 8.1$  Hz, 8H), 3.55 (m, 8H), 3.37 (m, 8H), 3.22 (m, 4H).

**UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\lambda_{\text{nm}}$  ( $\log_{10} \epsilon$ ) : 282 (5.02), 323 (4.91), 444 (3.90), 575 épaul(3.54).

**Fluorescence** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm ;  $\lambda_{\text{em}} = \text{épaul}(382\text{nm})$  400 nm.

**Spectroscopie de masse FAB**  $m/z = 1706$  ( $(\mathbf{4})(\mathbf{m30})_2\text{Cu}_2\text{BF}_4^+$ ), 1618 : ( $(\mathbf{4})(\mathbf{m30})_2\text{Cu}_2^+$ ), 984 ( $(\mathbf{4})(\mathbf{m30})\text{Cu}^+$ ), 809 ( $(\mathbf{4})(\mathbf{m30})_2\text{Cu}_2^{2+}$ ).

**Spectroscopie de masse haute résolution MALDI-TOF**  $m/z = 1703.46$  :  $\text{C}_{92}\text{H}_{82}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Cu}_2\text{BF}_4$  (-4 ppm).

**CV** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.2$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$  de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ,  $E^{1/2} = 90$  mV et  $E^{1/2} = 490$  mV vs Fc réversible  $[\text{Cu}^{\text{II}}]/[\text{Cu}^{\text{I}}]$ .

## Références bibliographiques

- [1] Y. Saitoh, T.-A. Koizumi, K. Osakada et T. Yamamoto, "Preparation of symmetric dibromides of 1,10-phenanthroline", *Can. J. Chem.*, vol. 75, no. 10, p. 1336–1339, (1997).
- [2] D. Tzalis, Y. Tor, S. Failla et J. S. Siegel, "Simple one-step synthesis of 3-bromo- and 3,8-dibromo-1,10-phenanthroline : fundamental building blocks in the design of metal chelates", *Tetrahedron Lett.*, vol. 36, no. 20, p. 3489–3490, (1995).
- [3] M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, D. Chianelli et M. Montanucci, "A convenient synthesis of bipyridines by nickel phosphine complexe-mediated homocoupling of halopyridines", *Synthesis*, vol. 1984, no. 9, p. 736–738, (1984).
- [4] Y.-Z. Hu, Q. Xiang et R. P. Thummel, "Bi-1,10-phenanthrolines and Their Mononuclear Ru(II) Complexes", *Inorg. Chem.*, vol. 41, no. 13, p. 3423–3428, (2002).
- [5] P. L. Vidal, *Synthèse et caractérisation de ligands polymères conjugués alternant oligothiophènes et complexes de métaux de transition de type bis(1,10-phénantroline)*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier : Grenoble 1, (1999).
- [6] J. C. Loren et J. S. Siegel, "Synthesis and fluorescence properties of manisyl-substitued terpyridines, bipyridines and phenanthrolines", *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 40, no. 4, p. 754–757, (2001).
- [7] E. Juaristi, A. Martinez-Richa, A. Garcia-Rivera et J. S. Cruz-Sanchez, "Use of 4-biphenylmethanol, 4-biphenylacetic acid and 4-biphenylcarboxylic acid/triphenylmethane as indicators in the titration of lithium alkyls. Study of the dianion of 4-biphenylmethanol", *J. Org. Chem.*, vol. 48, no. 15, p. 2603–2606, (1983).
- [8] G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, M. Lapkowski, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, "Electroactive films of polypyrroles containing complexing cavities preformed by entwining ligands on metallic centers", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 15, p. 5986–5994, (1992).
- [9] C. Hamann, J.-M. Kern et J.-P. Sauvage, "Zinc(II)-Templated Synthesis of a [2]-Catenane Consisting of a 2,2',6',2"-Terpyridine-Incorporating Cycle and a 1,10-Phenanthroline-Containing Ring", *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 6, p. 1877–1883, (2003).

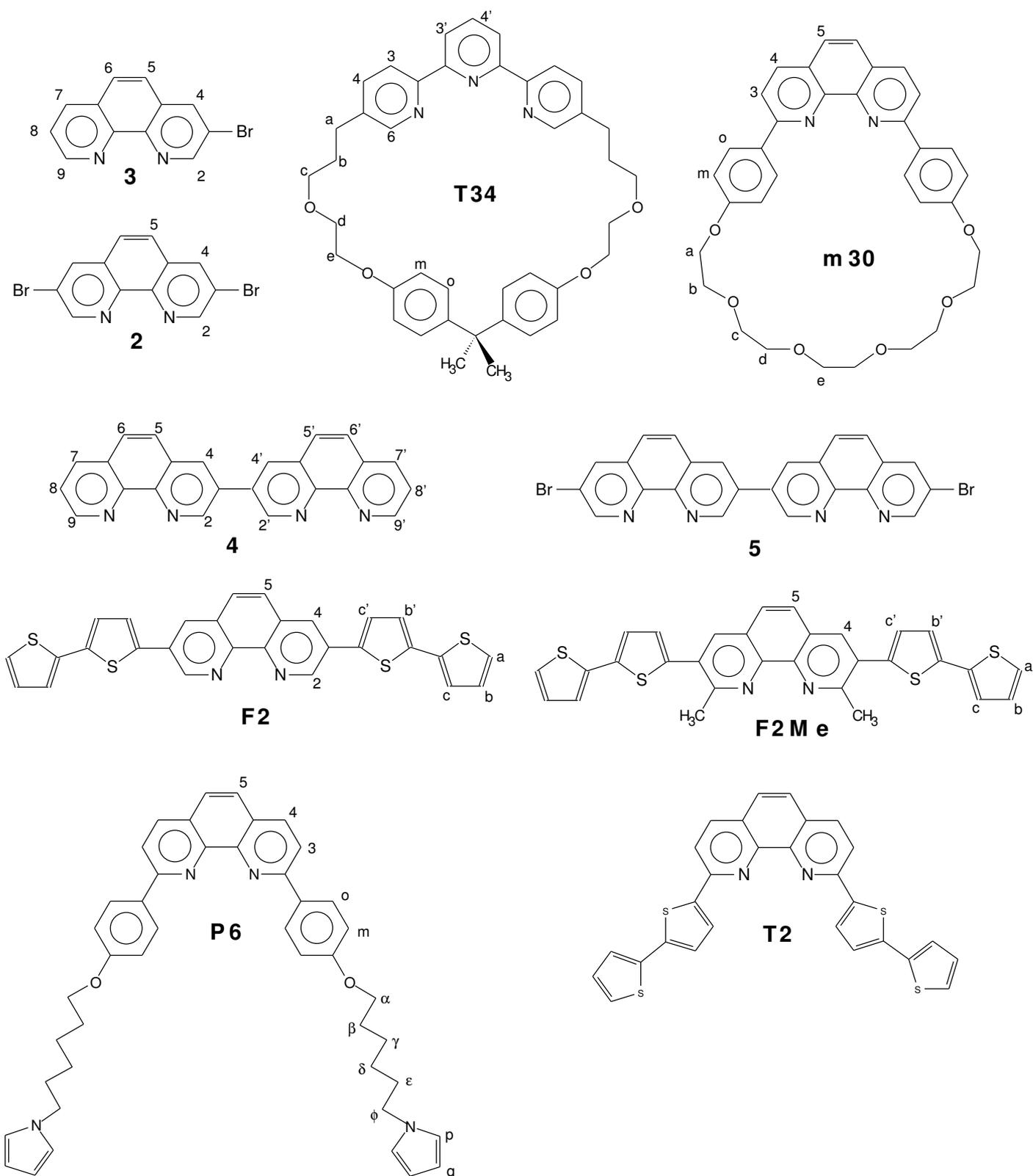


FIG. 8.1 – Les molécules qui ont été utilisées avec les attributions des sites.

## Résumé

L'utilisation de métallopolymères conducteurs électroniques présentant deux types de sites coordinants devrait permettre de réaliser des mémoires moléculaires en nanotechnologies. Ces travaux complètent ceux sur les polymétallorotaxanes tétracoordinés réalisés à partir de cuivre[I] complexé par deux phénanthrolines. Les premiers polymétallorotaxanes pentacoordinés au zinc[II] ont été synthétisés par électropolymérisation en utilisant un axe contenant une phénanthroline et des terpyridines incluses dans les macrocycles. Les mesures de résistivité *in-situ* n'ont pas montré d'influence du degré d'oxydation du complexe sur la résistance du polymère. Le polymétallorotaxane pentacoordiné au cuivre[II] a été préparé par échange ionique à partir du système contenant du zinc[II]. D'autres métallopolymères de cuivre[I] présentant des structures « en croix » ont été synthétisés et étudiés. La spectroélectrochimie UV-vis a montré peu de communication entre les complexes métalliques et les unités tétrathiényles.

**Mots clés :** nanochimie, polymère  $\pi$ -conjugué, polyrotaxane, électropolymérisation, voltampérométrie, fluorescence X, spectroélectrochimie, conductivité, modélisation moléculaire.

## Abstract

Electrically conducting metallopolymers having two different binding sites show molecular memory capacity for nanotechnological applications. This work presented here follows those on polymetallorotaxanes, built around copper[I] centres and surrounded by two phenanthrolines having a tetrahedral geometry. The first pentacoordinating polymetallorotaxanes bearing in the center zinc[II] ions were formed using cyclic voltammetry. This electrosynthesis followed the addition of linear ligands containing phenanthroline and terpyridine in the macrocycles to the metallic ion. *In-situ* resistance measurements did not show any influence of the redox state of the zinc complex on the polymer conductivity. Copper[II] pentacoordinated polymetallorotaxane was prepared by ion exchange of the zinc[II] polymetallorotaxane. « Crossbar systems » can be made by polymerisation of « cross like » copper[I] complexes with rigid linear ligands. Spectroelectrochemical studies of these metallopolymers showed little communication between the copper complex and the tetrathienyl groups.

**Keywords :** nanochemistry,  $\pi$ -conjugated polymer, polyrotaxane, electropolymerization, voltammetry, X-ray fluorescence, spectroelectrochemistry, conductivity, molecular modeling.

