

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Des Frère Mentouri Constantine

Faculté DES SCIENCES EXACTES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire des Techniques Innovantes de Prévention de l'Environnement

Série : 27/CH/2018

N° d'ordre : 203/DS/2018

THÈSE

PRESENTÉE POUR OBTENIR LE DIPLÔME DE Doctorat en Sciences

OPTION
CHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE

THÈME

**Elaboration et Caractérisation de fils moléculaires
Et applications**

PAR

KITOUNI RACHID

Soutenu publiquement le : 10 Novembre 2018

DEVANT LE JURY :

Présidente	F.Louafi	Professeur	Université des frères Mentouri Constantine1
Directrice de thèse	O.Brahmia	Professeur	Université des frères Mentouri Constantine1
Examinatrice	S.Halladja	Maitre de conférences A	Université 20 aout 1955 de Skikda
Examinatrice	N.Benchikha	Maitre de conférences A	Université Hama Lakhdar d'El Oued

A la mémoire de mon père

A ma mère

A toi ma femme et mes deux enfant Ahmed et Meriem

Remerciement

Cette thèse a été réalisée au laboratoire des Techniques Innovantes de Prévention de l'Environnement.

Je tiens à remercier, en premier lieu, mon encadrent Brahmia Ouarda pour l'accueil, qu'elle m'a procuré, au sein du groupe, ainsi que l'opportunité, qu'elle m'a offerte, de réaliser ce travail, durant ces dernières années.

Un grand merci aussi, pour le directeur du laboratoire, dont je fais partie de l'équipe, le professeur Zertal Abdennour, ainsi que le professeur, chef d'équipe de recherches, monsieur Boulkamh Abelaziz, mais aussi, tout les chercheurs membres de mon laboratoire, pour leur soutien permanent.

Un remerciement tout particulier, le professeur Stéphane Rigaut, du « *laboratoire des Sciences Chimiques de Université Rennes I* », pour toute l'aide et l'accueil chaleureux qu'il m'a procurés, ainsi que ses précieuses directives, dans le cadre de la collaboration conclue entre nos laboratoires. Merci aussi pour Lucie Norel, maitre de conférences au même laboratoire, pour l'assistance qu'elle m'a conférée durant mon séjour, passé au sein de cette efficace équipe de chercheurs. Merci à Julien Boixel, Muriel.Escadeillas, Gilles Alcaraz, pour leur soutien, plus que bénéfique. Un salut particulier pour Pramila Selvanathan, Xiaoyan He, Andrea Mulas, Claus Hierlinger, Eleonora Garoni, Carlos Pinheiro, Sofia Leret-Garcia, Camila Negrete-Vergara, Hussien Hidjaziet tous les autres chercheurs, côtoyés de prêt ou de loin, durant cette mobilité.

Encore merci pour les membres de jury, ayant accepté de juger mon travail : Le professeur F.Louafi, pour avoir accepté de présider le jury, madame N. Benchikha, maitre de conférence à l'université Hamma Lakhdar d'El Oued, ainsi que madame S.halladja, maitre de conférence à l'université 20 Aout 1955 de Skikda, pour avoir accepté d'examiner mon manuscrit.

Je ne peux omettre les membres de ma famille et mes amis, pour qui, ma réussite personnelle leurs est plus que vitale.

Liste des abréviations

AFM : microscopie à force atomique

ATR : Réflectance Totale Atténuée

CH₃CN : acétonitrile

CP-AFM : Microscopie à force atomique à sonde conductrice

CuI : Iodure de cuivre(I)

Cyclam : 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane

DEB : 1,4-DiEthynylBenzène

DEE : DiEthynylEthene

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

DMF : diméthylformamide

\vec{E} : Champ électrique

EBJ : Jonction Brisée a électromigration

ECSTM-BJ : electrochemical jump-to-contact scanning tunneling microscopy break junction

EDJ : Jonction de dépôt électrochimique

E_F: énergie du niveau fermi

Et₂O : l'éther diéthylique

Et₃N : Triéthylamine

Fc : ferrocène

Gem : Géminal

GGA: Approximation du Gradient généralisé

GSH : génération de seconde harmonique

HMC : 3,14-diméthyl-2,6,13,17-tétraazatricyclo (16.4.0.0 (7,12)) docosane

HOMO : orbitale moléculaire la plus occupée

*ip*₂NEt : N, N-diisopropyléthylamine

iPr : isopropyle

IR : Infra Rouge

K₂CO₃ : Carbonate de potassium

LDA : DiisopropylAmidure de Lithium

LMCT : ligand-to-metal charge-transfer

LUMO : L'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée

MCBJ : Jonctions brisée contrôlables mécaniquement

M-CC : Métal acétylure

Me : Méthyle

Me₃TACN : N, N', N''-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane

MeOH : Méthanol

n-Bu₄NF : fluorure de tétra-*n*-butylammonium

n-BuLi : *n*-Butyllithium

NLO : Optique non linéaire

nm : nanomètre

OPE : OligoPhénylèneEthynylène

OPV : Oligo-phénylène-vinylène

ORTP : Programme de tracé d'ellipsoïdes thermiques Oak Ridge

OTf : trifluorométhylsulfonate

\vec{P} : Polarisation

PBE : Perdew- Burke-Ernzerhof

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$: Dichlorobis (triphénylphosphine) palladium (II)

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$: Palladium-tétrakis (triphénylphosphine)

Ph : Phényle

Poste CMOS : Oxyde métallique semi-conducteur complémentaire

PPF : films photorésist pyrolysés

ppm : partie par million

RIE : Gravure ionique réactive

RMN^{13}C : résonance magnétique nucléaire du carbone 13

RMN^{19}F : résonance magnétique nucléaire du fluore 19

RMN^1H : résonance magnétique nucléaire du proton

SAM : Monocouches auto-assemblées

SDMD : Jonction de dépôt médiée par diffusion de surface

SPM : Microscope à sonde à balayage

STM : microscope à effet tunnel

TA : Température Ambiante

*t*BuLi : tertio-butyllithium

*t*Bu-O-O-*t*Bu : *tr*iobutylperoxyde

TEB : 1,3,5-TriEthynylBenzène

THF : Tétrahydrofurane

TMC : tetramethylated cyclam

TMS : tétraméthylsilane

UV : UltraViolet

ϵ_0 : décalage entre le niveau fermi -HOMO

μs : MicroSeconde

λ_{\max} : Longueur d'onde

Liste de figures :

Figure 1: L'illustration d'une seule molécule attachée à deux électrodes	2
Figure 2: Schématisation d'un exemple d'une jonction moléculaire.....	8
Figure 3: Mécanisme de passage des électrons dans une jonction moléculaire.....	10
Figure 4: Fils moléculaires avec chaînes saturées.....	11
Figure 5: Quelques exemples de fils moléculaires conjugués.	13
Figure 6: Effet de la longueur de la molécule sur la résistance, dans un système métallique. .	14
Figure 7: Association entre l'Ytterbium (lanthanide) et le Ruthénium. Complexes riches en carbone.....	15
Figure 8: Structure des macrocycles porphyrines présentant cadre de dérivés aromatiques communs (5, 10, 15, 20).	16
Figure 9: Exemple des propriétés électroniques des fils porphyrine.....	16
Figure 10: Structure d'un nanotube de carbone.....	17
Figure 11: Principe de fonctionnement du STM.....	19
Figure 12: Microscope A Force Atomique.	21
Figure 13 : Microscope à force atomique avec une sonde conductrice (CP-AFM).....	22
Figure 14 : a) Une jonction brisée à commande mécanique.	24
Figure 15 : Jonctions moléculaires brisées à électro migration.	25
Figure 16 : Schéma du montage expérimental du dépôt électrochimique.....	26
Figure 17: Technique de dépôt par diffusion sur la surface.	28
Figure 18 : L'alignement des niveaux HOMO-LUMO avec le niveau de Fermi de l'électrode.	30
Figure 19 : Les groupes d'ancrage typiques pour l'électronique avec une seule molécule.	33
Figure 20 : Compression de l'espace HOMO-LUMO de la molécule dès qu'elle est placée entre les électrodes.	34
Figure 21 : Diagramme des énergies des orbitales moléculaires de frontière, pour des molécules isolées, calculées au DFT // GGA / PBE niveau de la théorie.OPN: vert, OPF: noir, OPE: rouge et OPS: bleu. Les valeurs affichées en gris, correspondent aux énergies des niveaux HOMO - 1 et LUMO + 1.....	38
Figure 22 : Les quatre molécules cible OPN et OPF (molécules originales).	39
Figure 23 : Schéma présentant les différentes étapes de la première méthode de synthèse, du fil moléculaire OPS.....	39

Figure 24 : Deuxième méthode de synthèse du fil moléculaire OPS.....	40
Figure 25 : Spectre RMN ¹ H du fil moléculaire OPS dans CDCl ₃	
Figure 26 : Synthèse du fil moléculaire OPE.....	43
Figure 27 : Synthèse du fil moléculaire OPN.	45
Figure 28: Première voie de synthèse de fil moléculaire OPF.....	45
Figure 29: Deuxième voie de synthèse du fil moléculaire OPF.	47
Figure 30 : Enregistrement du spectre RMN ¹ H du fil moléculaire OPN dans CDCl ₃	48
Figure 31: Enregistrement du spectre RMN ¹³ C du fil moléculaire OPN dans CDCl ₃	49
Figure 32: Spectre RMN ¹ H (400MHz) du fil moléculaire OPF dans CDCl ₃	49
Figure 33: Spectre RMN ¹⁹ F à (376.5MHz), du fil moléculaire OPF dans CDCl ₃	50
Figure 34: L'enregistrement du spectre RMN ¹³ C à (100MHz) du fil moléculaire OPF dans CDCl ₃	51
Figure 35: Courbes I(V) pour les fils moléculaires OPE, OPS, OPF, OPN obtenues par CP-AFM.....	Error! Bookmark not defined.
Figure 36: (à gauche) Courbes I(V) en utilisant la méthode MCBJ pour le fil moléculaire OPE et l'électrode (droite) la distance vient de van der Zant.	Error! Bookmark not defined.
Figure 37: Différent ligand polyaza macrocyclique.....	61
Figure 38: Synthèse des complexes Bis acétylures métal a ligand cyclam.	62
Figure 39: ORTEP de [Fe(cyclam)(C ₄ SiMe ₃) ₂].	63
Figure 40: Synthèse des complexes trans [M (cyclam) (gem-DEE) ₂] ⁺	63
Figure 41: Structure moléculaire du trans- [Fe(cyclam)(gem-DEE-Ph) ₂] ⁺	64
Figure 42:a) Structure moléculaire du[Co(cyclam)(C ₂ C ₆ H ₄ -4-NO ₂)Cl] ⁺ . b) Synthèse par étapes de Co-bis-alkynyle dissymétrique.	65
Figure 43: a) Tracé ORTEP de [{Co(cyclam(Cl)} ₂ (m-C6)] ²⁺	66
Figure 44: Tracé ORTEP de {trans-[Co(cyclam)Cl] ₂ (μ-gem-DEE)} ²⁺ à un niveau de probabilité de 30%.....	67
Figure 45: Structure moléculaire de Cr(Me ₃ TACN)(C≡CH) ₃	68
Figure 46: Synthèse des acétylures Ni ^{II} (TMC).....	69
Figure 47: Structure moléculaire de [Ni(TMC(C ₂ Ph))] ⁺ . [98].....	69
Figure 48: Structure moléculaire de iso-[CrIII(rac-HMC)(CCPh) ₂] ⁺	70
Figure 49: Voltamogrammes cycliques enregistrés pour les composés [Fe ^{III} (cyclam) - (C≡CSi ⁺ Pr ₃) ₂] ⁺ (a) et [Fe ^{III} (cyclam)(gem-DEE-Fc) ₂] ⁺ (b) En plus de la réduction de Fe ^{III} , [Fe ^{III} (cyclam)(gem-DEE-Fc) ₂] ⁺ montre également oxydation simultanée des deux substituants ferrocényles.	71

Figure 50: Réaction de couplage du méthyle sur la molécule (3).....	74
Figure 51: La nouvelle fonction d'accroche 2(trimethylsilyl)ethanethiol.	75
Figure 52 : Synthèse du précurseur organique.....	75
Figure 53: Spectre RMN ¹ H du précurseur organique protégé molécule (20).....	77
Figure 54: Spectre RMN ¹ H du précurseur organique molécule (21).....	78
Figure 55 : Synthèse du précurseur du [Co(cyclam)OTf ₂]OTf.	
Figure 56 : Structure aux Diffraction des Rayons X sur monocristal du composé (22).	81
Figure 57: Synthèse du précurseur Organométallique [Fe(cyclam)OTf ₂]OTf	81
Figure 58: Spectre infrarouge ATR du complexe [Fe(cyclam)OTf ₂]OTf.	82
Figure 59: Synthèse du précurseur organométallique [Cr(cyclam)OTf ₂]OTf.	82
Figure 60: Le spectre infrarouge (ATR) du complexe [Cr(cyclam)Cl ₂]Cl.....	83
Figure 61: Synthèse du complexe cobalt.	84
Figure 62: Spectre RMN ¹ H du fil moléculaire du cobalt (28) dans CDCl ₃	85
Figure 63: Spectre IR du complexe cobalt cible (28).....	86
Figure 64: Spectre UV-visible dans CH ₃ CN du complexe cobalt cible (28).....	86
Figure 65: Schéma de synthèse du complexe fer modèle (29).	87
Figure 66: Spectre IR du complexe [Fe(cyclam)(C ₂ Ph) ₂].....	88
Figure 67: Spectre UV-visible dans CH ₃ CN du [Fe(cyclam)(C ₂ Ph) ₂]OTf.	89
Figure 68: Structure aux Diffraction des Rayons X sur monocristal du complexe modèle (29).	90
Figure 69: Schéma de synthèse du complexe fer cible.....	
Figure 70: Spectre IR du complexe fer cible (30).....	92
Figure 71: Spectre UV-visble dans CH ₃ CN du complexe fer cible (30).....	92
Figure 72: Schéma de synthèse du complexe chrome cible (31).....	
Figure 73: Spectre IR du complexe chrome cible (31).....	94
Figure 74: Spectre UV du complexe chrome cible (31) dans CH ₃ CN.....	95

Liste de Tableaux :

Tableau 1: Techniques typiques de caractérisation des mesures de fils moléculaires.	18
Tableau 2 . Les valeurs de décalage Fermi-HOMO (ϵ_0) calculées	37
Tableau 3: Données spectrales de l'enregistrement RMN ^{13}C (400 MHz) du fil moléculaire OPN.	48
Tableau 4 : Données spectrales de la RMN ^{13}C du fil moléculaire OPF.....	50
Tableau 5 : Comparaison des valeurs EF-EHOMO obtenues théoriquement dans les états isolés, aux résultats expérimentaux.	Error! Bookmark not defined.
Tableau 6 : Résultats expérimentaux des énergies, des orbitales moléculaires frontière, pour les systèmes OPE, OPF et OPN, dans les différents états.	Error! Bookmark not defined.
Tableau 7: Données cristallographiques du composé 22.....	80
Tableau 8: Données cristallographiques du $[\text{Fe}(\text{cyclam})(\text{C}_2\text{Ph})_2]\text{OTf}$	90

Table des matières

Liste des abréviations	5
Introduction générale	1
Partie I : Fils moléculaires type OPE	6
Chapitre I : Synthèse Bibliographique.....	7
1 Fil moléculaire.....	7
2 Fonctionnement des fils moléculaires.....	8
3 Les différents types de fils moléculaires.....	10
3.1 Les chaînes saturées	10
3.2 Molécules conjuguées	11
3.3 Fils moléculaires à système métallique	13
3.4 Réseaux de Porphyrine	15
3.5 Nanotubes de Carbone.....	17
4 Les différents types de mesure de la conductivité.....	17
4.1 Microscope à effet tunnel ou STM.....	19
4.2 Microscope à force atomique ou AFM.....	20
4.3 Microscope à force atomique avec une sonde conductrice (CP-AFM).....	21
4.4 Jonctions brisées à commande mécanique (MCBJ).....	22
4.5 Jonction brisée à électro-migration (EBJ)	24
4.6 Jonction à dépôt électrochimique (EDJ).....	25
4.7 Jonction de dépôt à diffusion superficielle	26
5 Les différents facteurs influençant la mesure de conductivité	28
5.1 Effet de la longueur de la molécule.....	28
5.2 Effet de la barrière énergétique de l'effet tunnel(ϕ).....	30
5.3 Effet de la nature d'électrode.....	30
5.4 Effet de la conformation moléculaire	31
5.5 Effet du groupe d'ancrage	32

5.6	Effet d'épinglage.....	33
6	Conclusion.....	34
Chapitre II : Résultats et Discussion		35
1	L'Objectif du travail	36
2	Synthèse des fils moléculaires.....	39
2.1	Synthèse de fil moléculaire de type OPS.....	39
2.2	Synthèse de fil moléculaire de type OPE	43
2.3	Synthèse de fil moléculaire de type OPN	44
2.4	Synthèse de fil moléculaire de type OPF.....	45
3	Caractérisation des fils moléculaires	47
3.1	Fil moléculaire OPN.....	47
3.2	Fil moléculaire OPF	49
4	Mesure de la conductivité	52
4.1	Mesure de la CP-AFM.....	52
4.2	Mesure MCBJ	53
5	Conclusion.....	53
Partie II : Fils Moléculaires de Type Complexes Métal Acétylure à Ligand Cyclam		55
Chapitre I : Synthèse Bibliographique.....		56
1	Les complexes acétylures métalliques	57
1.1	Les propriétés des acétylures métalliques.....	58
1.1.1	Propriété optique non linéaire	58
1.1.2	Propriétés des cristaux liquides	58
1.1.3	Luminescence	59
2	Les complexes acétylures métalliques à ligand cyclam.....	59
3	La synthèse des complexes acétylures Métal à ligand cyclam.....	61
3.1	Les complexes mononucléaire Métal (cyclam) acétylure	62
3.2	Complexes di- et multi-nucléaires avec un acétylure pontant	65

3.3	Autres macrocycles	67
3.3.1	Composés basés sur Me ₃ TACN	67
3.3.2	Composés à base de TMC	68
3.3.3	Composés a base de HMD et HMC	69
3.4	Propriétés physiques des complexes métal acétylure a ligand cyclam	71
3.4.1	Propriétés voltamétriques	71
3.4.2	Propriétés spectroscopiques	71
3.4.3	Propriétés magnétiques	72
4	Conclusion	72
Chapitre II : Résultats et discussion		73
1	La synthèse des complexes	74
1.1	Synthèse du précurseur organique	74
1.2	Synthèse des précurseurs organométalliques à ligand cyclam	79
1.2.1	Synthèse du [Co(cyclam)OTf ₂]OTf	79
1.2.1.1	Etude cristallographique	79
1.2.2	Synthèse du [Fe(cyclam)OTf ₂]OTf	81
1.2.3	Synthèse du [Cr(cyclam)OTf ₂]OTf	82
1.3	Synthèse du complexe du cobalt	83
1.3.1	Caractérisation du fil moléculaire cobalt acétylure à lgand cyclam	84
1.3.1.1	RMN ¹ H	84
1.3.1.2	Spectre Infrarouge	85
1.3.1.3	Spectre UV visible	86
1.4	Synthèse du fil moléculaire Fer acétylure à ligand cyclam	87
1.4.1	Synthèse du complexe fer [Fe(cyclam)(C ₂ Ph) ₂]OTf	87
1.4.2	Analyse du complexe [Fe(cyclam)(C ₂ Ph) ₂]OTf	87
1.4.2.1	Spectre IR complexe modèle	87
1.4.2.2	Spectre UV-visible du complexe modèle	88

1.4.2.3	Etude cristallographique du complexe (29).....	89
1.4.3	Synthèse du complexe [Fe(cyclam)(C ₄ Ph ₂ S(CH ₂) ₄ TMS) ₂]OTf.....	91
1.4.4	Analyse du complexe fer [Fe(cyclam)(C ₄ Ph ₂ S(CH ₂) ₄ TMS) ₂]OTf.....	91
1.4.4.1	Spectre IR.....	91
1.4.4.2	Spectre UV-visible.....	92
1.4.5	Synthèse du fil moléculaire Chrome acétylure à ligand cyclam.....	93
1.4.6	Analyse du complexe chrome [Cr(cyclam)(C ₄ Ph ₂ S(CH ₂) ₄ TMS) ₂]OTf.....	94
1.4.6.1	Spectre IR.....	94
1.4.6.2	Spectre UV-visible.....	95
2	Conclusion.....	95
	Conclusion générale.....	97
	Partie Expérimentale.....	99
1	Produits et matériels.....	100
1.1	Solvants et réactifs.....	100
1.2	Spectroscopie infrarouge.....	100
1.3	Analyse élémentaire et spectrométrie de masse.....	100
1.4	Étude cristallographique aux rayons X.....	100
1.5	Spectroscopie UV-visible.....	100
1.6	Résonance magnétique nucléaire.....	101
2	Modes opératoires et caractéristiques.....	101
2.1	Synthèse de la molécule (1) : I-C ₆ H ₄ -S-CO-CH ₃	101
2.2	Synthèse de la molécule (2) : TMS-C ₂ -C ₆ H ₄ -SCO-CH ₃	102
2.3	Synthèse de la molécule(3) :HC ₂ -C ₆ H ₄ -SCO-CH ₃	102
2.4	Synthèse de la molécule(4) : fil moléculaire OPS.....	103
2.5	Synthèse de la molécule(5) : TMS-C ₂ -C ₆ H ₄ -C ₂ -TMS.....	103
2.6	Synthèse de la molécule(6) : H-C ₂ -C ₆ H ₄ -C ₂ -H.....	104
2.7	Synthèse de la molécule(7) : fil moléculaire OPE.....	104

2.8	Synthèse de la molécule(8) : $(\text{NO}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{-C}_4\text{-TMS}_2$	105
2.9	Synthèse de la molécule(9) : $(\text{NO}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{-C}_4\text{H}_2$	106
2.10	Synthèse de la molécule(10) : fil moléculaire OPN	106
2.11	Synthèse de la molécule (12) : fil moléculaire OPF	107
2.12	Synthèse de la molécule (13) : $\text{TMS-C}_2\text{-C}_6\text{F}_4\text{-C}_2\text{-TMS}$	108
2.13	Synthèse de la molécule (14) : $\text{HC}_2\text{-C}_6\text{F}_4\text{-C}_2\text{H}$	109
2.14	Synthèse de la molécule (15) : $\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-S-(CH}_2)_2\text{-TMS}$	110
2.15	Synthèse de la molécule (16) : $\text{I-C}_6\text{H}_4\text{-S-(CH}_2)_2\text{-TMS}$	110
2.16	Synthèse de la molécule (17) : $\text{OHC-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{-TMS}$	111
2.17	Synthèse de la molécule (18) : $\text{TMS-C}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH-CBr}_2$	111
2.18	Synthèse de la molécule (19) : $\text{HC}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{-TMS}$	112
2.19	Synthèse de la molécule (20) : $\text{TMS-(CH}_2)_2\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{-TMS}$	113
2.20	Synthèse de la molécule (21) : $\text{TMS-(CH}_2)_2\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}$	113
2.21	Synthèse de Complexe (22) : $[\text{Co}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	114
2.22	Synthèse du complexe (24) : $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	114
2.23	Synthèse du complexe (26) : $[\text{Cr}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	115
2.24	Synthèse des complexes (23), (25), (27) $[\text{M}(\text{cyclam})\text{OTf}_2]\text{OTf}/\text{M}=\text{Co, Fe, Cr}$..	115
2.25	Synthèse du complexe (28) : $[\text{Co}(\text{cyclam})(\text{C}_4\text{Ph}_2\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{TMS})_2]\text{OTf}$	116
2.26	Synthèse du complexe (29) : $[\text{Fe}(\text{cyclam})(\text{C}_2\text{Ph})_2]\text{OTf}$	117
2.27	Synthèse du complexe (30) : $[\text{Fe}(\text{cyclam})(\text{C}_4\text{Ph}_2\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{TMS})_2]\text{OTf}$	117
2.28	Synthèse du complexe(31) : $[\text{Cr}(\text{cyclam})(\text{C}_4\text{Ph}_2\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{TMS})_2]\text{OTf}$	118
	Références.....	120
	Publication	143
	Résumé	144
	Abstract.....	145
	الملخص.....	146

Introduction générale

Bien que l'électronique moléculaire ait été proposée comme alternative à l'utilisation du silicium, dans les dispositifs post-CMOS, les molécules à fonctions uniques, peuvent avoir des applications, complémentaires à celles, à base de silicium, dans la microélectronique. À ce jour, de nombreuses molécules avec d'étonnantes propriétés électroniques ont été identifiées. Le besoin grandissant de ces qualités, n'a fait qu'accroître les travaux de recherche visant la synthèse de ces composés au niveau des différents laboratoires. Outre les propriétés électroniques, de nombreuses molécules possèdent de riches propriétés magnétiques, thermoélectriques, électromécaniques et optiques, reconnues. Ces propriétés, peuvent conduire à de nouveaux composants qui n'avaient pas d'utilisation possible, dans les approches classiques[1] (figure 1).

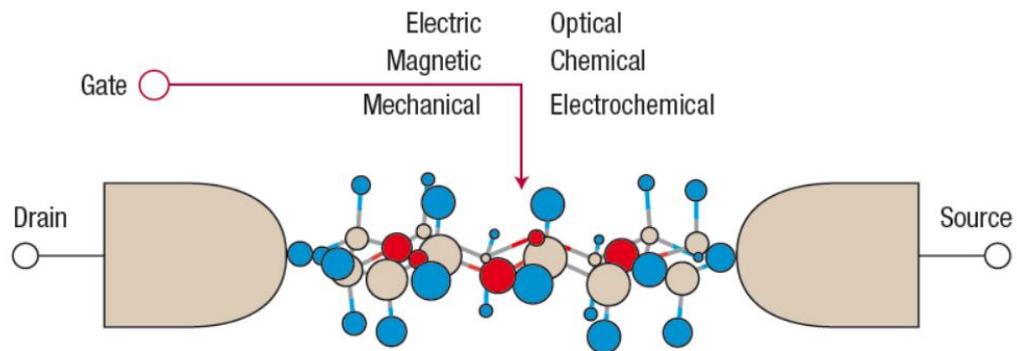


Figure 1: L'illustration d'une seule molécule attachée à deux électrodes

Bien qu'il y ait eu beaucoup de problèmes, non résolus, dans le domaine de l'électronique moléculaire, des progrès importants et solides ont été accomplis, au cours de la dernière décennie. Ces avancées ont compris :

- (1) La détermination des fonctions d'un dispositif moléculaire simple.
- (2) Le développement de différentes approches expérimentales, pour mesurer le transport d'électrons dans une seule molécule et celui des méthodes théoriques, pour décrire les propriétés de transport, d'électrons.
- (3) L'émergence de nouvelles techniques de caractérisation, qui contribuent à relier les théories et expériences.

(4) Les composants hybrides, tels que les capteurs moléculaires, qui ont été activement suivis, parallèlement aux efforts fournis dans le domaine des appareils électroniques purs.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux fils moléculaires, qui sont les plus simples composants électriques, particulièrement adaptés au développement de certaines connaissances et techniques fondamentales, nécessaires aux applications dans l'électronique, à l'échelle moléculaire.

Dans la première partie, nous nous sommes concentrés sur les travaux relatant les fils moléculaires pour les nano-jonctions. Cette étude a visé la rationalisation de l'effet d'épinglage (lors d'établissement de la jonction Métal-Molécule-Métal, les effets inductifs générés par la molécule, modulant les niveaux d'énergie du système, entraînent la compression de la barrière tunnel. Effet appelé : épinglage). Nous avons réalisé la synthèse de molécules OPE, avec des groupes donneurs et attracteurs d'électrons, pour moduler les énergies d'orbitales moléculaires (E_{HOMO}), afin d'étudier le niveau énergétique de contact, résultant de l'effet de nivellement, comprimant la barrière tunnel, dans une gamme beaucoup plus petite que prévu. Plus précisément, et en premier lieu, nous avons décrit la synthèse de plusieurs molécules OPE, avec différents niveaux HOMO, en utilisant des groupes nitro et fluoro. Par la suite, nous avons mené des études portant sur la conductivité, utilisant deux techniques complémentaires, à savoir CP-AFM et MCBJ, réalisées en collaboration avec le groupe du Prof. Elke Scheer, Université de Constance, Allemagne et du groupe du Prof. C. Daniel Frisbie, Université du Minnesota, Etats-Unis.

Dans la deuxième partie, nous avons abordé la synthèse et la caractérisation des fils moléculaires acétylure métal à ligand Cyclam, utilisant trois métaux : Fe^{III} (d^5 avec un spin $s = 1/2$ étant le mieux délocalisé et Paramagnétique), Co^{III} (d^6 avec un spin $s = 0$ et diamagnétique) et Cr^{III} , (d^3 avec un spin $s = 3/2$ et Paramagnétique, pouvant avoir des propriétés magnétiques intéressantes). Ce choix s'est basé sur le fait de pouvoir, sur la même structure, changer de métal pour un nombre d'électron d différent, impliquant des changements de propriétés magnétiques (Para ou Diamagnétiques), afin d'étudier la conductivité de la molécule. Par ailleurs, la synthèse d'un précurseur organique présentant deux noyaux phényle, afin de dépasser 4 nm de longueur, nous a facilité la

capacité d'accrochement sur les électrodes d'or. Ceci fait, de nouvelles mesures de conductivité ont été effectuées.

Partie I : Fils moléculaires type OPE

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Le besoin de miniaturisation, convergeant aux niveaux moléculaires, en vue d'élaboration de systèmes plus performants et réduction de la consommation d'énergie, est continuellement généré par notre société de consommation mais tout à fait permis par le progrès que connaît le domaine de la conception électronique aujourd'hui. Le développement des fils moléculaires est devenu donc une nécessité pour l'électronique moléculaire. Ceci a incité les chercheurs à approfondir cette voie de conception et développement.

En 1974, A. Aviram et M. Ratner [2], ont proposé pour la première fois, l'idée innovatrice d'une conception d'un rectificateur basée sur une molécule unique. En effet, dans l'article publié, une étude théorique a été réalisée sur les molécules constituées de deux fonctions : une première se comportant comme "donneur" et la deuxième comme "accepteur" d'électrons. Ces molécules, séparées par une chaîne aliphatique saturée, se comportent essentiellement comme une diode. La superposition des orbitales π du système donneur-accepteur est écartée par l'espacement produit par la chaîne aliphatique saturée. La caractéristique courant-tension d'un tel système, devrait être très asymétrique, vu que le déplacement des électrons ne se fait que du groupe donneur vers le groupe accepteur. Depuis, et dans les années '80, l'électronique moléculaire a connu une avancée révolutionnaire avec le développement de la microscopie à effet tunnel (STM) et de la microscopie à force atomique (AFM). À partir des années 90, des mesures du transport électronique, à travers une molécule unique, se sont concrétisés et les travaux de recherche sur les fils moléculaires se sont vus en expansion.

1 Fil moléculaire

Un fil moléculaire est une molécule capable de conduire, grâce à sa structure π -conjuguée, le courant sur des distances pouvant aller jusqu'à environ 100nm (Figure 2) [3]. Cette conductivité peut être mesurée par l'insertion de la molécule entre deux électrodes conductrices formant une liaison Métal-Molécule-Métal. La liaison en question sera désormais citée plus loin comme une « Jonction Moléculaire ».

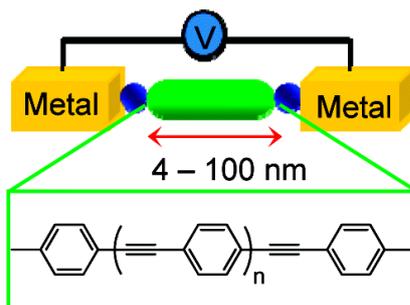


Figure 2: Schématisation d'un exemple d'une jonction moléculaire.

Les propriétés d'une jonction moléculaire se rapprochent plus de celles des métaux conducteurs traditionnels, que de celles des molécules simples ou groupes de molécules. La jonction moléculaire permet aussi l'introduction de propriétés moléculaires tel que la conductance des orbitales moléculaires au sein des circuits électroniques [4].

2 Fonctionnement des fils moléculaires

Le mécanisme de passage des électrons à travers les jonctions moléculaires a été amplement étudié, et il a été montré que ce dernier implique diverses disciplines comme l'électrochimie, la physique des matériaux solides, ou encore les phénomènes de transfert d'électrons dans des systèmes étendus, de nature chimique [5] ou biochimique [6].

Un potentiel d'énergie important, entre le niveau Fermi de l'électrode et l'orbitale frontière impliquée, ainsi qu'une taille moléculaire petite (<4 nm), donne lieu à un mécanisme de passage du courant, sur une seule étape (effet tunnel (Figure 3a)). Tandis qu'avec un faible potentiel d'énergie et une grande taille moléculaire (>4 nm), le passage du courant se fait sur plusieurs étapes (mécanisme par sauts) (figure 3b). Dans le cas de l'effet tunnel, deux paramètres importants influencent la conductivité : les liaisons entre les extrémités de la molécule et les électrodes, ainsi que la structure de la molécule elle-même. Cependant, la structure de la molécule a peu d'influence sur la conductivité par rapport aux liaisons électrodes-molécule, dans le cas du mécanisme par saut.

Ce travail a pour but l'étude des paramètres cités plus haut, et pour ce faire, On a décidé de garder la même fonction d'accroche, et de faire varier les niveaux énergétiques de la molécule en variant certains groupements sur celle-ci, et pouvoir

ainsi étudier l'effet de ces variations sur la conductivité. Dans ce contexte, des mécanismes de base du transport de charge sont nécessaires pour comprendre les jonctions moléculaires (Figure 3). Il est bien connu que pour les molécules saturées et les molécules conjuguées, suffisamment courtes, connectées aux électrodes, les électrons peuvent former un tunnel entre les deux contacts. Dans cette situation, la résistance de la jonction augmente de façon exponentielle avec la longueur moléculaire, et n'est que faiblement dépendante de la température [7]. Le mécanisme de l'effet tunnel (Figure 3a) est souvent «non résonnant» : les énergies d'électrons à effet tunnel ne correspondent pas exactement aux énergies orbitales moléculaires.

A températures modérées, plus les fils moléculaires conjugués sont longs, plus les effets tunnels sont atténués. Une charge peut être alors injectée dans les orbitales frontières des fils moléculaires et transportée par un mécanisme de saut incohérent [8]. Le transport est généralement activé thermiquement, et dans ce cas, la résistance est linéairement dépendante de la longueur de la molécule [9]. Il est pratique de comparer les expressions de la résistance de contact au niveau de la jonction, pour les mécanismes tunnels, par rapport aux mécanismes de sauts assistés thermiquement.

Pour l'effet tunnel, la résistance de contact est exprimée comme suit :

$$R = R_0 \exp(\beta d) \dots\dots\dots \text{Eq (1)}$$

R_0 : la résistance de contact efficace.

d : la longueur de la molécule.

$\beta = 2(2m_e\phi)^{1/2} / \hbar$: est le facteur d'atténuation de l'effet tunnel, dépendant de la structure.

ϕ : la hauteur effective de la barrière tunnel.

m_e : la masse d'électron.

\hbar : la constante de Planck.

La hauteur de la barrière tunnel ϕ est considérée comme le potentiel d'énergie entre le niveau Fermi (EF) et l'orbital frontière la plus proche : E_{HOMO} .

Pour le mécanisme de sauts, la résistance de contact est exprimée comme suit :

$$R = R_0 + d\alpha = R_0 + d\alpha_\infty \exp(Ea/kT) \dots\dots \text{Eq (2)}$$

R_0 : la résistance de contact efficace.

$\alpha = \alpha_{\infty} \exp (E_a / kT)$: est un paramètre spécifique de la molécule avec une résistance unitaire par unité de longueur.

d : la longueur de la molécule.

E_a : énergie d'activation associée au saut [3].

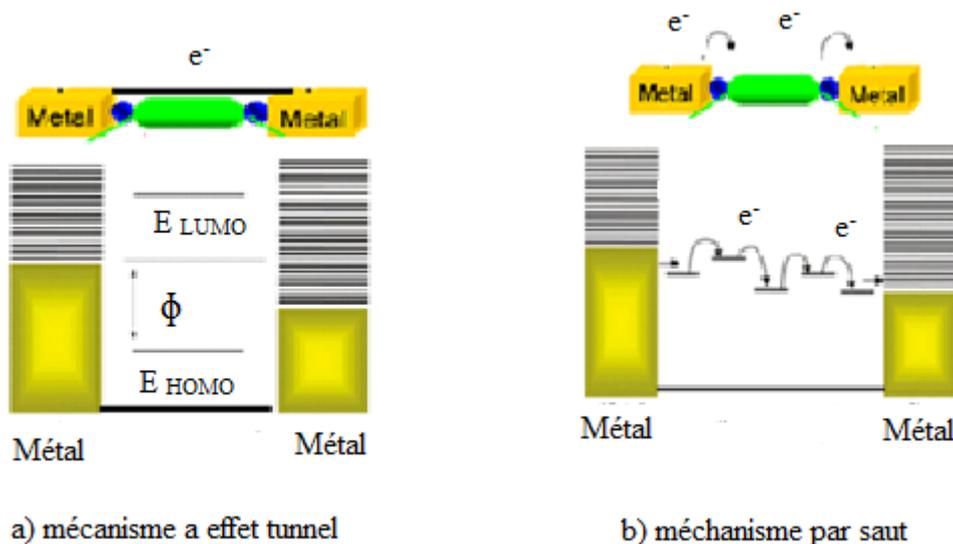


Figure 3: Mécanisme de passage des électrons dans une jonction moléculaire.

3 Les différents types de fils moléculaires

Selon leur nature chimique ; leur constitution en chaînes carboniques (aliphatiques ou aromatiques), leurs groupements fonctionnels, et leur contenance en métaux (souvent des métaux de transition), les différents types de fils moléculaires sont classés comme suit :

3.1 Les chaînes saturées

Les alcanes constituent un système moléculaire très bien étudié. Ces derniers sont caractérisés par des liaisons C-C saturées et par des chaînes comportant des fonctions d'accroche, à leurs limites, pouvant se lier à des électrodes (figure 4a) [1]. Ces molécules sont caractérisées par un écart énergétique important entre les plus hautes orbitales moléculaires occupées (HOMO) et les plus basses orbitales moléculaires inoccupées (LUMO). Elles sont considérées comme des fils moléculaires à faible conductivité [10]. Ceci-dit, les alcanes peuvent être utilisés comme systèmes modèles afin de tester des techniques expérimentales (figure 4b) et/ou des calculs théoriques.

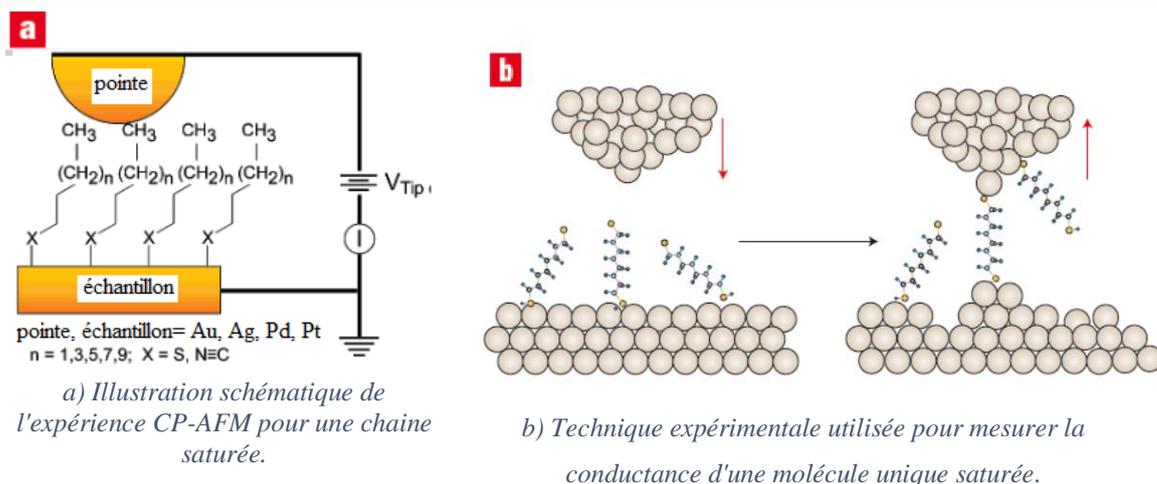


Figure 4: Fils moléculaires avec chaînes saturées.

3.2 Molécules conjuguées

Pour des chaînes d'alcane dont la longueur est supérieure à 2 ou 3 nm, la conductance est trop petite pour être mesurée par la plupart des méthodes expérimentales, en raison de la diminution rapide de l'effet tunnel à distance. Pour un transport de charge sur une longue distance, les molécules conjuguées alternant des liaisons doubles et simples, où les électrons π sont délocalisés, semblent être de meilleurs candidats. Ces molécules ont des écarts énergétiques HOMO-LUMO beaucoup plus petits par rapport aux alcanes, et devraient donc transporter les charges plus efficacement [11].

Pour les courtes chaînes moléculaires conjuguées, l'effet tunnel est toujours considéré comme le mécanisme de conduction. Si la longueur de la chaîne moléculaire augmente, l'effet tunnel laisse place à un mécanisme de sauts, dans lequel les charges vont sauter d'un site à un autre, le long de la molécule. Le mécanisme de sauts est activé thermiquement, et contrairement à l'effet tunnel, a une plus faible dépendance à la longueur de la chaîne moléculaire [1].

Des mesures sur les molécules conjuguées ont été effectuées telles que le taux de transfert de charge, à travers les molécules pontées, entre un groupe accepteur et un groupe donneur [1], ou entre un groupe redox et une électrode massive [11]. Ces expériences ont établi que :

(1) Le transport de charge peut se produire sur une distance beaucoup plus grande dans les molécules conjuguées que dans les alcanes.

(2) Un passage d'un mécanisme de tunnel vers un mécanisme de sauts, survient lorsque la longueur de la molécule augmente.

Des mesures directes de la conductance des molécules conjuguées ont été effectuées à l'aide de différentes approches, donnant lieu à des résultats intéressants [12–14], bien que les études systématiques sur la dépendance de la conductance par rapport à la longueur de la chaîne moléculaire conjuguée, pontée entre deux électrodes, sont relativement rares.

Jusqu'à présent, la plupart des études ont traité différents types de fils moléculaires conjugués (figure 5), tels que : OPV (Oligo-phénylène-vinylène) [15], OPE (Oligo-phénylène-éthynylène) [16], Oligo-thiophènes[17], OPI (Oligo-phenylène-imine) [18], ONI (Oligo-naphtalène-fluorène-imine) [19], OPT (Oligo-phenylène-triazole) [20].

Généralement, les fils moléculaires sont constitués de différents types de fonctions d'accroche et d'unités répétitives. Comme fonctions d'accroche, il peut y avoir : le thiolate (-SH), le Dithiocarboxylate: (-CSSH), la Pyridine: (-C₅H₄N), le Cyanure: (-CN), l'Isocyanure: (-NC) ...

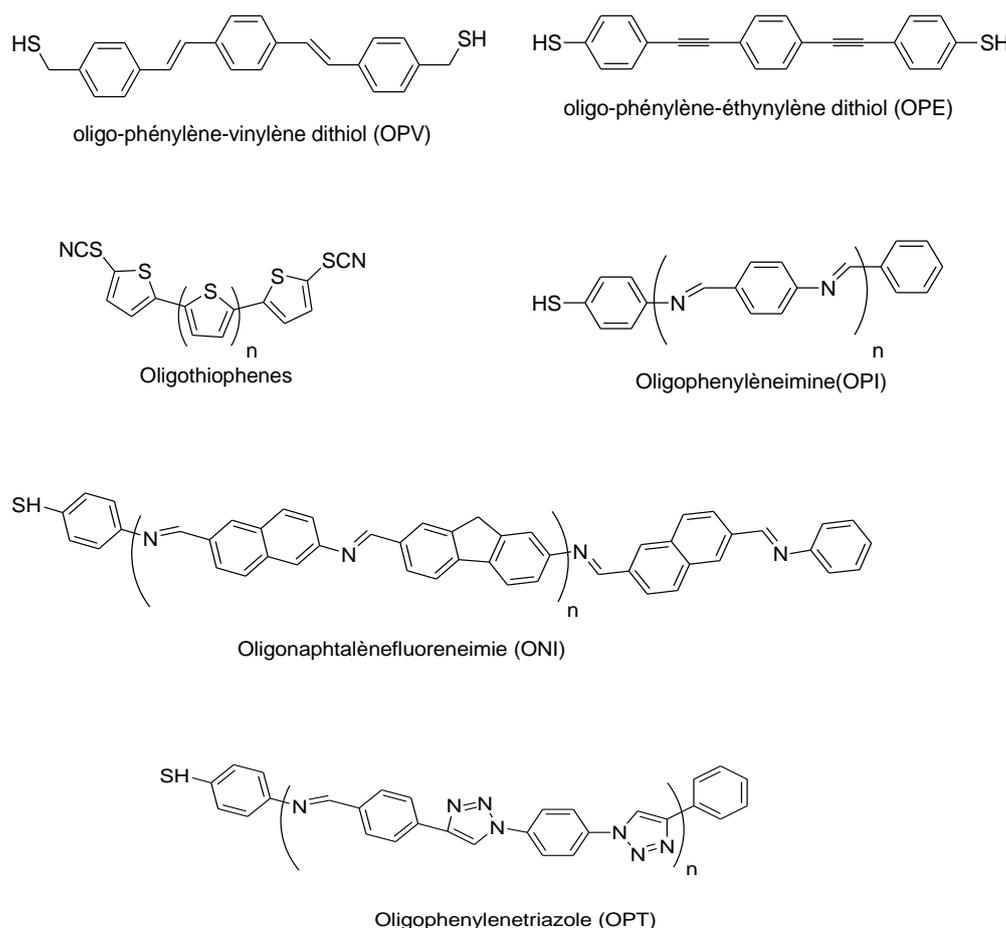


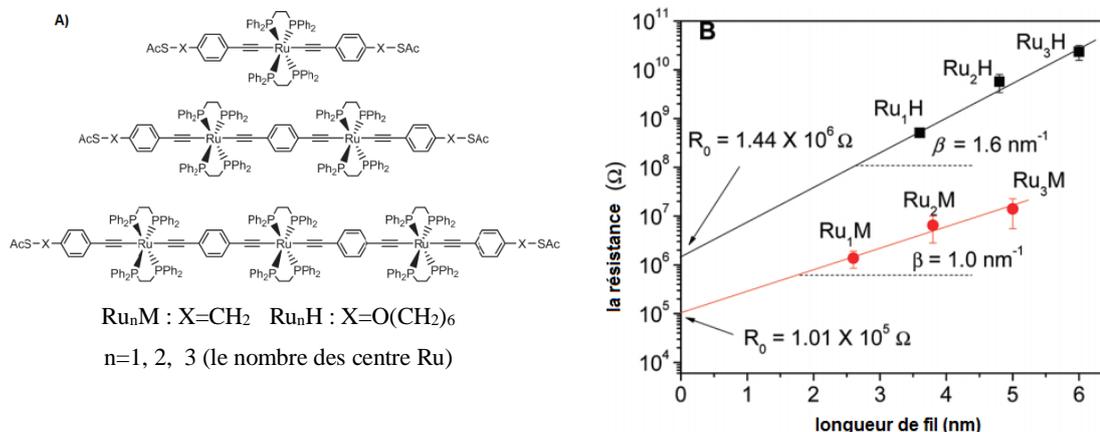
Figure 5: Quelques exemples de fils moléculaires conjugués.

3.3 Fils moléculaires à système métallique

L'utilisation des métaux dans la conception des fils moléculaires présente de nombreux avantages. En effet, les fils moléculaires en question sont généralement stables, donnant lieu à de systèmes redox réversibles avec des potentiels facilement accessibles. De plus, il est facile de moduler ces potentiels redox en modifiant les ligands présents sur le métal.

Les fils intégrant des complexes métalliques sont particulièrement intéressants, pour les études en électronique moléculaire, tels que la maîtrise du blocage de Coulomb, de la résonance Kondo, de la rectification, ou de la résistance différentielle négative. En effet, ces derniers offrent plusieurs états redox ou spin, pouvant conduire à des caractéristiques courant-tension inhabituelles. Beaucoup d'études ont été réalisées sur le comportement électrique d'une série de complexes conjugués du ruthénium (II) de type acétylure. Il a ainsi été observé que la résistance de ces molécules est très

faiblement dépendante de leurs longueurs (figure 6). En effet, il a été montré que le ruthénium est un bon conducteur assurant un rôle de relais électronique, dans une structure moléculaire [21].



a) Structures de fils moléculaires comportant le Ru (II)

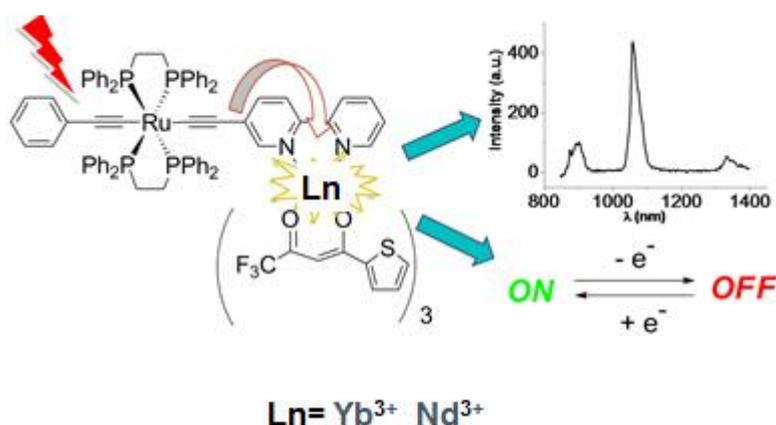
b) Caractéristiques de transport électrique de deux séries de fils moléculaires constitués de plusieurs centres de Ru (II) actifs et différentes chaînes latérales saturées (M = -CH₂- et H = -O(CH₂)₆-) avec des longueurs allant jusqu'à 6,0 nm. Les deux séries de fils moléculaires présentent une très faible dépendance à la longueur de la molécule. R₀ est la résistance du fil, la valeur β de Ru_nM étant de 1,02 nm⁻¹ et celle de Ru_nH de 1,64 nm⁻¹, indiquent un degré élevé de couplage électronique entre les centres redox.

Figure 6: Effet de la longueur de la molécule sur la résistance, dans un système métallique.

Les systèmes à base de ruthénium permettent, d'une manière générale, une excellente communication électronique entre les électrodes, à travers une chaîne carbonée. Selon la littérature, les meilleures communications électroniques, à travers un espaceur métallique, entre deux chaînes, sont aussi celles où le métal en question est le ruthénium [22]. Les recherches actuelles se penche sur l'optimisation de l'efficacité du transport électronique, au sein de ces fils moléculaires [23–27].

l'utilisation de composés fonctionnels redox-actifs, basés sur des complexes organométalliques, riches en carbone, associés à des unités luminescentes (figure 7), assure une commutation de la luminescence des ions lanthanides, dans le domaine du proche infrarouge [27, 28]. Ces complexes présentent de fortes absorptions, dans le domaine du visible, et favorisent une communication électronique intramoléculaire,

particulièrement efficace, dans leurs différents états redox. Ainsi, cette conception donne lieu à des systèmes émissifs, avec des processus de sensibilisation efficaces, et un contrôle aisé de la luminescence, à faible tension, voire une modulation de la luminescence des émetteurs du domaine du visible allant à celui du proche infrarouge. Cependant, l'amélioration de la stabilité de tels systèmes demande encore plus d'études.



Complexes d-f hétéro métalliques originaux. L'antenne métal-acétylure, avec ces propriétés redox à faible potentiel, permet d'obtenir une sensibilisation efficace et une modulation allant du domaine du visible à celui du proche infrarouge propre aux ions Yb³⁺ ou encore des ions Nd³⁺.

Figure 7: Association entre l'Ytterbium (lanthanide) et le Ruthénium. Complexes riches en carbone.

3.4 Réseaux de Porphyrine

La porphyrine, un macrocycle aromatique plan carré, à 18 électrons π , comporte quatre pyrroles et quatre carbones méthine (figure 8). Beaucoup d'études, dans diverses disciplines, se sont intéressées à ces molécules, en raison de leurs multiples qualités, telles que leur robustesse structurale, leurs propriétés optiques attrayantes, leur forte aromaticité et leur coordination chimique avec les métaux (figure 9).

Les porphyrines ont des écarts d'énergie HOMO-LUMO opérationnellement utiles. Ces molécules ont tendance à être stables, et l'oxydation et/ou de réduction de celles-ci est réversible, dans les conditions appropriées. Elles peuvent ainsi accomplir des

fonctions dans des dispositifs électroniques, tels que les fils moléculaires [29, 30] (figure 9).

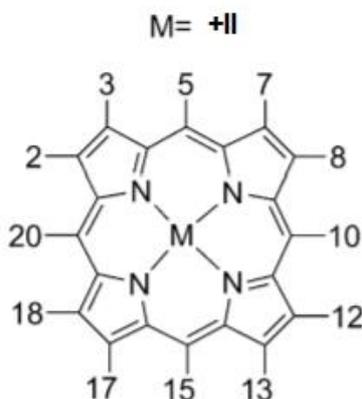
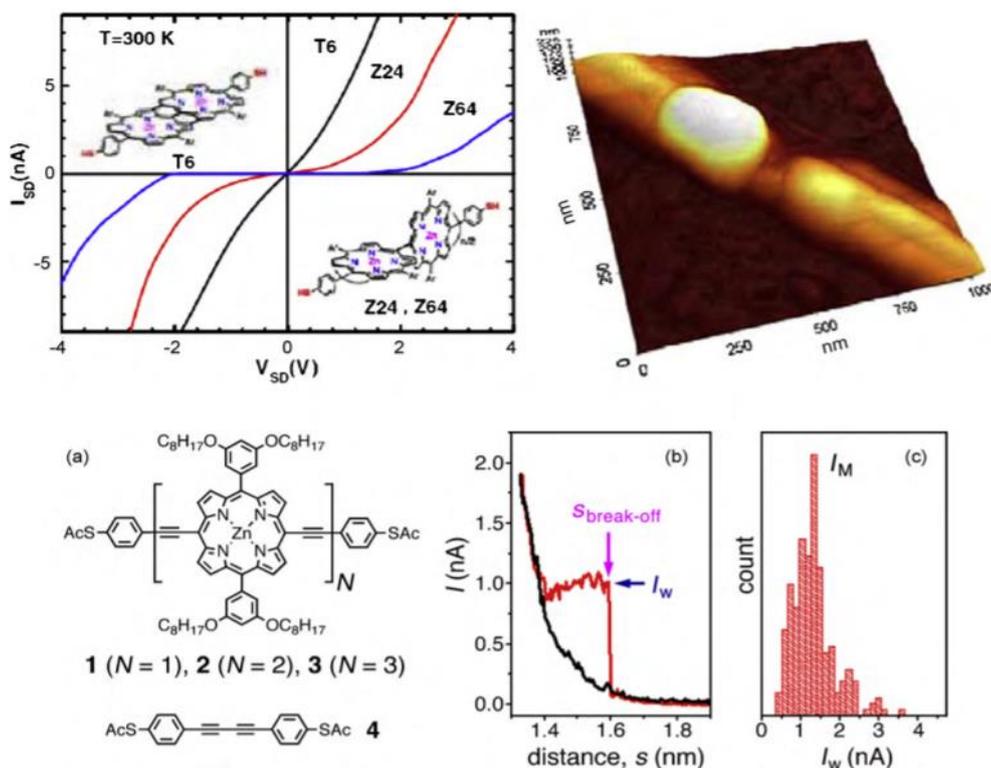


Figure 8: Structure des macrocycles porphyrines présentant cadre de dérivés aromatiques communs (5, 10, 15, 20).



En haut: Les propriétés électriques des fils à base de porphyrine, directement liés avec les nano électrodes Au, avec un espacement de moins de 5 nm. Les fils ont été préparés en utilisant la technique de jonction brisée, induite par l'électromigration.

En bas a), b) et c) : Présentation de la porphyrine liée à l'acétylène. Etude de la dépendance de la conductivité liée à la longueur de la molécule.

Figure 9: Exemple des propriétés électroniques des fils porphyrine.

3.5 Nanotubes de Carbone

Observés pour la première fois en 1991, les nanotubes de carbone se présentent comme des tubes creux concentriques, avec un diamètre interne de l'ordre du nanomètre et une longueur de l'ordre de quelques micromètres. Ces derniers sont séparés les uns des autres par 0,34 nanomètre. Ces structures allongées sont éventuellement fermées, à leurs extrémités, par des pentagones de carbone caractéristiques des fullerènes (figure10).

Un tel filament présente une résistance 100 fois supérieure à celle de l'acier, pour un sixième du poids équivalent, mais aussi une résistance, peu commune, aux hautes températures. Les propriétés électriques de ces structures, hautement symétriques, ont été prédites comme être métalliques [31]. Leurs propriétés mécaniques et thermiques laissent entrevoir de nombreuses applications, notamment dans le domaine de la microélectronique, des matériaux construction, ou encore pour le stockage de l'hydrogène.

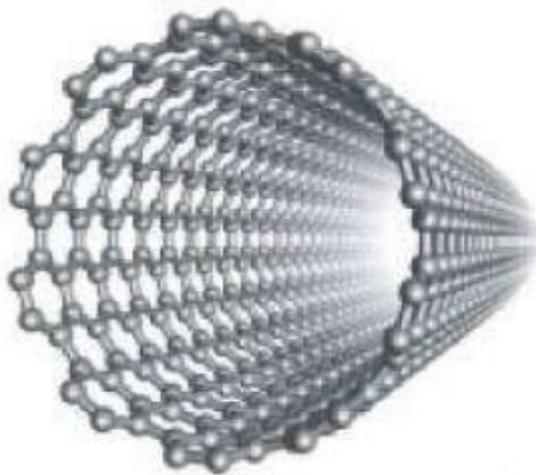


Figure 10: Structure d'un nanotube de carbone.

4 Les différents types de mesure de la conductivité

Il existe plusieurs méthodes typiques associées à la caractérisation électronique moléculaire. Les différentes techniques utilisées sont présentées dans le tableau 1. Chaque technique a ses avantages et on distingue cinq principales catégories : les techniques microscopiques, les techniques électrochimiques, les techniques

électriques, les techniques optiques et celles optoélectroniques. Les techniques microscopiques sont conçues pour l'électronique moléculaire.

Tableau 1: Techniques typiques de caractérisation des mesures de fils moléculaires.

Technique	Méthode	fonctions primaires
Microscopique	Microscopie à effet tunnel	image, propriétés de transport du porteur
	Microscopie à force atomique	Conductance, nanolithographie
	Microscopie électronique à balayage	topographie de surface, propriétés du composant
Électrochimique	Voltampérométrie cyclique	potentiel redox, réaction électrochimique.
	Spectroscopie d'impédance AC	densité et résistance de la couche de la molécule
	Chronocoulométrie	surface de l'électrode, concentration
Électrique	Variation longueur-température	Mécanisme de transport d'électron
	Spectroscopie du bruit	Etats localisés, canaux de transmissions.
	Spectroscopie de voltage de transition	alignements des niveaux d'énergie
Optique	Spectroscopie Raman améliorée.	structure, vibration et polarisation
	Spectroscopie infrarouge	modes vibratoires, structure chimique
	Spectroscopie ultraviolet-visible	écart d'énergie, constante de vitesse de réaction
Optoélectronique	Spectroscopie des photoélectrons rayons X	composition élémentaire, état chimique
	Spectroscopie des photoélectrons ultraviolets	énergies d'orbitales moléculaires
	Spectroscopie par Photoémission	structure électronique d'interface, orientation

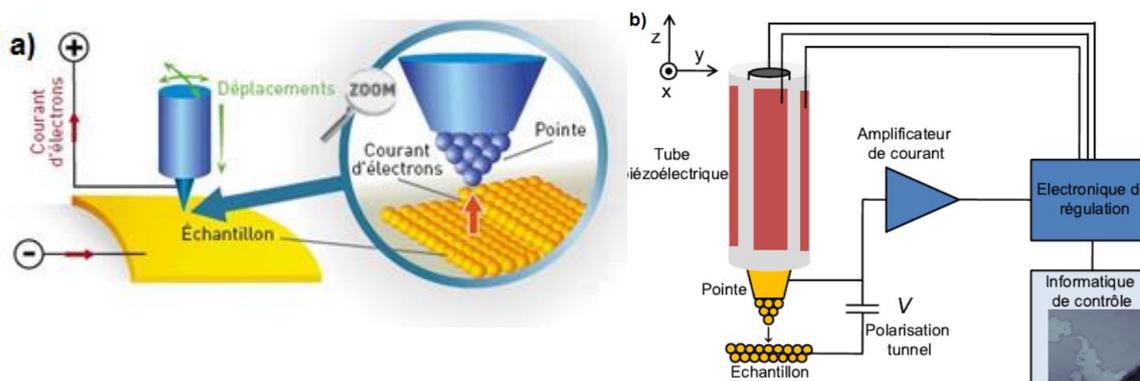
Comme il existe beaucoup de types de fils moléculaires, pouvant être organiques ou organométalliques comme cité plus haut, pour effectuer des mesures de courant à l'échelle moléculaire, l'enjeu est de concevoir des électrodes avec une seule molécule (ou un petit groupe de molécules). Diverses techniques ont été déjà développées pour construire des jonctions métal-molécule-métal. Parmi ces techniques on peut citer les techniques de sonde à balayage, celles des jonctions brisées mécaniques, des dépôts électrochimiques, des électro-migrations et des jonctions de dépôt à diffusion de surface.

Plus bas, sont étalées différentes techniques de jonction présentées sous différents dispositifs.

4.1 Microscope à effet tunnel ou STM

Mis au point par le duo de chercheurs, l'Allemand Gerd Binnig et le Suisse Heinrich Rohrer en 1981[32], le principe du microscope à effet tunnel repose principalement sur le phénomène quantique, qui décrit la capacité, d'un objet quantique, à pouvoir franchir une barrière de potentiel, quelle que soit son énergie, même si cette dernière est inférieure à l'énergie nécessaire pour pouvoir franchir cette même barrière.

Dans la pratique, le microscope à effet tunnel comportant une pointe (appelée aussi « palpeur ») permettant au STM de se déplacer facilement et de « scanner » la surface d'un objet donné, correspond à une électrode métallique, à dimension nanométrique. Il est alors possible de « photographier », de déplacer, et enfin de caractériser électroniquement des molécules à l'aide d'un STM. Il se présente donc comme un outil intéressant dans l'approche « bottom-up » (approche de bas en haut, ou ascendante) où l'on cherche à assembler des molécules pour concevoir des composants [33]. La hauteur de la pointe est gérée par un ordinateur afin de maintenir un courant constant. L'effet tunnel intervient alors pour mesurer le courant provoqué par le passage d'électrons entre la surface de l'objet et la pointe réglée en hauteur. L'ensemble de ce procédé descriptif du microscope à effet tunnel, permet l'établissement du profil de la surface étudiée (figure 11).



a) Fonctionnement de la pointe du microscope à effet tunnel.

b) Eléments du microscope à effet tunnel.

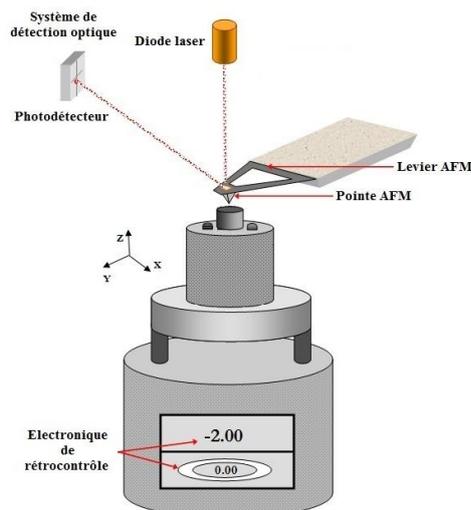
Figure 11: Principe de fonctionnement du STM.

4.2 Microscope à force atomique ou AFM

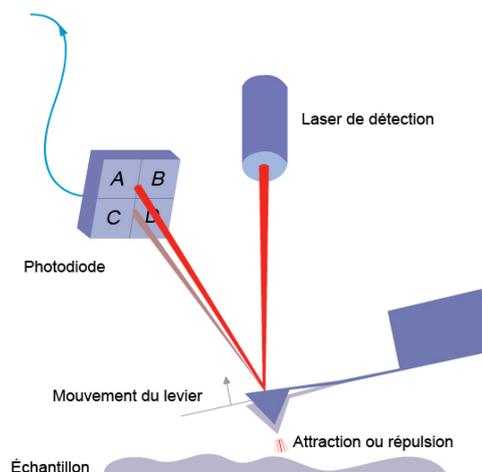
La microscopie par sonde à balayage (SPM) comprend généralement et à la fois la microscopie à effet tunnel (STM) et la microscopie à force atomique (AFM). Le microscope à force atomique ou AFM est un instrument permettant l'analyse du relief à l'échelle atomique.

Doté d'une pointe à extrémité métallique de rayon de 10 nanomètres et placée sur un levier flexible, l'AFM enregistre les interactions entre les atomes de la pointe, et ceux de la surface à analyser [34]. Ces interactions peuvent être soit une attraction, soit des forces de Van der Waals, ou une répulsion (à très faible distance). Ces forces provoquent des déplacements de la pointe, entraînant des déviations du levier, enregistrées et traitées par la suite avec un logiciel, pour donner le relief [35] (figure12).

Quelques détails différencient la STM de l'AFM. Dans la STM, le courant contrôle le positionnement de la pointe. Par ailleurs, l'AFM ne se limite pas à des échantillons très conducteurs, vu que cette technique se base sur les interactions atomiques, entre les atomes de limite de la pointe, et la surface de l'échantillon. Les dites interactions sont essentiellement caractérisées par les forces de longue portée (force de Van der Waals, forces de Coulomb, et répulsion de Pauli). D'autres interactions, comme les forces capillaires et les interactions magnétiques peuvent jouer un rôle dans cette technique, et être utilisés pour mettre en place des mesures spéciales. Cependant, le fait que les propriétés électriques des molécules cibles ne pouvant pas être déterminées, constitue un inconvénient de l'AFM [36].



Schématisation du AFM.



Fonctionnement du levier du AFM sur un échantillon.

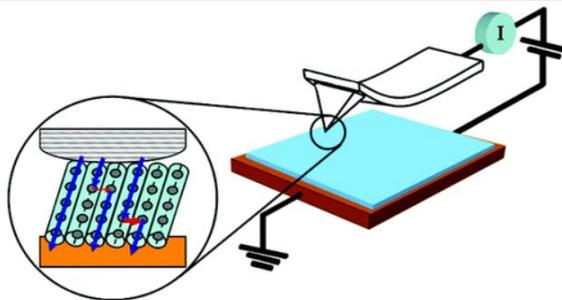
Figure 12: Microscope A Force Atomique.

4.3 Microscope à force atomique avec une sonde conductrice (CP-AFM)

Il permet de mesurer le courant entre l'échantillon et la pointe de l'appareil, résultant de l'application d'une tension. Contrairement au STM, ne pouvant pas détecter les forces atomiques et nécessitant un courant comme signal de retour, le CP-AFM est capable d'agir sur les isolateurs ainsi qu'utiliser le signal de déviation en porte-à-faux, comme signal de retour, mais aussi de mesurer le signal du courant indépendant de la boucle de rétroaction.

Le CP-AFM est utilisé en mode contact. On y utilise des sondes conductrices ou des sondes avec des revêtements conducteurs (différents types de métaux), pour mesurer le courant ou le voltage. Cette technique offre la possibilité de déterminer l'influence de la fonction de travail du métal, sur le transport électronique, à travers la nano jonction [37].

En raison des fortes densités du courant qui traverse la nano-jonction (sonde-échantillon), les sondes des CP-AFM s'usent plus rapidement que celles des AFMs et comme elles sont onéreuses, ceci constitue un inconvénient de cette technique.



La pointe de la sonde conductrice du CP-AFM revêtue d'une couche métallique, est plus large qu'une pointe STM atomique. La méthode CP-AFM mesure les propriétés mécaniques et électriques d'un groupe de molécules simultanément.

Figure 13 : Microscope à force atomique avec une sonde conductrice (CP-AFM).

4.4 Jonctions brisées à commande mécanique (MCBJ)

L'idée des MCBJ a été avancée en 1985, par Moreland et Ekin, pour étudier les caractéristiques de l'effet tunnel sur les supraconducteurs [38]. Dans les années 1989-1992, Muller et van Ruitenbeek ont développé cette méthode, pour l'étude du contact ponctuel atomique [39]. Cette méthode a été ensuite adaptée, de façon créative, par Reed et ses collaborateurs, pour mesurer la conductivité des molécules simples, en 1997 [40, 41]. La première puce MCBJ, utilisée par Moreland et al. a été fabriquée il y a vingt ans, en collant un filament Nb-Sn, sur un substrat en verre flexible [39]. Depuis, la fabrication de puces, a fait des progrès significatifs. Cette méthode propose aujourd'hui trois procédés de fabrication d'électrodes : la coupe mécanique, le dépôt électrochimique et la micro-fabrication avec lithographie par faisceau d'électrons.

Actuellement, non seulement des puces à deux bornes, dans lesquelles le transport d'électrons, à travers les molécules, peut être mesuré, sont fabriquées, mais également des puces à trois bornes, dans lesquelles les propriétés de transport des électrons peuvent être contrôlées [42].

Un schéma de configuration d'une jonction brisée est représenté sur la (figure 14a). Un brin de fil métallique est fixé sur une poutre de flexion qu'est un substrat flexible. En général, la section transversale du fil est réduite entre deux points fixes, en effectuant une encoche près du centre du fil : Le substrat est fixé par ces deux extrémités avec des contre-suppôts. Un mouvement vertical de la tige de poussée, pouvant être contrôlé, avec précision, par un actionneur ou un moteur piézoélectrique, peut exercer

une force sur la poutre de flexion. Au fur et à mesure que le faisceau est plié, le fil métallique commence à s'allonger. Ceci entraîne la réduction de la section transversale à l'encoche, et provoque finalement une rupture complète du fil métallique. La rupture du fil métallique génère deux nano électrodes l'un face à l'autre. La distance entre les électrodes est contrôlée par la flexion ou la détente du substrat, pour produire, respectivement la direction ouverte et la direction fermée. Après avoir intégré des molécules dans l'espace intra-électrodes, elles peuvent ponter ces derniers. Ainsi, les propriétés électroniques de ces molécules peuvent être déterminées [43].

La technique MCBJ présente de nombreux avantages. Pour exemple, la configuration MCBJ, grâce à son ouverture et sa flexibilité, peut être facilement intégrée dans d'autres systèmes, tels qu'un spectromètre Raman [44](figure 14 b) ou un système sous vide poussé. L'impact des contaminants est réduit en raison de la création d'une coupe transversale fraîche, du pont d'or, lors de l'expérience MCBJ. Avec des techniques avancées de lithographie, l'électrode peut être réduite à des dimensions moléculaires. Cette qualité permet des mesures individuelles des propriétés des molécules. L'avantage majeur de la technique MCBJ est la haute stabilité mécanique du système global car les électrodes sont rigidement fixées au substrat, à courte distance [43].

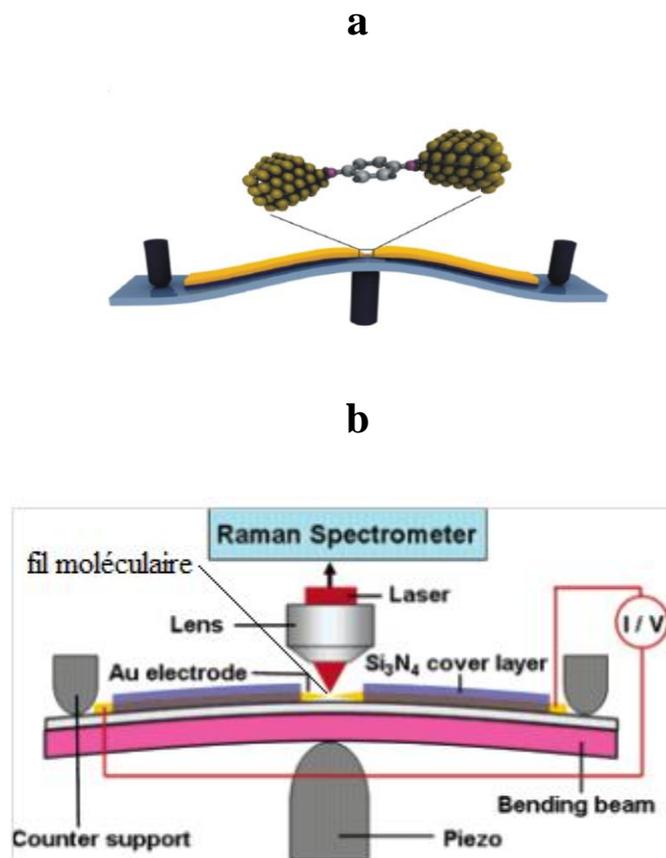


Figure 14 : a) Une jonction brisée à commande mécanique.
b) Montage expérimental du Raman combiné à la MCBJ.

4.5 Jonction brisée à électro-migration (EBJ)

Le phénomène d'électro-migration est connu depuis plus d'une centaine d'années. Dans un champ électrique appliqué, la quantité de mouvement des électrons peut être transférée à l'atome du métal, entraînant le mouvement progressif de ce dernier. L'électro-migration a été longtemps considérée comme la principale cause de défaillance dans les circuits microélectroniques. Récemment, cette technique a été bien adaptée à la fabrication des électrodes à nano-séparation, et des dispositifs à base moléculaire [45, 46].

Généralement, pour la conception des nano-séparations, une construction est fabriquée dans le fil du métal (par exemple, avec de l'or). La densité du courant est plus grande dans la constriction, favorisant l'électro-migration. Une réduction locale de la largeur de la constriction, augmente la densité du courant locale, conduisant à une éventuelle la rupture du nano fil, en deux électrodes distinctes (source et drain). Pour incorporer

des molécules dans les EBJs, deux approches différentes ont été développées. La première consiste à déposer les molécules sur la surface de l'électrode, puis le processus de rupture est effectué [45, 47]. Dans la deuxième approche, le nano-fil est d'abord sectionné puis les molécules sont assemblées dans les électrodes séparément [45, 48].

Contrairement aux MCBJs, les jonctions nano-gravées formées par électro migration, ne peuvent pas reproduire les mesures avec la même jonction. Ainsi, un grand nombre de dispositifs doit être fabriqué pour examiner les statistiques des comportements des jonctions moléculaires [45, 49]. De plus, deux facteurs majeurs doivent être pris en compte, lors du traitement des procédures d'électro-migration : Le premier est le chauffage au niveau de la constriction du nano-fil. Le second est le contrôle de la taille de l'espace séparant les électrodes. Ce n'est que lorsque la séparation entre les électrodes est comparable à la longueur moléculaire, qu'il est possible de combler les deux électrodes en utilisant des molécules.

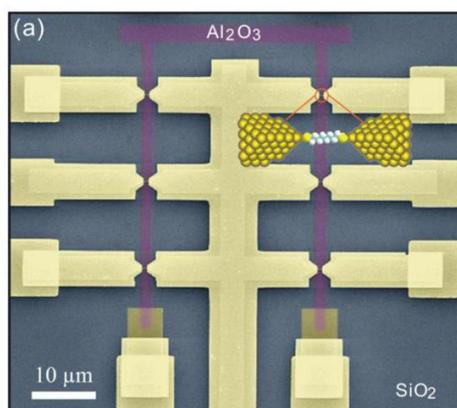


Figure 15 : Jonctions moléculaires brisées à électro migration. Un nano gap a été obtenu par rupture des fils d'or, en utilisant la technique de l'électro migration. Image SEM du motif de l'appareil. Toute la structure a été conçue sur une plaquette de silicium oxydé. Les régions jaunes représentent les électrodes d'or. La région pourpre représente l'électrode de grille silicium oxydé.

4.6 Jonction à dépôt électrochimique (EDJ)

Il n'est pas facile d'utiliser la méthode MCBJ pour concevoir une micro puce intégrée, du fait que l'appareil d'entraînement est mécanique [45, 50]. Par ailleurs la méthode d'électro-migration est peu susceptible de fabriquer, de manière reproductible, des nano-séparations identiques, de manière précise [45, 51]. Contrairement à l'électro-

migration et les méthodes MCBJ, les méthodes électrochimiques telles que l'électrodéposition ou l'électro-dissolution, sont réversibles et compatibles avec une production de masse [45, 52–54]. Lors du dépôt des atomes métalliques sur une surface spécifique des électrodes, un rétrécissement graduel de l'espace séparant les électrodes, l'une face à l'autre, peut être effectué. Un processus électrochimique peut être inversé par électro-dissolution/gravure contrôlées, des atomes métalliques du fil de l'électrode. Ainsi, l'espacement peut être élargie ou rétrécie à volonté.

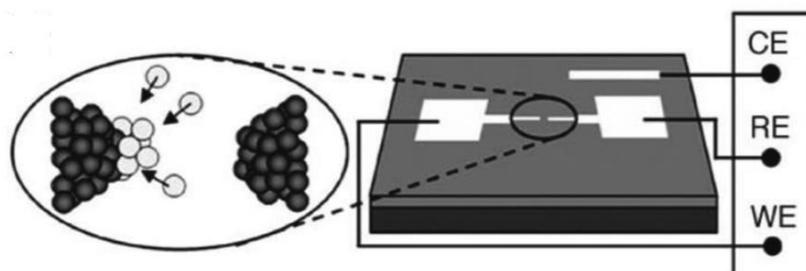


Figure 16 : Schéma du montage expérimental du dépôt électrochimique. Une paire d'électrodes d'or a été fabriquée sur des plaquettes de silicium. Trois électrodes ont été utilisées : contre électrode (CE), électrode de travail (WE) et électrode de référence (RE). L'écart a été réduit par le dépôt électrochimique d'atomes métalliques sur l'électrode de travail (WE).

4.7 Jonction de dépôt à diffusion superficielle

La technique d'évaporation et de dépôt de métaux semblent être les méthodes adéquates pour former des contacts, de meilleure qualité, lors de l'introduction de dispositifs moléculaires dans les circuits intégrés. Cependant et dans cette approche, les atomes de métal ont tendance à pénétrer ou à endommager la couche moléculaire. McCreery et al. ont rapporté un procédé de formation de contacts métalliques "tendres", sur des couches moléculaires, en utilisant un procédé de dépôt, assisté par la diffusion superficielle (SDMD), dans lequel les atomes de métal sont déposés à distance, puis diffusés, sur la couche moléculaire [55, 56]. L'utilisation de la méthode SDMD, permet l'élimination des problèmes de pénétration et d'endommagement.

Le procédé de fabrication SDMD est illustré schématiquement sur la (Figure 17). En résumé, des films PPF (pyrolyzed photoresist films) ou de carbone, sont synthétisés sur des substrats de silicium oxydés thermiquement. Les films PPF, ou de carbone, fournissent la surface chimique nécessaire pour la formation d'une liaison C-C entre le

PPF conducteur et la couche moléculaire. Un masque à motifs SiO_2 est synthétisé sur la surface PPF, en utilisant la lithographie optique (figure 17a). Une gravure ionique réactive (RIE) est utilisée pour graver le PPF optimisé et non protégé, pour créer une paroi latérale, presque verticale, sous le masque de gravure. La gravure permet au masque de gravure de surplomber la paroi latérale du PPF sous-jacente, comme illustré sur la (figure 17b). Les couches moléculaires sont ensuite greffées électro-chimiquement sur le flanc du PPF/carbone, pour former une couche moléculaire à liaisons covalentes (figure 17c). Enfin, des contacts métalliques en (Au) sont déposés, en utilisant l'évaporation par faisceau électronique, dans une chambre sous vide. Un processus de diffusion est réalisé par la suite pour compléter la formation des jonctions moléculaires (figure 17d). Il convient à noter que pour l'évaporation par faisceau électronique sur les couches moléculaires, le dépôt du métal est réalisé dans une direction normale à la surface moléculaire, sans protection de la couche moléculaire du rayonnement de la source d'évaporation. Cependant, pour le processus SDMD, l'angle de dépôt peut être modifié par rapport à la surface, et le masque de gravure surplombant la couche moléculaire, protège cette dernière de l'impact direct des atomes métalliques incidents et du rayonnement, provenant de la source d'évaporation. Dans l'étape clé du processus SDMD, le contact électronique avec la couche moléculaire, est réalisé par diffusion superficielle, des atomes du métal déposé, vers la couche moléculaire, comme indiqué dans la (figure 17e).

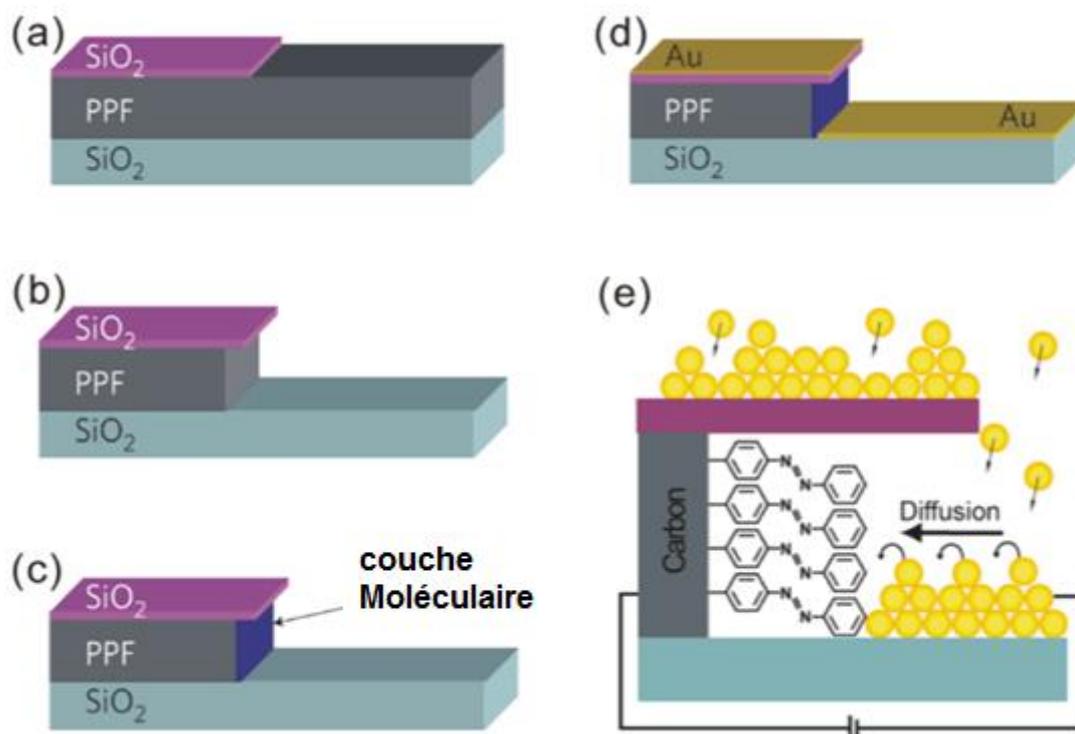


Figure 17: Technique de dépôt par diffusion sur la surface.

5 Les différents facteurs influençant la mesure de conductivité

Les différents facteurs influençant la mesure de conductivité, peuvent être divisés en deux catégories. La première concerne la molécule elle-même. Car en effet, la longueur de cette dernière, sa conformation, et la barrière d'énergie tunnel, influent sensiblement sur la conductivité. La deuxième catégorie concerne la jonction Métal-Molécule, comprenant des facteurs tels que la nature du métal d'électrode, la température et l'effet d'épinglage.

5.1 Effet de la longueur de la molécule

L'échelle de résistance (ou conductance) d'un fil, en fonction de sa longueur, est une propriété fondamentale. La dépendance, en longueur, de la résistance, est une conséquence directe du mécanisme de transport de charge.

Au niveau macroscopique, la résistance d'un fil métallique augmente linéairement avec sa longueur, en raison de la nature diffusive du transport dans le métal. Cependant, les propriétés de conduction à cette échelle ne sont pas nécessairement les

mêmes, de celle des molécules, à des échelles de longueur nanométriques, comme cela a été souligné théoriquement [57] et observé expérimentalement [58–61].

Pour les molécules courtes (<3 nm), connectées à des contacts métalliques, il est communément admis que la résistance évolue de façon exponentielle avec la longueur selon l'équation (1) :

$$R = R_0 \exp(\beta d) \dots\dots\dots \text{Eq (1)}$$

Où R est la résistance de la jonction, R_0 est la résistance effective de contact, d est la longueur moléculaire et β est le préfacteur exponentiel dépendant de la nature de la liaison dans le squelette moléculaire.

La dépendance exponentielle de la résistance à la longueur, exprimée dans l'équation (1) résulte directement du tunneling direct (non résonnant), un mécanisme de transport, dans les jonctions métal-molécule-métal, basé sur des molécules courtes. Pour des molécules plus longues, connectées aux électrodes métalliques, une mise à échelle de l'évolution de la résistance avec la longueur, peut être anticipée, par comparaison aux études fondamentales du transfert d'électrons en solution. La théorie et les expériences, sur les systèmes d'accepteurs et de donneurs solubles (D-B-A) [18, 57–60] indiquent que pour les ponts moléculaires longs, le mécanisme de transport de charge préférentiel est le mécanisme par sauts, comme en témoigne le changement dans la dépendance à la longueur, de la constante de vitesse de transfert d'électrons. Pour les ponts courts, la dépendance de la résistance à la longueur est donc exponentielle, correspondant au régime de l'effet tunnel, et pour les ponts longs, la dépendance est linéaire, comme prévu pour le transport par sauts. Dans les expériences rapportées par Wasielewski et ses collègues [58], la transition se produit lorsque la longueur du pont conjugué est supérieure à ~ 2,5 nm. Une plus faible dépendance à la longueur, associée à un régime par sauts, facilite le transport de charge sur des distances plus grandes, et constitue un régime qui pourrait être considéré comme préféré pour les fils moléculaires. Ceci-dit, il a été prouvé que le transport de charges, par effet tunnel, à travers des liaisons peptidiques saturées comme exemple, est nettement amélioré, sur des distances relativement grandes, dans les protéines redox [18, 62, 63].

5.2 Effet de la barrière énergétique de l'effet tunnel(ϕ)

La barrière de l'effet tunnel (ϕ) est définie comme la différence d'énergie ($E_{\text{HOMO}}-E_{\text{F}}$ ou $E_{\text{F}}-E_{\text{LUMO}}$), entre le niveau de Fermi des électrodes (E_{F}), et les plus proches orbitales frontières E_{HOMO} . Il est important à noter qu'une augmentation de la barrière d'énergie de l'effet tunnel (ϕ) diminue, de manière efficace, la conductance mesurée.

L'alignement des niveaux HOMO-LUMO, avec le niveau de Fermi de l'électrode, est également identifié comme un paramètre clé, lié à la hauteur de la barrière de l'effet tunnel [64] (figure 18).

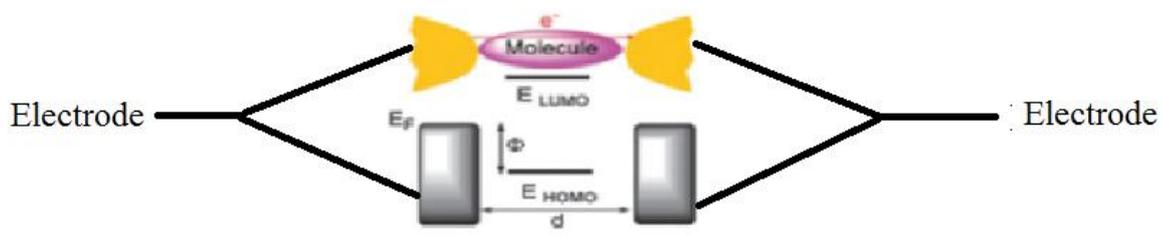


Figure 18 : L'alignement des niveaux HOMO-LUMO avec le niveau de Fermi de l'électrode.

5.3 Effet de la nature d'électrode

Ont utilisé comme électrode, l'or a toujours été un élément de choix, en raison de sa nature de métal noble. Cependant plusieurs essais et expériences ont été aussi réalisés, en utilisant d'autres matériaux comme électrodes, et dans lesquels, les groupes d'ancrage sont similaires, mais aussi avec les mêmes fils moléculaires.

Zhou et al.[65] ont utilisé un microscope à effet tunnel, à contact électrochimique et à jonction brisée (ECSTM-BJ), pour créer des amas d'or et de cuivre [66], avec différentes molécules bipyridyl, puis ont comparé la conductance des électrodes de ces deux éléments. Les électrodes de cuivre ont donné une conductance moins importante. L'efficacité de couplage électronique, étant différente pour l'or par rapport au cuivre, a été rapportée comme cause de cet effet [65].

Dans une autre étude, Danilov et al.[67] ont comparé des conceptions à base d'or et de plomb, comme matériaux pour les électrodes, et ont constaté, qu'en régime à faible

polarisation, les électrodes en plomb avait exhibé des énergies de charge moléculaire, similaires aux électrodes en Or, mais à des tensions de la base à l'état ouvert, différentes. Pour citer comme exemple : la tension à base de -2,6 V sur le plomb, sépare le même état ouvert que celle de +0,8 V sur l'électrode en Or [68]. Cet effet a été attribué aux différences dans les niveaux de Fermi de l'Or et du Plomb. Par ailleurs, les effets des différents matériaux, y compris l'Or et le Rubidium, ainsi que les nanotubes de carbone, sur le transport électronique, dans les conceptions moléculaires, ont été étudiés théoriquement, par Kim et al [69]. On peut prendre comme conclusion que ce sont les différents niveaux de Fermi (E_F), assujettis aux différents matériaux d'électrode (par exemple, Au (-5,31 eV), Pt (-5,93 eV), Pd (-5,60 eV), Ag (-4,79 eV), Cu (-4,94 eV), Ni (-5,35 eV)), qui font que la nature de l'électrode affecte la conductivité mesurée [70].

5.4 Effet de la conformation moléculaire

Pour le transport de charge, à travers des molécules liées, l'impacte la conformation de la molécule (qui peut se refléter dans son gap HOMO-LUMO directement lié l'alternance de liaison) peut être aussi important que celui de la nature du contact électrode-molécule.

Chen et Reed [71] ont observé une forte diminution de la conductance (deux ordres de grandeur), autour d'une température de 25K, pour un système aromatique [72].

Kushmerick et al [73] ont observé une différence dans le transport de charge, d'un demi-ordre de grandeur, entre l'OPE et l'OPV, qui sont deux types de molécules conjuguées, ayant, à peu près, la même longueur. Cependant, dans l'OPE, les cycles phénylène ont une liberté rotationnelle, à température ambiante, alors que dans l'OPV, les deux groupes butyle empêchent la configuration perpendiculaire [74].

La conductance de l'OPE est réduite lorsque les anneaux sont perpendiculaires les uns par rapport aux autres, alors qu'une coplanarité de la molécule améliore le transport de charge. Cette différence peut être attribuée au rôle que joue la facilité de rotation, sur les liaisons sigma, dans le cas de l'OPE [72].

5.5 Effet du groupe d'ancrage

Responsables du contact direct, entre le métal et le fil moléculaire, les groupes d'ancrage doivent être pris en compte dans la stabilité mécanique mais aussi dans la transparence électronique (couplage faible ou fort). Dans ce contexte, l'exemple le plus exploré est celui des thiols sur des surfaces d'Or. Mais en plus des thiol (-SH) [75], certains groupes fonctionnels, ont aussi une bonne affinité pour l'Or, à savoir le carbodithioate (-CS₂) [76], le sélénium (-SeH), [77] les amines (-NH₂), [78, 79] les cyanures (-CN), [78, 79] la pyridine, [78, 79] et les acides carboxyliques (-COOH), [75] (figure 19). Les thiols furent les premiers groupes d'ancrage explorés dans les expériences de transport de charges, et restent toujours les groupes les plus utilisés. Les thiols se lient fortement à l'Or (ainsi qu'à l'argent et le cuivre), et le lien produit est encore plus fort que celui de l'Or-Or [63].

Le préfacteur de la fonction de décroissance exponentielle, qui reflète la résistance de contact (Eq(1) page 30), est fortement lié aux groupes d'ancrage. De la même manière mais de façon plus faible, la constante de décroissance dépend aussi du groupe d'ancrage. Ces phénomènes sont attribués aux différents couplages électroniques, entre les molécules et les électrodes, et aux alignements des niveaux d'énergie moléculaire, introduite par les différents groupes d'ancrage, par rapport au niveau d'énergie de Fermi des électrodes. Pour les groupes diamine et acide dicarboxylique, les valeurs de conductance ont sensibilité au pH. Ceci est dû à la protonation et à la déprotonation des groupes d'ancrage [75]. Des études comparatives, entre les différents groupe d'ancrage, ont démontré que le remplacement du thiol (-SH), par des carbodithioates, donne lieu à une augmentation de la conductance [80], mais aussi que, la conductance à l'équilibre, diminue avec l'accroissement du nombre atomique du groupe d'ancrage [77].

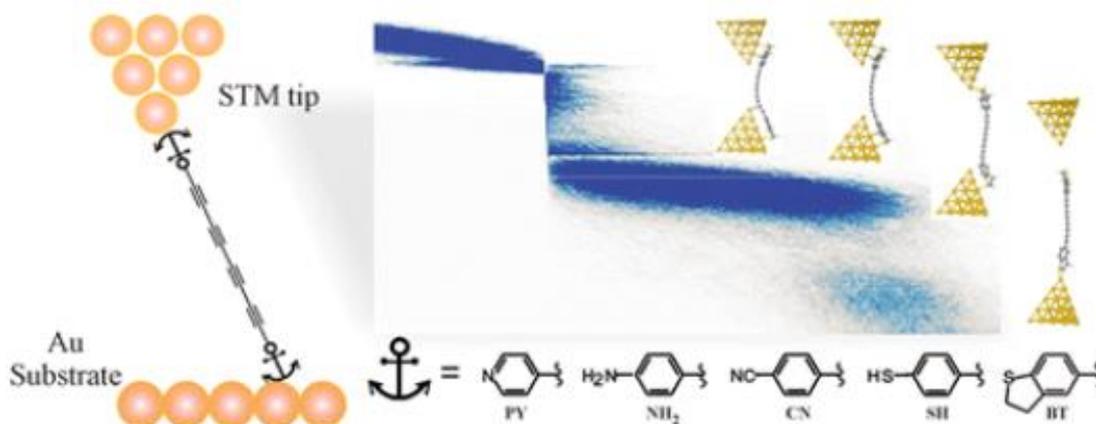


Figure 19 : Les groupes d'ancrage typiques pour l'électronique avec une seule molécule.

5.6 Effet d'épinglage

La structure d'une molécule et son groupe d'ancrage, peuvent affecter la propriété clé de la jonction moléculaire. Le gap, dans la jonction, correspond à la différence d'énergie, cumulée entre le niveau de Fermi de l'électrode, et les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) (figure 20). Cette propriété est largement affectée par l'interaction entre la molécule et les électrodes, conduisant à une renormalisation de l'intervalle induite par l'électrode [81]. Les effets électroniques inductifs modulent les niveaux d'énergie, du système résultant, en comprimant la barrière de l'effet tunnel, cet effet est appelé effet d'épinglage. L'écart énergétique peut facilement être renormalisé, en faisant varier les forces du donneur ou de l'accepteur d'électrons, par des substitutions internes [81]. Dans le contexte de la jonction moléculaire, l'effet d'épinglage du niveau de Fermi, limite largement cet écart d'énergie mais cette limitation peut être surmontée. L'écart d'énergie, dans la jonction, peut également être renormalisé, par réglage de l'interaction et de l'alignement du niveau de Fermi, à chaque interface métal / molécule (substitutions externes) [81, 82].

Il a été démontré que le principe d'égalisation, du potentiel chimique, permet de rationaliser l'existence ou pas, d'un épinglage du niveau de Fermi [82, 83].

Il est, en outre, démontré que le niveau d'épinglage est fortement lié au degré de polarisation orbitale, lorsqu'une tension est appliquée, entre les deux électrodes [82, 83].

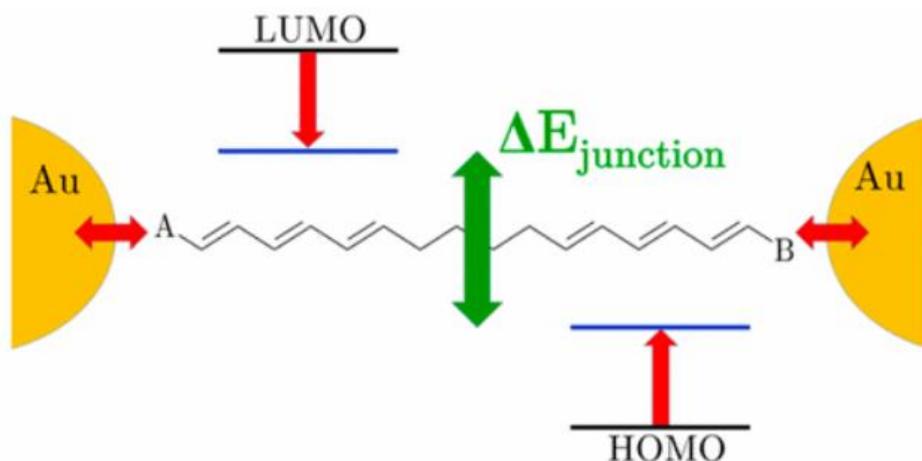


Figure 20 : Compression de l'espace HOMO-LUMO de la molécule dès qu'elle est placée entre les électrodes.

6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tenté d'exprimer le concept de fils moléculaires, déterminé, les différents types et les propriétés, de ces derniers, abordé les différents mécanismes de passage des électrons, au sein de la jonction moléculaire, ainsi que les différents types de mesures de conductivité et les facteurs influant cette dernière. Cette étude nous a conduits à une bonne compréhension du transport de charge, nous menant à une meilleure démonstration des fonctionnalités électroniques. L'étude présentée dans ce chapitre constitue donc la base théorique sur laquelle reposent les travaux de synthèse et de caractérisation présentés plus loin.

Chapitre II : Résultats et Discussion

1 L'Objectif du travail

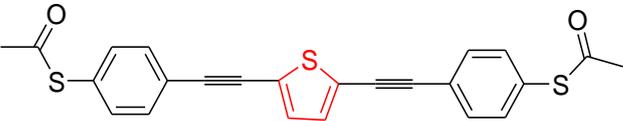
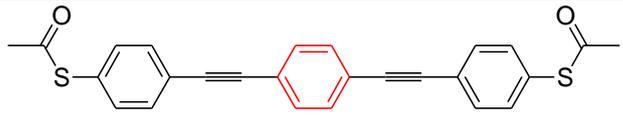
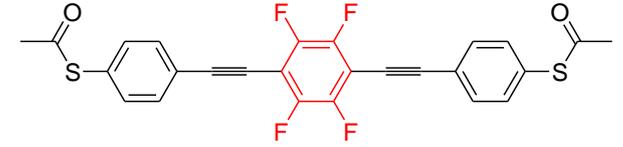
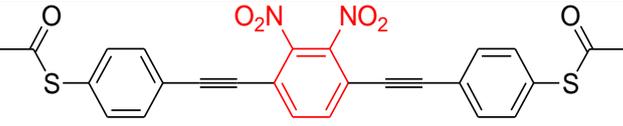
Une profonde compréhension de l'alignement des orbitales moléculaires ainsi que l'efficacité de la transmission correspondante, par rapport au niveau de Fermi des électrodes, est un défi majeur, dans le domaine de l'électronique moléculaire. Ce travail tente donc, à viser la rationalisation de l'effet d'épinglage, dans plusieurs molécules OPE, par la synthèse de plusieurs types de ces dernières, avec des niveaux HOMO différents ; puis l'étude de leur conductivité, usant de deux techniques complémentaires, à savoir la CP-AFM et la MCBJ. Enfin une prédiction complète, ainsi qu'une rationalisation des conductivités observées, des jonctions moléculaires, par des calculs théoriques. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'estimation des changements effectifs, dans les mesures de conductivité, assujettis à la modification de la barrière énergétique (ϕ), due à la variation des substituants, au niveau des molécules OPE, gardant la même longueur (d) et les mêmes groupes d'ancrage. Nous avons choisi ces OPE pour leur capacité à former une structure hautement organisée, par simple auto-assemblage ; une qualité qui a attiré beaucoup d'attention, dans le domaine de l'électronique moléculaire [84]. De plus, l'attrait des OPE réside aussi dans leurs structures rigides, avec les conjugaisons- π prolongées à travers le squelette, assurant une conductivité élevée ; mais encore, les propriétés électriques, telles que la résistance différentielle négative, ou la commutation moléculaire, qui peuvent être systématiquement ajustée par conception chimique. En effet, le choix accommodé des fonctions chimiques appropriées, permettant des possibilités infinies de développements, constitue un facteur particulièrement important, dans la préparation de dispositifs moléculaires avec performances efficaces.

Le but des travaux, détaillés plus bas, est la préparation de quatre fils moléculaires ciblés, conjugués et de type OPE, en introduisant des fonctions NO_2 , fluoro et thiophène, afin de varier de, manière significative, les niveaux HOMO-LUMO. Ce ciblage est le résultat d'un calcul préliminaire, effectué par des collaborateurs : Dr Karine Costuas de Rennes et le Dr Jérôme Cornil de l'université de Mons, Belgique. Ces derniers ont effectué des calculs sur les valeurs théoriques du décalage de Fermi-

HOMO (ϵ_0), pour tous les fils moléculaires, soit OPE, OPS, OPN et OPF. Des résultats sont présentés sur la (Figure 21) et le tableau 2.

Les résultats ont présenté différentes valeurs théoriques, de décalage Fermi-HOMO (ϵ_0), pour les différents types de fils moléculaires, avec l'ordre ϵ_0 (OPN) < ϵ_0 (OPF) < ϵ_0 (OPE) < ϵ_0 (OPS), sans prendre en considération les effets d'ancrage. Ceci-dit, la présence d'effets d'épinglage, donnerait lieu à des valeurs ϵ_0 similaires, pour tous les types de fils.

Tableau 2 . Les valeurs de décalage Fermi-HOMO (ϵ_0) calculées

Nom	Molécule	ϵ_0 (ev)
OPS		-0.353
OPE		-0.444
OPF		-0.715
OPN		-0.885

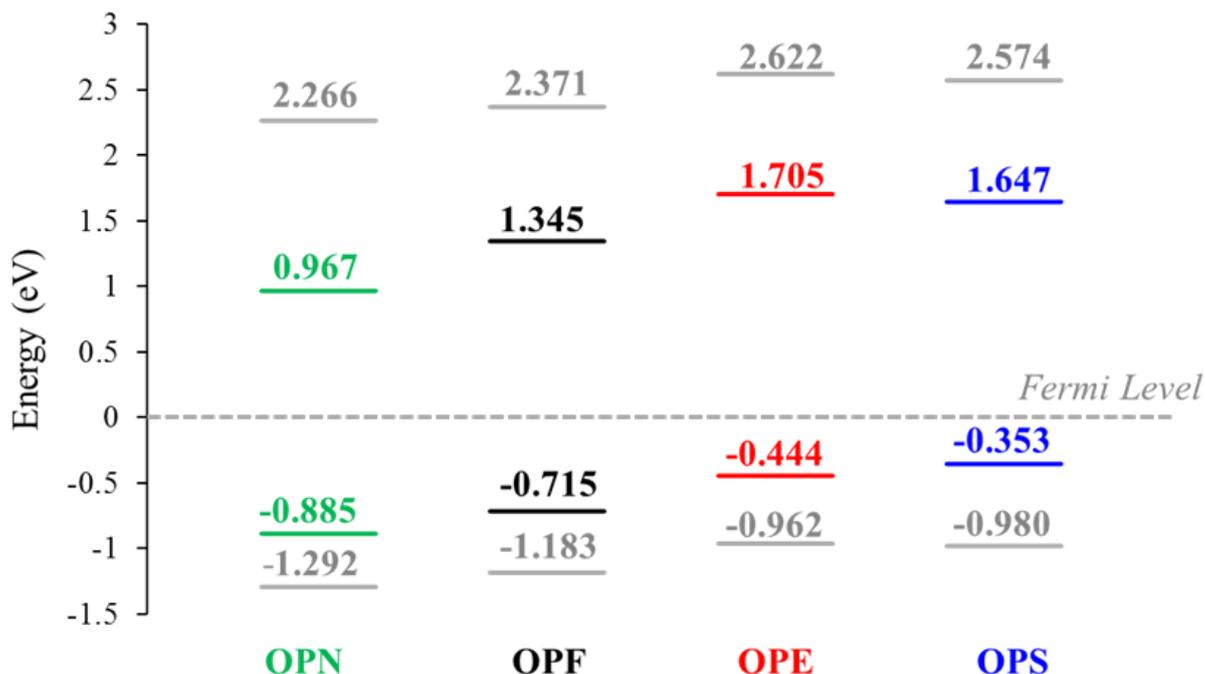


Figure 21 : Diagramme des énergies des orbitales moléculaires de frontière, pour des molécules isolées, calculées au DFT // GGA / PBE niveau de la théorie. OPN: vert, OPF: noir, OPE: rouge et OPS: bleu. Les valeurs affichées en gris, correspondent aux énergies des niveaux HOMO - 1 et LUMO + 1.

Les calculs ont affirmé que le transport de charge est régi principalement par la HOMO, avec un soupçon de contribution de l'HOMO-1. Mais aussi, que les énergies de l'HOMO-1 se placent en dessous des énergies de l'HOMO de chacun des quatre fils moléculaires, à environ 0,4 eV [85]. (Figure 21).

Dans ce travail, une synthèse de deux molécules originales, pauvres en électrons, a été réalisée, par introduction, non triviale, de groupes NO₂ ou d'atomes fluor, attracteurs d'électrons, sur des molécules OPE. Ces molécules comportent, à leurs extrémités, des groupes d'ancrage, protégés à savoir les thiolates. En effet, l'ancrage aux surfaces métalliques Au-S, est beaucoup plus facile à réaliser qu'aux surfaces métalliques C-Au. D'un autre côté, le soufre aidera à fixer les fils moléculaires sur les électrodes d'Or, lors des mesures de conductivité en raison de sa grande réactivité. Comme avec l'oxygène présent dans l'air ambiant, le soufre présent dans les fonctions thioacétate (les thiols non protégés peuvent former des disulfures, en présence d'une petite quantité d'oxygène), est protégé par l'acétyle. Cette approche fournit d'excellents

précurseurs pour la production in situ des thiols, d'une instabilité oxydative, capable de former des SAMs.

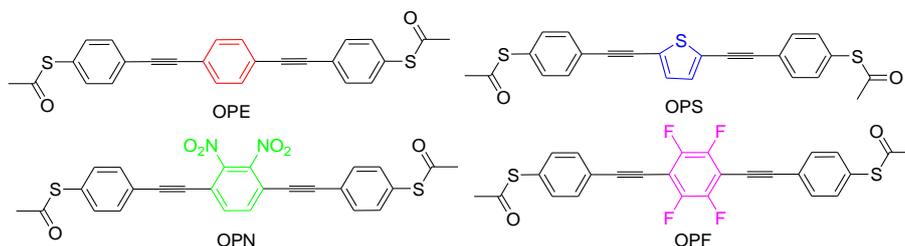


Figure 22 : Les quatre molécules cible OPN et OPF (molécules originales).

Ce ci dit, l'effet d'épinglage pourrait être étudié sur ce type de molécules pour déterminer les différents facteurs régissant ce dernier.

2 Synthèse des fils moléculaires

2.1 Synthèse de fil moléculaire de type OPS

Pour concevoir le fil moléculaire cible, deux approches différentes, de synthèse, sont possibles. La première méthode, évoquée dans la littérature [86], consiste à effectuer d'abord, la réaction de Sonogashira, sur le diiodothiophène, puis une déprotection, et enfin à fixer les aromatiques, portant une fonction thioacétate, grâce à un dernier couplage (figure 23).

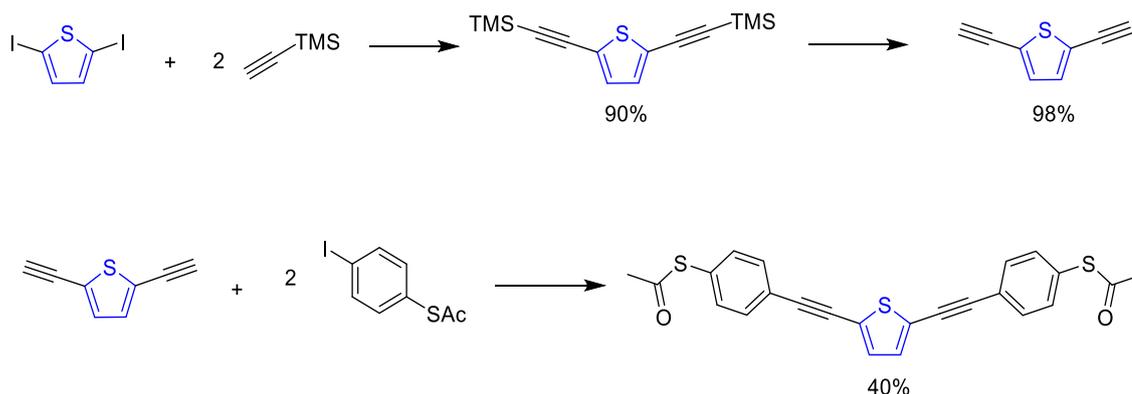


Figure 23 : Schéma présentant les différentes étapes de la première méthode de synthèse, du fil moléculaire OPS.

La deuxième voie de synthèse, représentée sur la (figure 24), est celle empruntée dans ce travail. Le rendement obtenu, en particulier pour le dernier couplage, est nettement meilleur que celui de la première méthode de synthèse.

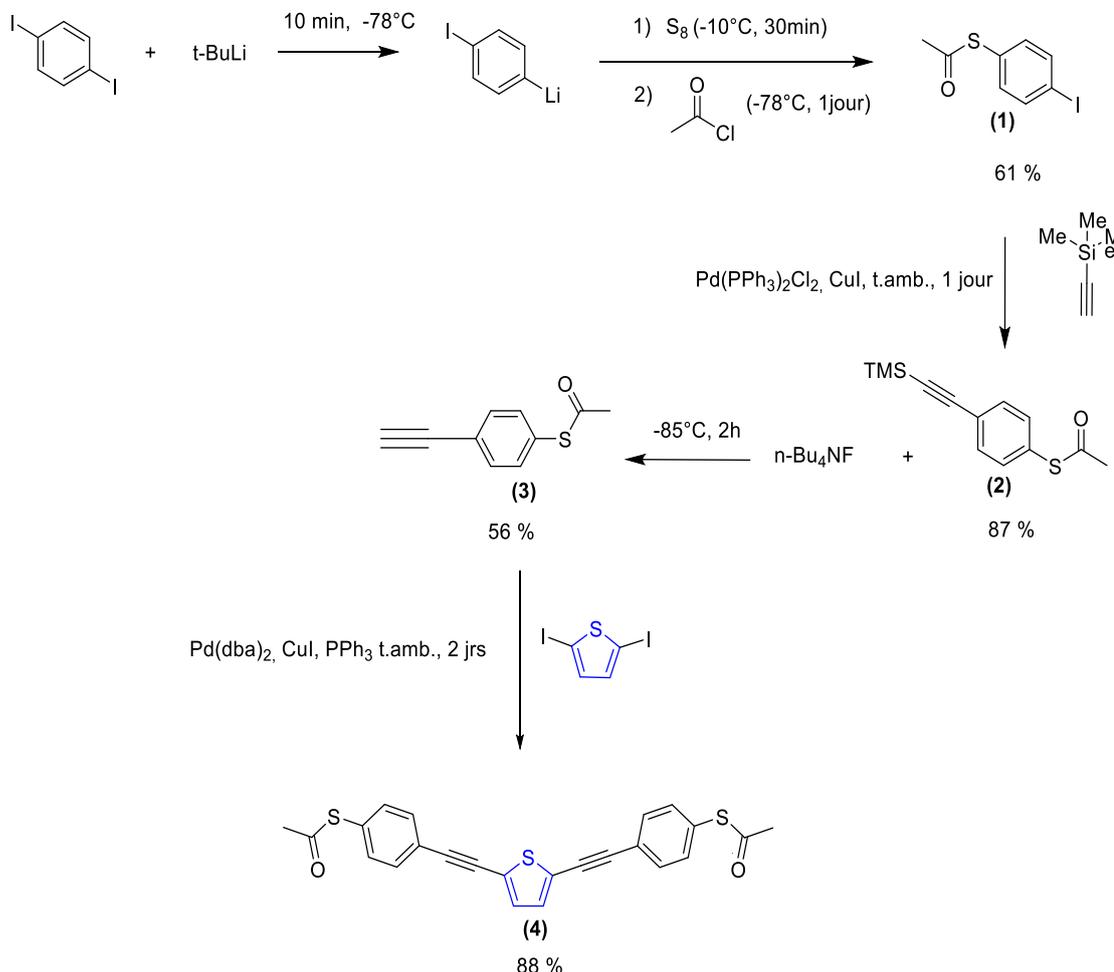


Figure 24 : Deuxième méthode de synthèse du fil moléculaire OPS.

Le composé diiodé (1,4-diiodobenzène) est, dans un premier temps, mélangé au $t\text{BuLi}$ (1.8 équivalents), afin de réaliser un échange iode-lithium, puis, et par ajout de soufre et de chlorure d'acyle, le composé (1) est obtenu.

Pour ladite réaction, il est important d'opérer à très basse température (utilisation d'un bain azote/éthanol afin d'ajuster la température à -78°C) et sous atmosphère d'argon, par le moyen d'une rampe à vide. En effet, exposé à l'air ambiant, le $t\text{BuLi}$ est facilement inflammable et le lithien formé est peu stable. Cette réaction offre une très bonne sélectivité. Un composé comportant deux groupements thioester (le lithium aurait substitué les deux iodures) peut résulter, mais minoritairement, de cette réaction (<

1 % de la masse totale). La réaction offre un produit pur, avec un rendement de 61 %, en cohérence avec celui de 62 %, cité dans la littérature [85]. Le spectre RMN¹H du produit de réaction (annexe1), présente un pic singulet à 2.42 ppm, caractéristique du groupe méthyle, ainsi que des doublets à 7.14 et 7.75 ppm, caractéristiques du cycle aromatique.

Le thioester résultant (**1**) est mis en couplage Sonogashira, avec de l'alcyne, pour former le composé (**2**). Ce dernier est obtenu avec un rendement de 87%, et le spectre RMN ¹H assujetti (Annexe 2), présente les mêmes caractéristiques que celui du composé (**1**), avec un pic singulet à 2.43 ppm, caractéristique du groupe méthyle ainsi que des doublets à 7.34 et 7.48 ppm caractéristiques du cycle aromatique, avec une constante de couplage de $J = 8$ Hz. Un pic singulet à 0.25 ppm, intégrant 9 protons, caractéristique des trois méthyles sur le silicium, a été observé.

La déprotection de l'alcyne s'effectue en présence du n-Bu₄NF, donnant lieu au composé (**3**) avec un rendement de 56 %. Le spectre RMN¹H de ce dernier (annexe 3), présente un singulet à 3.14 ppm, intégrant 1 proton, caractéristique d'un alcyne. Aucun pic à 0.25 ppm des 9 protons du TMS, n'a été constaté. Deux équivalents de l'alcyne (**3**) obtenu, sont mis en présence de 1,4-diiodothiophène, et selon un double couplage de Sonogashira, l'alcyne se fixe à chaque côté du thiophène, substituant les iodes. Le fil moléculaire OPS (**4**) est obtenu avec un rendement de 88 %. Le spectre RMN ¹H présente un pic singulet à 7.18 ppm, intégrant 2 protons, caractéristique des deux protons sur le thiophène. D'autre part, des doublets à 7.54 et 7.40 ppm, caractéristiques des deux cycles aromatiques externes, et un pic singulet à 2.43 ppm avec 3 protons, caractéristique du groupe méthyle, ont été enregistrés.

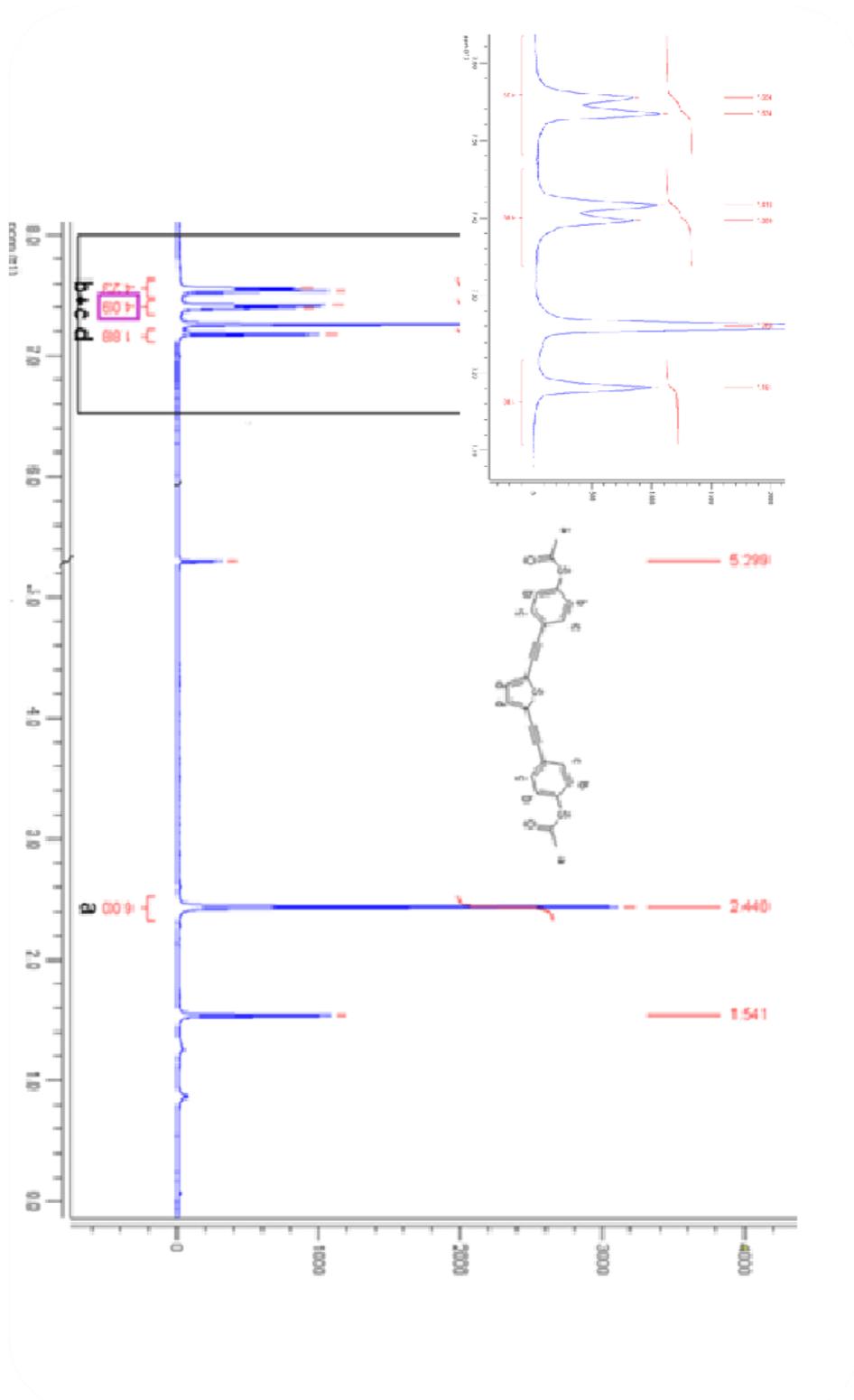


Figure 25 : Spectre RMN^1H du fil moléculaire OPS dans CDCl_3

2.2 Synthèse de fil moléculaire de type OPE

L'élaboration du fil moléculaire OPE s'effectue en trois étapes, schématisés sur la (figure 27), selon le procédé de [87]. En premier lieu, le composé **(5)** est préparé, par couplage Sonogashira, du 1,4-dibromobenzène avec le triméthylsilylacétylène. Ce dernier est obtenu avec un rendement réactionnel de 96 %. Le spectre de la RMN ^1H (annexe 4) présente un singulet à 7.38 ppm, du proton sur l'anneau aromatique ; un singulet à 0.24 ppm, intégrant 18 protons, assujetti au groupe TMS. La déprotection du composé **(5)**, utilisant du carbonate de potassium, conduit au composé **(6)** avec un rendement réactionnel de 92 %.

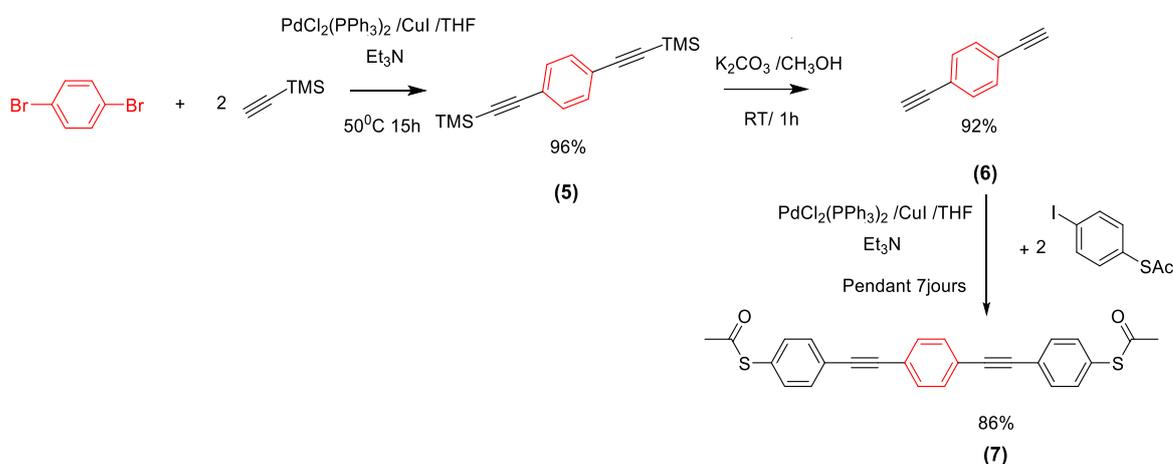


Figure 26 : Synthèse du fil moléculaire OPE.

Les groupes alcyne, de ce composé, sont caractérisés par un singulet à 3,09 ppm, enregistré sur le spectre RMN ^1H (annexe 5). Le composé OPE est finalement obtenu par couplage Sonogashira du composé **(6)** avec le 1-iodo-4-thioacétylbenzène **(1)**, (préparé antérieurement à partir du 1,4-diiodobenzène (figure 24)), comme décrit dans la littérature [88]. Le rendement réactionnel est de 86 %.

Il est à noter que la moitié des iodures d'aryle n'ont pas réagi, en raison de la faible réactivité du thioacétylbenzène **(1)**. Il est connu que, dans la réaction de couplage Sonogashira, un groupe donneur d'électrons, tel qu'un groupe thioacétyle rend la réaction d'addition oxydative moins efficace au niveau de la dernière étape, à cause de

l'épuisement de la quantité de l'alcyne (**6**) (homocouplage catalysé, avec de l'iodure de cuivre).

Pour le composé OPE, le spectre RMN¹H (annexe 6), présente un singulet à 7.44 ppm, intégrant 4 protons, correspondant aux quatre protons aromatiques centraux ; un singulet à 2.37 ppm, intégrant 6 protons, attribué aux groupements méthyles. Deux doublets, sont également observés, à 7.47 ppm et 7.34 ppm, en raison de deux types de protons, aromatiques externes.

2.3 Synthèse de fil moléculaire de type OPN

(Élaborée par Pramila SALVANATHAN)

Selon la procédure, décrite dans la littérature [87, 88], le composé (**8**) est préparé, par réaction de couplage Sonogashira, du 1, 4- dibromo 2,3-dinitrobenzène avec le triméthylsilylacétylène, en présence du diisopropyléthylamine. Cet adjuvant est utilisé afin d'éviter la réduction du groupement NO₂. Dans ces conditions, et après une séparation sur colonne Chromatographique, le produit (**8**) se présente sous forme d'un solide blanc, obtenu avec un rendement réactionnel de 73 %. Sur l'enregistrement du spectre RMN ¹H, le signal caractéristique du groupe TMS est un singulet à 0.25 ppm (annexe 7) avec une intégration correspondant à 18 protons. Par la suite, les groupes TMS du composé (**8**), ont été éliminés, en utilisant le fluorure de potassium, le tout, dans un mélange de méthanol / dichlorométhane, pour obtenir le 1,4-diéthynyl-2,3-dinitrobenzène (**9**) avec un rendement réactionnel de 97 %. Sur le Spectre RMN ¹H enregistré (annexe 8), le signal, propre au groupe TMS, est remplacé par un singulet à 3,61 ppm, intégrant 2 protons, correspondant à l'alcyne. Le composé (**9**) est encore mis en réaction, avec le 1-iodo-4-thioacétylbenzène (**1**), par couplage Sonogashira, utilisant une forte charge de catalyseur Pd(PPh₃)₄ (50 %). Une telle quantité est nécessaire, pour accélérer la réaction d'addition oxydative, mais encore, favoriser la réaction de couplage par rapport aux autres réactions de dégradation, se produisant avec le composé (**9**). La réaction prend une durée de 4 heures pour la disparition complète de l'alcyne (**9**). Sur le spectre RMN ¹H enregistré, du mélange brut, une quantité importante du produit de départ (**1**), qui n'a pas réagi, ainsi que d'autres produits de dégradation, non identifiés, ont été observés. Après séparation sur colonne chromatographique, le fil moléculaire cible OPN, a été obtenu avec un faible

rendement réactionnel (18 %). Les différentes étapes de cette synthèse sont schématisées sur la (figure 27) et les données spectroscopiques du fil, sont décrites plus loin.

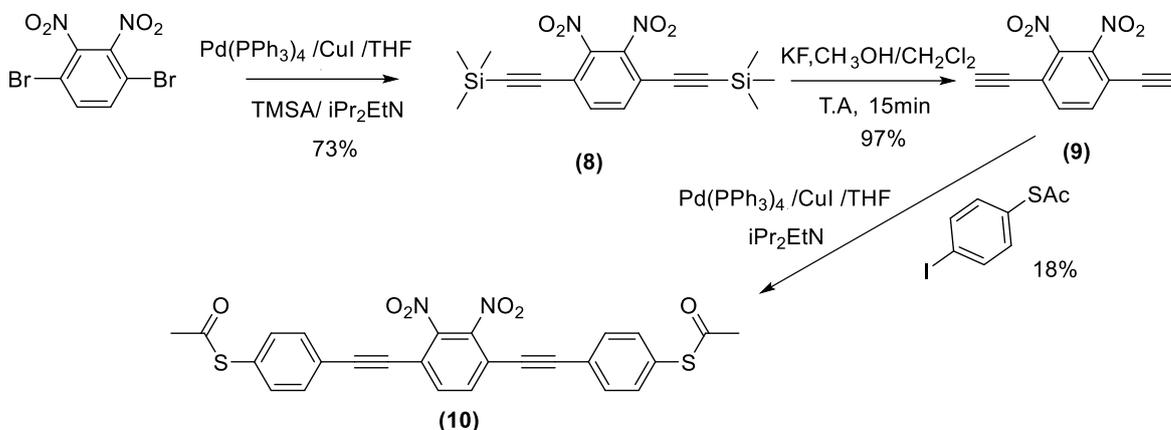


Figure 27 : Synthèse du fil moléculaire OPN.

2.4 Synthèse de fil moléculaire de type OPF

Le fil moléculaire OPF est synthétisé par deux méthodes distinctes. La première méthode consiste à effectuer un couplage Sonogashira de l'alcyne (3), préparé antérieurement, avec le produit commercial 1,4-diiodotetrafluorobenzène, comme schématisé sur la (figure 28). Le fil moléculaire est obtenu avec un rendement réactionnel de 27 %.

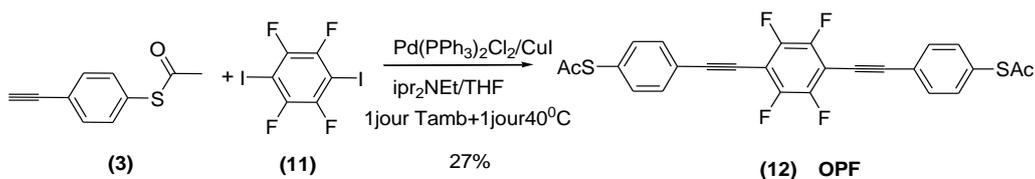


Figure 28: Première voie de synthèse de fil moléculaire OPF.

La deuxième méthode de préparation s'effectue en trois étapes schématisées sur la (figure 29). La première étape consiste en l'élaboration de l'alcyne (13) par couplage Sonogashira du 1,4-diiodotetrafluorobenzène avec le TMSA. Le produit de réaction est caractérisé par un singulet à 0.22 ppm, intégrant 18 protons, sur l'enregistrement

du spectre RMN ^1H (annexe 9). De plus, le spectre RMN ^{19}F du produit (annexe10) présente un pic à -137 ppm, au lieu de -118 ppm du 1,4-diiodotetrafluorobenzène, composé de départ. En second lieu, l'alcyne (**13**) est déprotégé, à basse température (-85 $^{\circ}$ C) et sous agitation d'une durée de 2 heures, par ajout de deux équivalents du $n\text{Bu}_4\text{NF}$, afin d'aboutir à l'alcyne vrais (**14**). L'enregistrement du spectre RMN ^1H (annexe11) présente un singulet à 3.7 ppm intégrant 2 protons et celui du le RMN ^{19}F (annexe12) expose un singulet à -130.7 ppm.

La dernière étape de préparation de l'OPF se résume à un couplage sonogashira du composé (**14**) avec le composé (**1**). On a utilisé les mêmes catalyseurs à savoir : le $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , la triéthylamine et le THF. La réaction se produit sous agitation constante pendant la durée de trois jours, en ajoutant progressivement l'alcyne aux deux équivalents de 4-iodothioacétylbenzène (pour éviter la formation du produit d'homocouplage). La structure du fil moléculaire OPF est confirmée avec des analyses spectrales présentées plus loin.

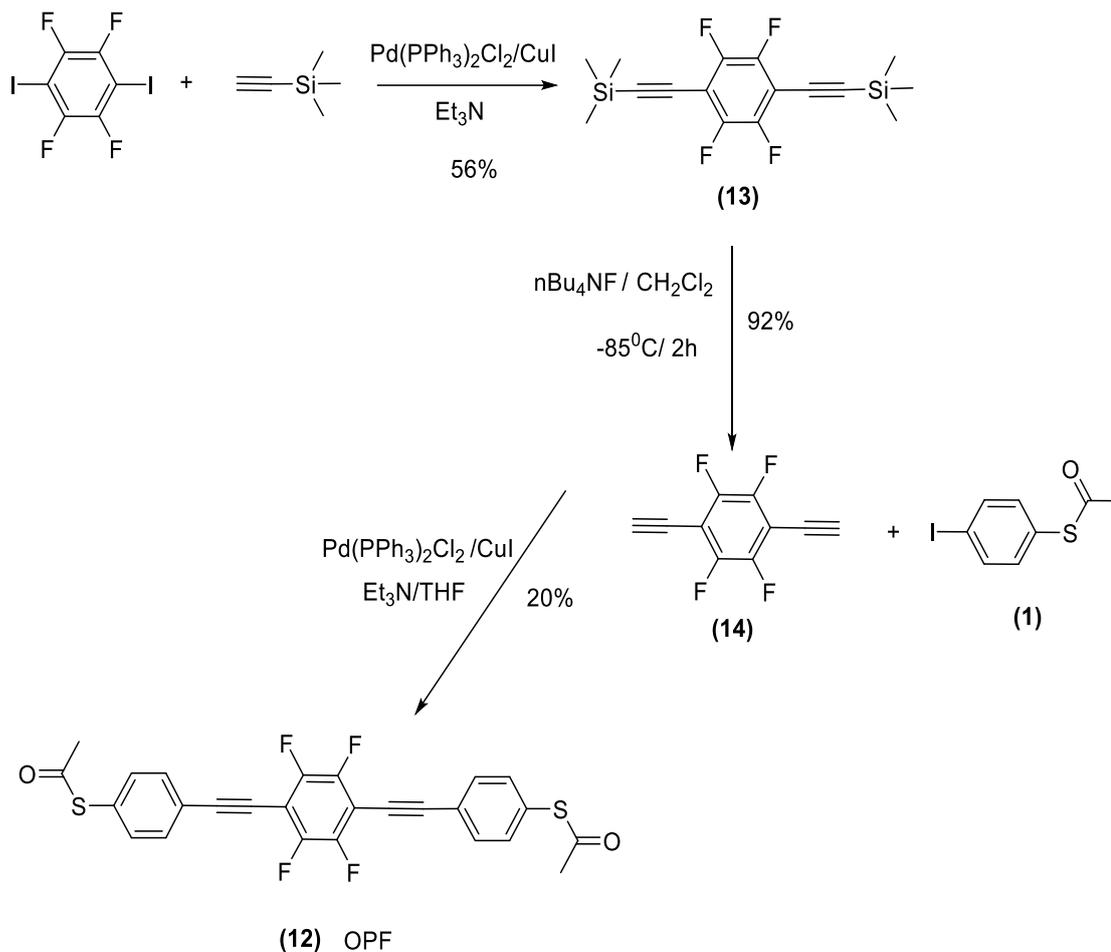


Figure 29: Deuxième voie de synthèse du fil moléculaire OPF.

3 Caractérisation des fils moléculaires

3.1 Fil moléculaire OPN

L'enregistrement du spectre RMN ^1H du fil moléculaire OPN présente un singulet à 7.77 ppm, intégrant 2 protons, correspondant aux deux atomes d'hydrogène aromatiques centraux ; un singulet à 2.45 ppm apparenté au groupement méthyle ; deux doublets enregistrés à 7.57 ppm ($J = 8.12 \text{ Hz}$) et 7.46 ppm ($J = 8.16 \text{ Hz}$), assujettis aux deux types de protons aromatiques externes (figure 30).

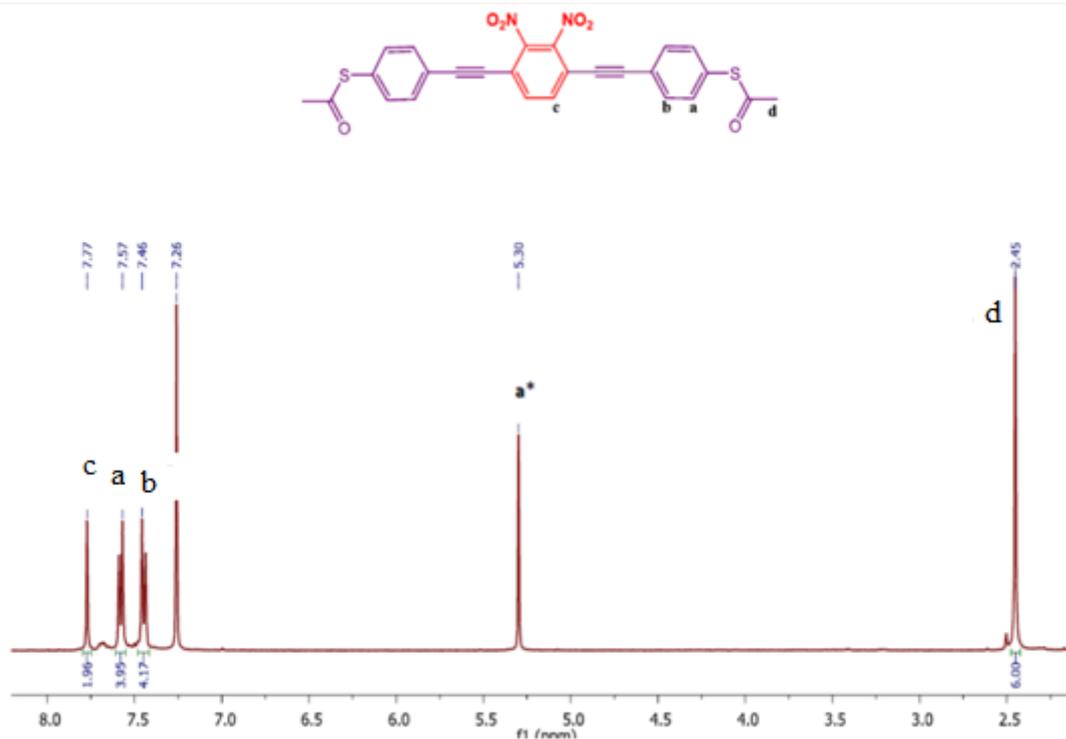


Figure 30 : Enregistrement du spectre RMN ^1H du fil moléculaire OPN dans CDCl_3 .

Tableau 3: Données spectrales de l'enregistrement RMN ^{13}C (400 MHz) du fil moléculaire OPN.

δ (ppm)	Signal	J (Hz)	Carbone
192.8	s	-	C=O
135.0	s	-	CH, C_6H_2
134.3	s	-	o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCOCH}_3$
132.6	s	-	m- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCOCH}_3$
130.6	s	-	C-S
121.9	s	-	C_q , C_6H_2
118.3	s	-	$\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$
99.69	s	-	$\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$
82.83	s	-	$\text{C}\equiv\text{C}$
30.4	s	-	CH_3

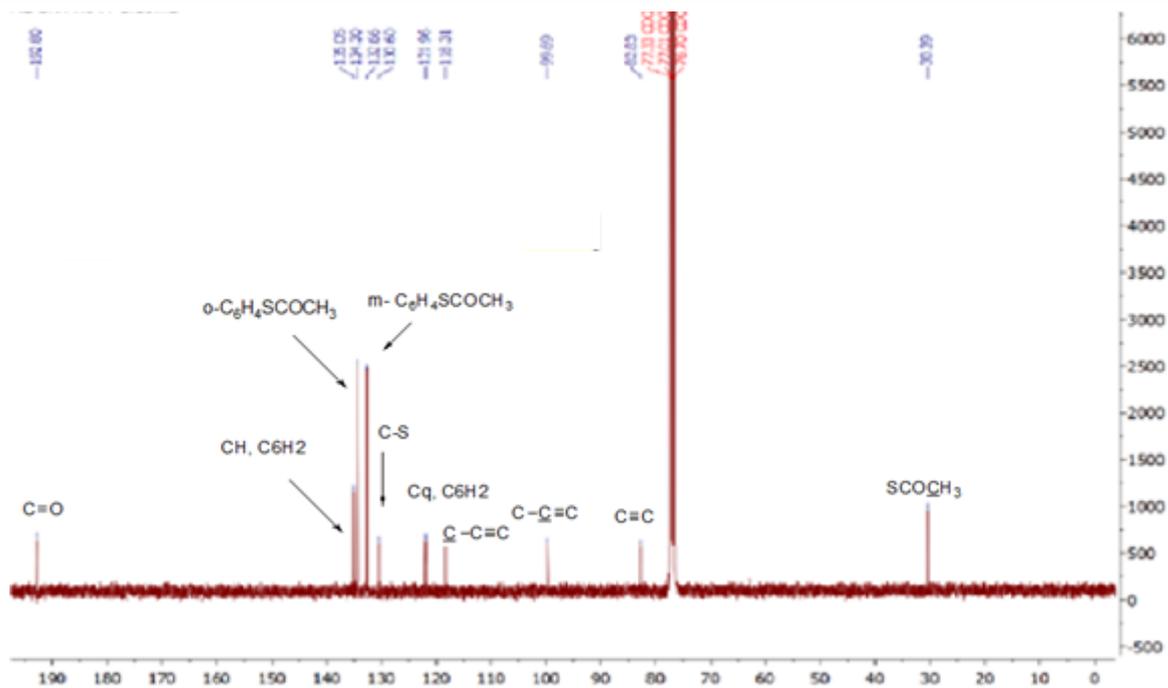


Figure 31: Enregistrement du spectre RMN ^{13}C du fil moléculaire OPN dans CDCl_3 .

3.2 Fil moléculaire OPF

L'enregistrement du spectre RMN ^1H du fil moléculaire OPF, présente un singulet à 2.44 ppm, intégrant 6 protons, attribuable aux deux groupements méthyle de la fonction thioacétate ; deux doublet à 7.56 ppm et 7.40 ppm, avec une constante de couplage $J = 8$ Hz intégrant 4 protons pour chaque doublet, attribuables aux protons du système a/b, des deux cycles aromatiques externe (figure32).

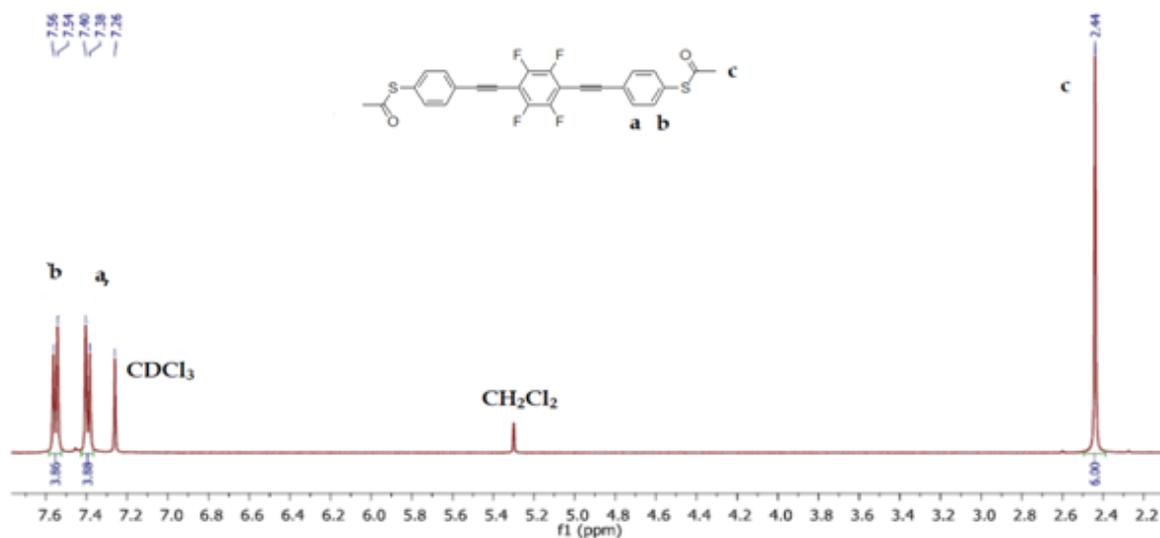


Figure 32: Spectre RMN ^1H (400MHz) du fil moléculaire OPF dans CDCl_3 .

Sur l'enregistrement du spectre RMN ^{19}F , de la molécule OPF, un seul pic est appa-
 rant à -136.7 ppm, correspondant aux 4 atomes du fluor (figure 33).

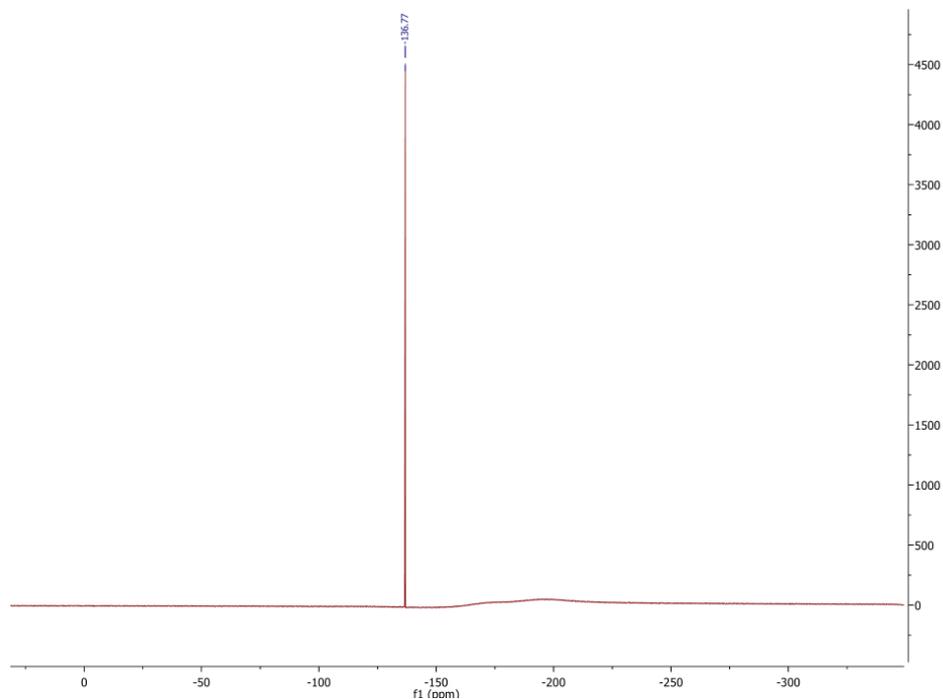


Figure 33: Spectre RMN ^{19}F à (376.5MHz), du fil moléculaire OPF dans CDCl_3 .

Les données spectrales RMN ^{13}C (figure 34) sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Données spectrales de la RMN ^{13}C du fil moléculaire OPF.

δ (ppm)	Signal	J (Hz)	Carbone
192.9	s	-	$\text{C}=\text{O}$
146.6	d	$J_{\text{C-F}} = 250 \text{ Hz}$	C-F
134.3	s	-	$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SCOCH}_3$
132.5	s	-	$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SCOCH}_3$
130.0	s	-	C-S
122.6	s	-	$\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$
102.2	s	-	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{F}_4$
76.1	s	-	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{F}_4$
30.4	s	-	SCOCH_3

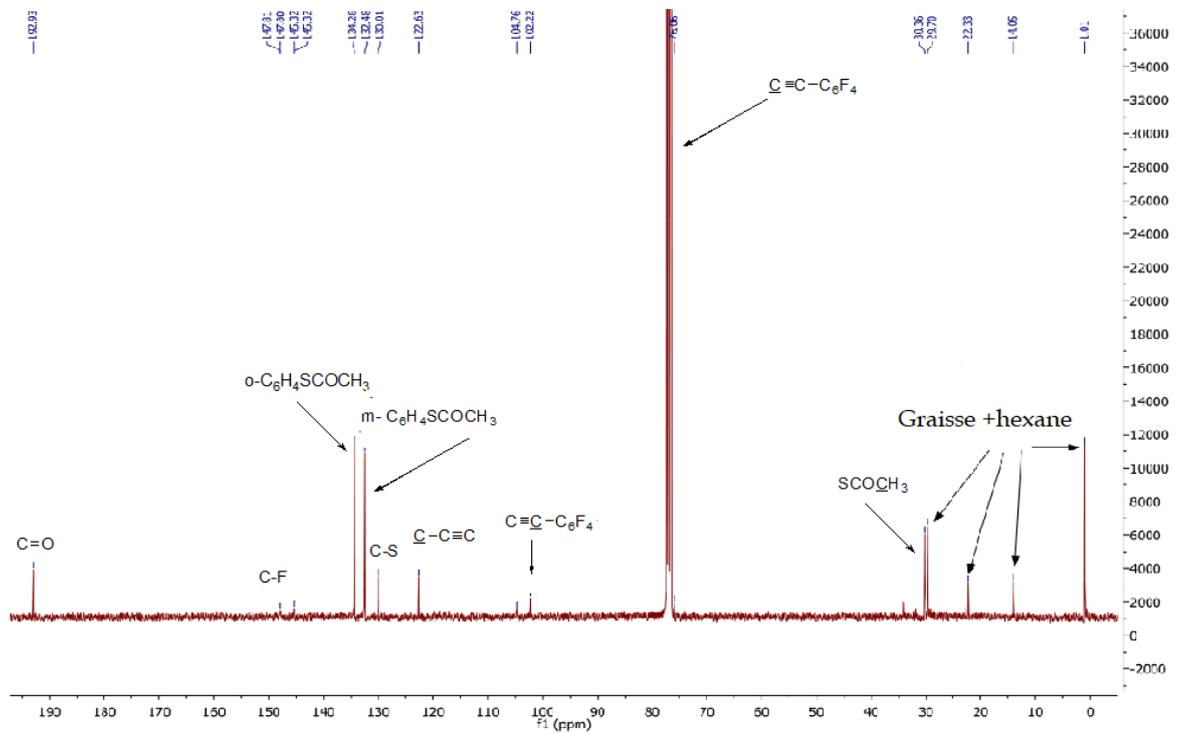


Figure 34: L'enregistrement du spectre RMN ¹³C à (100MHz) du fil moléculaire OPF dans CDCl₃.

4 Mesure de la conductivité

4.1 Mesure de la CP-AFM

Pour les fils moléculaires OPE, OPS, OPN et OPF, les mesures de conductivité ont été effectuées par la méthode CP-AFM, en collaboration avec l'équipe de recherche du professeur C. Daniel Frisbie, (Université du Minnesota, États-Unis).

Des calculs théoriques établis par des collaborateurs, à savoir : Dr Karine Costuas (Université de Rennes1) et le Dr Jérôme Cornil (Université de Mons, Belgique), présentent les différentes valeurs des ϵ_0 , des fils moléculaires, dans l'ordre : ϵ_0 (OPN) < ϵ_0 (OPF) < ϵ_0 (OPE) < ϵ_0 (OPS) (sans effet d'épinglage). Par contre, les mesures expérimentales ont précisé les valeurs : ϵ_0 (OPN) = - 0,65 eV, ϵ_0 (OPF) = - 0,64 eV, ϵ_0 (OPE) = - 0,61eV et ϵ_0 (OPS) = - 0,51eV. Les valeurs obtenues, sont approximativement similaires pour tous les fils moléculaires, sauf celles (théorique et expérimentale) de l'OPS, qui présentent un écart important. Ceci repousse l'intérêt porté sur l'effet d'épinglage, pour ce dernier type [88].

Des changements identiques des niveaux électroniques dans les systèmes auto-assemblés OPE, OPF et OPN, ont été observés, bien que la variation du niveau d'énergie HOMO soit significativement atténuée, en passant de l'OPE à OPN (0,04 eV correspondant à une réduction de 93 %). Ceci indique un effet d'épinglage du niveau HOMO. L'absence de l'effet d'épinglage pour le niveau LUMO, est attribuée à la faible densité électronique de l'atome de soufre, à ce niveau, réduisant l'ampleur de l'hybridation inter-faciale. La nature forte de l'effet de épinglage, observée pour l'HOMO, provient d'une forte hybridation entre les orbitales du groupe d'ancrage, et celles des atomes métalliques. Cette hybridation pourvoit un transfert d'électrons des atomes d'Or aux atomes de soufre, générant un dipôle d'interface. L'amplitude de ce dipôle concorde avec la différence d'énergie, entre le niveau de Fermi de l'Or, et de l'énergie HOMO des molécules isolées, créant un gradient de potentiel électrostatique, à travers la jonction, pour donner lieu à l'effet épinglage observé [88].

Le découplage électronique de la molécule, par électrode métallique, en insérant des espaceurs saturés, semble un moyen élémentaire d'atténuer cet effet.

4.2 Mesure MCBJ

Les premières mesure de la courbe $I(V)$, pour les fils de type OPE, ont été réalisées par le groupe du professeur Elke Scheer, Université de Constance, Allemagne, en utilisant la MCBJ et des électrodes en Or. Lors de ces mesures, trois valeurs de conductance ont été obtenus. Deux valeurs, les plus basses, correspondent probablement à des configurations présentant une molécule unique dans les jonctions. Cela implique que la molécule peut être reliée à l'électrode sur deux différentes positions, et ceci, en modifiant la distance entre les électrodes, et donc le courant tunnel, comme déjà rapporté par le groupe de van der Zant [89].

Actuellement, des mesures relatives au fil de type OPE sont encore en cours de réalisation. Celles des autres fils moléculaires OPS, OPN et OPF seront étudiés plus tard.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse et la caractérisation de deux nouveaux fils moléculaires de type "OPE", pauvres en électrons ; substitués par des groupes NO_2 (OPN) ; et fluoro (OPF), pour effectuer des mesures de conductivité. Les fils moléculaires, non substitué (OPE) et substitué par le thiophène (OPS), décrit dans la bibliographie [88, 90], ont été synthétisés et caractérisés avec succès.

Afin de rationaliser le blocage opérationnel de l'orbitale pertinente HOMO, de ces molécules, au niveau Fermi des électrodes, dans les jonctions moléculaires, (i) nous avons effectué des calculs de niveaux d'énergie HOMO, pour tous les fils moléculaires avec la (DFT), (ii) nous avons effectué des mesures de conductivité, en utilisant les méthodes CP-AFM et MCBJ ; en collaboration avec d'autres groupes de recherche. Les résultats semblent dévoiler un effet d'épinglage, provenant d'une forte hybridation entre les orbitales du groupe d'ancrage, et celles des atomes métalliques.

La principale conclusion est que les décalages significatifs du niveau HOMO, sous l'influence de substituants électro-attracteurs, sont fortement atténués, lorsque les molécules sont mises en contact avec des électrodes en Or, avec la même densité surfacique et la même géométrie de contact. L'insertion d'espaces saturés paraît un

moyen simple d'atténuer l'effet d'épinglage, par réduction du fort couplage établi entre les fils moléculaires et l'électrode.

Partie II : Fils Moléculaires de Type Complexes Métal Acétylure à Ligand Cyclam

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Au cours des dernières décennies, un intérêt considérable, a été porté au développement de nouveaux matériaux organométalliques, riches en carbone et contenant des oligomères π -conjugués, en raison de leurs propriétés optiques et électroniques exceptionnelles. Ces oligomères organométalliques ont des qualités supérieures à celles de leurs analogues organiques et sont largement utilisés comme semi-conducteurs, capteurs électrochimiques et fluorescents, transistors à effet de champ et dans l'électronique moléculaire. Des modifications importantes, sur les sphères de coordination des centres métalliques de ces composés, améliorent encore plus ces qualités.

La synthèse et la caractérisation des matériaux organométalliques, riches en carbone, en particulier des composés métal-acétylure à conjugaison π , s'est largement étendue ces derniers temps. Les premiers exemples de complexes acétylures M(III) basés sur le motif M(III) –cyclam, ont été bien établis. De fortes interactions π entre les orbitales occupées $d\pi$ et π ($C\equiv C$) ont été mises en évidence, à la fois par les diverses spectroscopies et les calculs DFT. Ces types de composés présentent, généralement, des bandes intenses et structurées dans, les spectres d'absorption visibles, qui sont assignées comme des transitions d-d permises par le spin.

1 Les complexes acétylures métalliques

La chimie de synthèse, la chimie structurale et celle des matériaux, prêtent beaucoup d'attention aux complexes acétylures métalliques. Exploiter le chevauchement exceptionnel des orbitales métalliques et carbonées, est un défi qui peut être surmonté de plusieurs façons. Et par conséquent, il existe de nombreuses réactions de synthèse permettant la formation de liaisons M-CC, pouvant utiliser une grande variété de réactifs, de métaux de transition, et d'acétylure. Certaines méthodes peuvent être largement appliquées, tandis que d'autres, ne sont que spécifiques à un métal ou un composé particulier.

La géométrie linéaire de l'unité alcyne et son caractère p-insaturé, ont conduit les acétylures métalliques à devenir des blocs de construction, attrayants pour les fils moléculaires et les matériaux polymères organométalliques. Les acétylures métalliques peuvent posséder des propriétés intéressantes, telles que la non-linéarité optique, la

luminescence, la cristallinité du liquide et la conductivité électrique. Une approche multidimensionnelle, combinant souvent la disposition des trois disciplines citées plus haut, a servi de moteur aux recherches intenses prêtées au développement des complexes acétylures métalliques, dont on a noté de grands progrès, notamment au cours de ces vingt cinq dernières années.

1.1 Les propriétés des acétylures métalliques

1.1.1 Propriété optique non linéaire

Lorsqu'un matériau est en présence d'un champ électrique \vec{E} , il est susceptible de modifier ce dernier, en créant une polarisation \vec{P} . Cette réponse à l'excitation, peut dépendre du champ \vec{E} de différentes façons. L'optique non linéaire regroupe l'ensemble des phénomènes optiques présentant une réponse non linéaire, par rapport au champ électrique, ou plutôt, une réponse non proportionnelle à \vec{E} .

Les matériaux présentant une conjugaison π étendue, sont connus pour leur rôle important dans l'optique non linéaire de troisième ordre. En effet, l'amélioration de la conjugaison efficace, par augmentation de la longueur des liaisons π -délocalisées est le bon moyen à arrivé à ces propriétés [91, 92]. Les systèmes organométalliques se sont montrés prometteurs dans ce domaine [93, 94] et, en effet, les polyynes de platine, présentent des hyper polarisabilités gamma, comparables à des matériaux inorganiques semi-conducteurs et supérieur à celles de leurs homologues, purement organiques [95, 96]. Des mesures récentes de NLO, de second et troisième ordre, ont été effectuées sur une série de complexes symétriques et asymétriques de bi-acétylures de Pt^{II} "push-pull" [97]. L'inclusion de groupes ferrocényles (push) et nitro (pull), a conduit à des effets prometteurs sur la génération de second harmonique (GSH ou doublement de fréquence), alors que les pull-pull (groupes accepteurs de chaque côté) ou push-push, modifient la délocalisation des électrons π associés à l'atome de Pt central, et peut donc régler les propriétés NLO du troisième ordre [98].

1.1.2 Propriétés des cristaux liquides

Un cristal liquide est un état de la matière, qui combine des propriétés d'un liquide conventionnel à celles d'un solide cristallisé.

Les polyynes métalliques sont les premiers exemples de matériaux liquides cristallins lyotropes, impliquant des métaux de transition. Après les résultats d'études menées sur d'autres polymères à tige rigide, tels que les polyamides et les polyisocyanates [99, 100], on peut s'attendre à ce que les solutions concentrées des polymères de platine et de palladium, forment des cristaux liquides nématiques, dans le trichloroéthène [101].

1.1.3 Luminescence

Le terme de luminescence, qui s'oppose à celui d'incandescence, fait référence à l'émission d'un rayonnement électromagnétique d'origine non thermique. Le phénomène de luminescence est caractérisé donc par une phase d'excitation suivie d'une phase d'émission. Cette dernière dure un temps bien supérieur à celui de la période d'oscillation de l'onde associée au photon (une centaine de picosecondes). Les corps phosphorescents et fluorescents, se distinguent par le temps que dure la phase intermédiaire. Dans le cas de la fluorescence, l'émission suit quasi immédiatement l'excitation, alors que dans le cas de la phosphorescence, l'émission peut intervenir jusqu'à plusieurs jours après l'excitation.

Des enquêtes détaillées sur la luminescence des polynucléaires des complexes acétylures métalliques, ont récemment rapporté que le premier complexe luminescent de platine (II) contient un ligand acétylure [102, 103]. Le complexe dinucléaire de platine (II) phényléthynylidène $[\text{Pt}_2(\mu \text{C}=\text{CHPh})(\text{CCPh})(\text{PEt}_3)_3\text{Cl}]$, qui date de 1989, a présenté une luminescence rouge-orange [104].

Les complexes de platine (II) cyclométallés et de ligand acétylure, ont une phosphorescence intense et sont sensibles à l'environnement chimique. Les acétylures métalliques issus des métaux de transition du groupe 11, ont présenté des propriétés photophysiques et photochimiques intéressantes, en particulier pour la luminescence. Ceci a fait l'objet d'une étude récente réalisée par Yam et al [103].

2 Les complexes acétylures métalliques à ligand cyclam

Le cyclam (1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane) est une amine secondaire tétradentate, se présentant sous forme d'un solide blanc, soluble dans l'eau. Le composé est

remarquable, en tant que ligand macrocyclique, par sa capacité de se lier fortement à de nombreux métaux de transition cationiques [105].

Le choix des métaux de transition 3d, à base de ligands macrocycliques polyaza, pour la chimie des acétylures, qui a été précédemment dominée par les métaux 4d et 5d, avec des ligands mous polarisables, tels que les phosphines et les cyclopentadiényles, se repose sur le fait de l'abondance des métaux 3d et le faible coût des ligands tétraazacyclotétradécane, rendant ces composés alternatifs, durables et abordables par rapport à des acétylures métalliques à base de métaux précieux.

Avec la prise de conscience toujours croissante de la durabilité, nous nous sommes intéressés à la chimie des acétylures, basée sur des complexes métalliques 3d supportés par des polyaza macrocycles. Les macrocycles polyaza sont attrayants en raison de leur riche chimie de coordination développée pour la modélisation bioinorganique [106, 107]. Ces ligands, en tant que bases dures, peuvent produire des acétylures métalliques, avec de nouvelles propriétés réactives et matérielles. En particulier, de nombreux complexes de cyclam (1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane, (figure 37)), d'ions métalliques 3d, contiennent un motif pseudo-octaédrique, dans lequel deux ligands acétylures, peuvent être facilement envisagés dans un arrangement trans. Cependant, la chimie des deux acétylures $M(\text{cyclam})(\text{C}_2\text{R})\text{X}$ et $\text{trans-}M(\text{cyclam})(\text{C}_2\text{R})_2$ s'était limitée aux travaux effectués aux laboratoires Wagenknecht [108] et Nishi [109] sur quelques composés bis (acétylure) Cr^{III} . Au alentour de 2010, T.Ren a commencé à étudier les complexes Fe^{III} (cyclam) acétylure [110]. Et puis depuis, il a élargi son champ d'application, pour inclure d'autres métaux de transition [98], et les études dans ce domaines se sont vues multipliées.

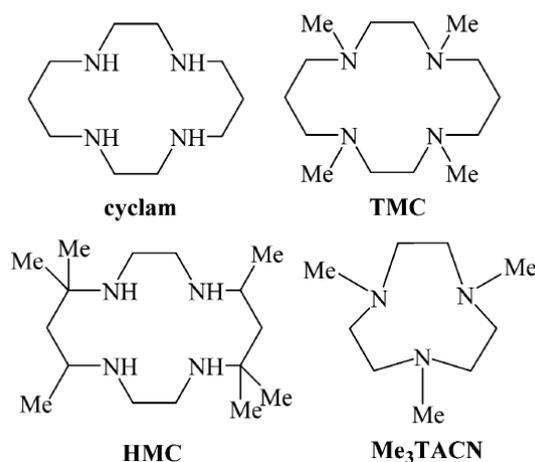


Figure 35: Différent ligand polyaza macrocyclique.

3 La synthèse des complexes acétylures Métal à ligand cyclam

La synthèse des complexes métaux à ligand cyclam, a commencé avec les travaux de J. Ferguson et M. L. Tobe, dans l'année 1969. Une série de complexes cationiques octaédriques de chrome III du type cis $[\text{Cr}(\text{cyclam})\text{X}_2\text{J}^+$ ou $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}, \text{ONO}$ et N_3) ont été isolés sous forme de sels cristallins [105].

Pui-Ki Chan et Chung-Kwong Poon, ont réussi de synthétiser de nouveaux complexes avec le manganèse le fer et le nickel. Ils ont comparé les spectres IR afin de distinguer la configuration cis ou trans de chaque complexes [111]. Quelque année plus tard, Pui-Ki Chan et Chung-Kwong Poon, ont réussi a préparer et caractériser des complexes de ruthénium (III) de type trans- $[\text{Ru}(\text{L})\text{X}_2]^+$ avec quatre différentes polyaza macrocycliques saturées. Ces complexes sont tous monomères, à faible rotation, avec une configuration trans [112].

Les cyclams C-substitués ont été soumis à un examen minutieux, au cours des dernières années, en raison de l'activité de réduction de CO_2 de leurs complexes Ni^{II} et $\text{Co}^{\text{II/III}}$ [113, 114].

3.1 Les complexes mononucléaire Métal (cyclam) acétylure

Les complexes trans-M (cyclam) (C₂R)₂ sont habituellement préparés à partir de réactions de métathèse anionique, entre [M (cyclam) (OTf)₂]⁺ et LiC₂R comme indiqué dans la (figure 38). Cette approche a d'abord été appliquée à la synthèse de cyclam) (C₂R)₂⁺ avec R = SiMe₃ et -C₆H₄-3-C₂H comme décrit par Berben [115].

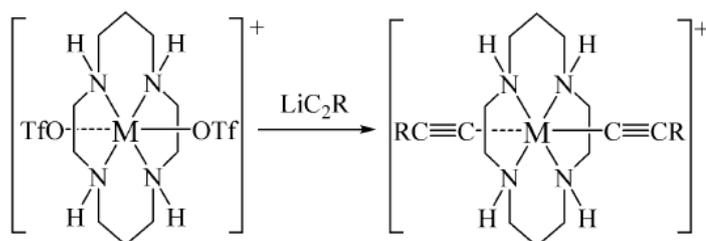


Figure 36: Synthèse des complexes Bis acétylures métal a ligand cyclam.

Wagenknecht et al, ont préparé des complexes de Cr avec R = Ph, C₆H₄-4-CH₃ et C₆H₄-4-CF₃ [108] et puis avec R = C₆H₄-4-F, cyclohexyle, 1-naphtalényle et 9-phénanthrényle [116]. L'examen attentif de Wagenknecht et al a révélé aussi que LiC₂R peut déprotoner le cycle -NH, pour donner des produits secondaires d'hydroamination, qui peuvent être supprimés avec une stoechiométrie de réaction pour nBuLi / HC₂R / [Cr(cyclam)(OTf)₂]⁺ de 4: 2: 1,[116]. Les composés chromés avec R = 3-thiophène41 et 4 éthynyltétrathiafulvalène[117] ont été préparés de manière similaire à partir de [Cr(cyclam)(OTf)₂]⁺ avec nBuLi étant remplacé par du diisopropylamide de lithium[118]. Wagenknecht et al a également rapporté la préparation de composés [Rh(cyclam)(C₂R)₂]⁺ à partir de [Rh (cyclam)(OTf)₂]⁺ avec R = Ph, C₆H₄-4-CH₃, C₆H₄-4-F et C₆H₄-4-CF₃[116]. De même, les réactions entre [Fe(cyclam)(OTf)₂]⁺ et LiC₂R ont donné le [Fe(cyclam) (C₂R)₂]⁺ avec R = Ph, SiⁱPr₃, C₂SiMe₃ (Figure 39), C₄SiMe₃ et -Fc.[110, 119]. Plus récemment, le même protocole a été étendu pour préparer [Co(cyclam)(C₂R)₂]⁺ avec R = CF₃, Fc, Ph, C₆H₄-4-CH₃, C₆H₄-4-CN et C₆H₄-4-CF₃[120].

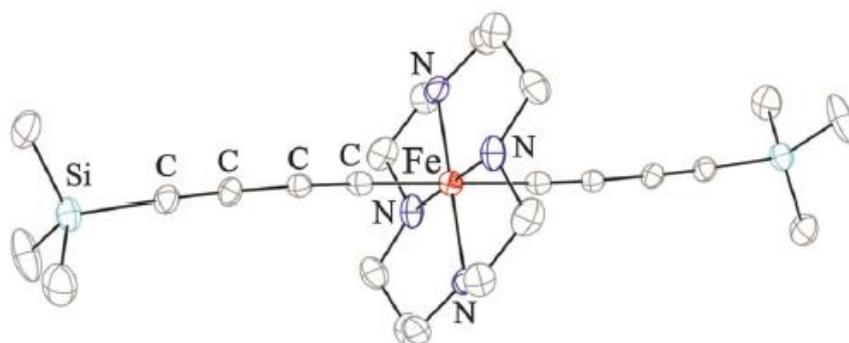


Figure 37: ORTEP de $[Fe(cyclam)(C_4SiMe_3)_2]$.

Bien que les matériaux de départ $[M(cyclam)(OTf)_2]^+$ soient souvent un mélange d'isomères cis (majoritaire) et trans, les produits des réactions d'alcynylation sont principalement des isomères trans ($trans-[M(cyclam)(C_2R)_2]^+$).

Un examen attentif de la synthèse de $[Cr(cyclam)(C_2R)_2]^+$ par Wagenknecht et al, a révélé que la distribution des isomères est sensible au solvant, et que le remplacement du THF par l'éther diéthylique, donne lieu à un taux d'isomère cis proche de 66 % [121].

En raison de sa nature croisée, le geminal-diéthynyléthène (*gem*-DEE) attire l'attention, en tant que ligand de substitution pour les acétylures, dans les composés Fc (Ferrocène), [122] Ru₂, [123, 124] et Ru [125].

Le $[Cr(cyclam)(OTf)_2]^+$ a réagi avec Li-*gem*-DEE-X (X = SiⁱPr₃ et Fc) pour donner le $trans-[Cr(cyclam)(gem-DEE-X)_2]^+$ correspondant (figure 40)[126].

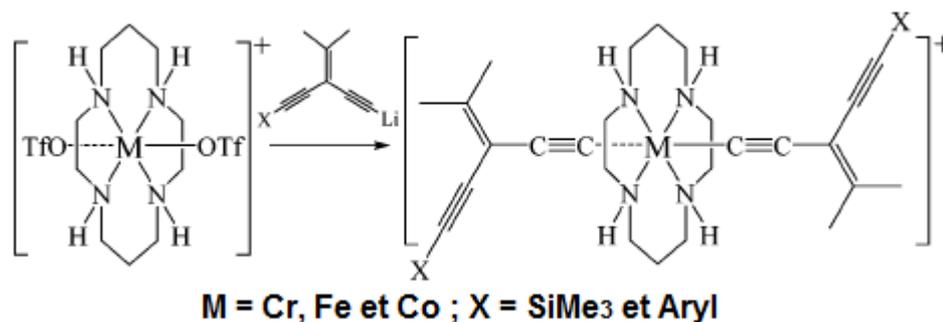


Figure 38: Synthèse des complexes $trans [M(cyclam)(gem-DEE)_2]^+$.

De même, les réactions entre le $[Fe(cyclam)(OTf)_2]^+$ et le Li-*gem*-DEE-X (X comme Ph, SiⁱPr₃ et Fc) ont produit du $trans-[Fe(cyclam)(gem-DEE-X)_2]^+$ [127]. La structure

du $\text{trans-[Fe(cyclam)(gem-DEEPh)}_2]^+$ est présentée sur la (figure 41). Plus récemment, il a été montré que les composés $\text{trans [Co(cyclam)(gem-DEE-X)}_2]^+$ peuvent être préparés de la même manière [128].

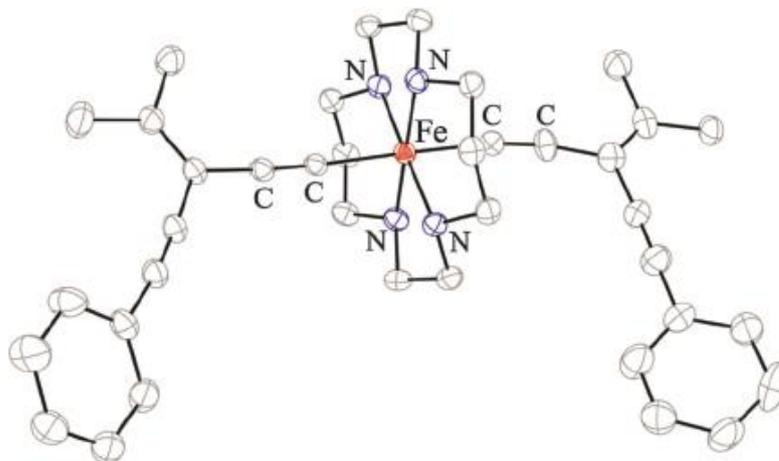


Figure 39: Structure moléculaire du $\text{trans- [Fe(cyclam)(gem-DEE-Ph)}_2]^+$.

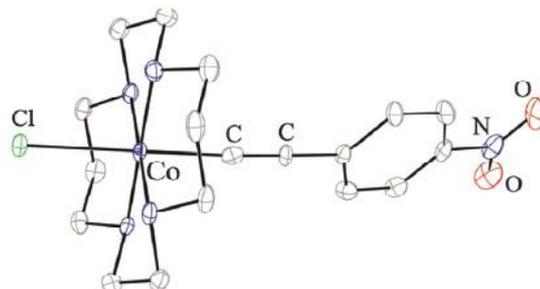
Bien que les réactions, utilisant des acétylures lithiés, aient faciliter l'accès aux composés bis-acétylures symétriques, une voie fiable vers un complexe mono acétylures, à savoir le $\text{trans-[M(cyclam)(C}_2\text{R)X]}^+$ ($\text{X} =$ (pseudo) halogénure ou molécule de solvant coordinant), restent insaisissables pour la plupart des ions métalliques 3d. La seule exception à ce jour, est le Co^{III} , pour lequel, le $\text{trans-[Co(cyclam)(C}_2\text{Ph)Cl]}^+$ a été produit par réaction entre le $[\text{Co(cyclam)Cl}_2]\text{Cl}$ et le PhC_2H , en présence de Et_3N à reflux, vraisemblablement via une réaction de déshydrohalogénéation, en milieu basique [129]. Dans des conditions similaires, la réaction entre le $[\text{Co(cyclam)Cl}_2]\text{Cl}$ et le $\text{Me}_3\text{SiC}_{2m}\text{SiMe}_3$ a entraîné le $\text{trans-[Co(cyclam)((C}\equiv\text{C)}_m\text{H)Cl]}^+$ ($m = 1-3$) [130].

Les réactions entre le $[\text{Co(cyclam)(C}_2\text{Ph)Cl]}^+$, le LiC_2Ph et $\text{LiC}_2\text{SiMe}_3$ ont conduit à un $\text{trans-[Co(cyclam)(C}_2\text{Ph)}_2]^+$ [129] et un $\text{trans-[Co(cyclam)(C}_2\text{Ph)(C}_2\text{SiMe}_3)]^+$ [131], respectivement. le . $\text{trans- [Co(cyclam)(C}_2\text{Ph)(C}_2\text{SiMe}_3)]^+$, qui a des ligands trans dissymétriques, a des propriétés électroniques intrigantes.

Plus récemment, plusieurs composés $\text{trans-[Co(cyclam)(C}_2\text{R)Cl]}^+$ ($\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4\text{-4NO}_2$ (Figure43), $-\text{Fc}$ et $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-SC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_3$) ont été préparés. le $\text{trans- [Co(cyclam)(C}_2\text{-$

$C_6H_4-4-NO_2)Cl]^+$ réagi avec LiC_2Ph pour produire du $trans-[Co(cyclam)(C_2-C_6H_4-4-NO_2)(C_2Ph)]^+$ (figure 42) [132].

a)



b)

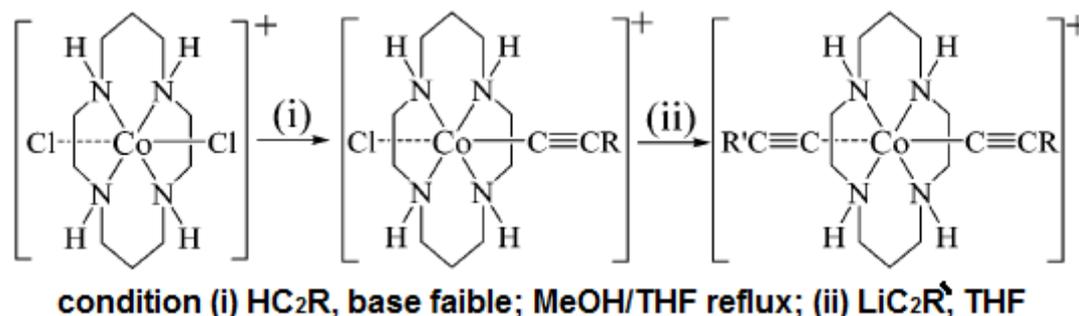


Figure 40: a) Structure moléculaire du $[Co(cyclam)(C_2C_6H_4-4-NO_2)Cl]^+$. b) Synthèse par étapes de Co-bis-alkynyle dissymétrique.

3.2 Complexes di- et multi-nucléaires avec un acétylure pontant

Les assemblages linéaires bimétalliques et multi métalliques, reliés par des acétylures pontant, sont essentiels à l'étude des processus de transfert de charge et d'énergie, et des couplages de spin sur les ponts riches en carbone [133, 134].

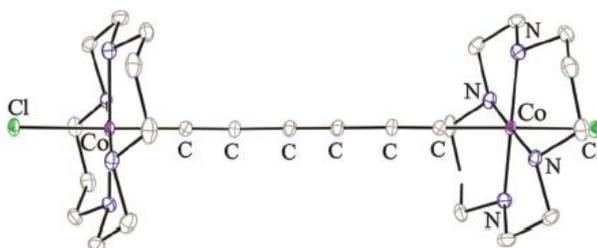
Des assemblages de plusieurs unités $M(cyclam)$, utilisant des acétylures, ont été explorés ces dernières années. Par exemple, la réaction du $[Co(cyclam)Cl_2]Cl$ avec du 1,4-diéthynylbenzène (DEB) ou du 1,3,5-triéthynylbenzène (TEB), en présence de Et_3N , a abouti au dimère ponté $\{[Co(cyclam)Cl]_2(m-DEB)\}^{2+}$ ou le trimère $\{[Co(cyclam)Cl]_3(m-TEB)\}^{3+}$, respectivement [129].

La réaction à reflux du $[Co(cyclam)Cl_2]Cl$ avec le $Me_3Si(C\equiv C)_nSiMe_3$ ($n=2$ et 3) produit le $\{trans-[Co(cyclam)Cl]_2(m-(C\equiv C)_n)\}^{2+}$, avec un excellent rendement. Le complexe, avec $n = 3$, est représenté sur la (figure 43)[130].

En raison de l'instabilité thermique des oligoynes avec $n \geq 4$, la production, à reflux, des composés présentant des ponts oligoyn-diyle plus longs, est limitée. Pour contourner le problème, l'espèce mono-oligoynyle, $\text{trans-}[\text{Co}(\text{cyclam})((\text{C}\equiv\text{C})_m\text{H})\text{Cl}]^+$ ($m = 2$ ou 3), a été soumise à une réaction d'homocouplage, pour donner le $\{\text{trans-}[\text{Co}(\text{cyclam})\text{Cl}]_2-(\mu(\text{C}\equiv\text{C})_{2m})\}^{2+}$ [130].

Le succès de synthèse des composés $\{\text{trans-}[\text{Co}(\text{cyclam})\text{Cl}]_2-\mu(\text{C}\equiv\text{C})_n\}^{2+}$, a incités à explorer la synthèse des composés M-*gem*-DEE-M, basés sur l'unité $\text{Co}^{\text{III}}(\text{cyclam})$. Par conséquent, le composé mono-*gem*-DEE $\text{trans-}[\text{Co}(\text{cyclam})(\textit{gem}\text{-DEEH})\text{Cl}]\text{Cl}$ a été préparé à partir de la réaction entre le $[\text{Co}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ et le $\text{Me}_3\text{Si-}i\text{gem}\text{-DEE-SiMe}_3$, dans des conditions similaires à celle du $\text{trans-}[\text{Co}(\text{cyclam})((\text{C}\equiv\text{C})_m\text{H})\text{Cl}]\text{Cl}$ (figure 44).

a)



b)

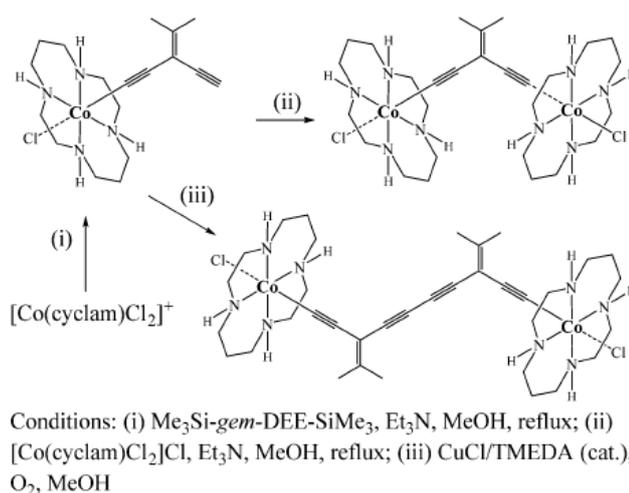


Figure 41: a) Tracé ORTEP de $[\{\text{Co}(\text{cyclam}(\text{Cl}))_2(\mu\text{-C}_6)\}^{2+}$

b) Synthèse de composés Co-*m-gem*-DEE-Co.

Une autre réaction entre le $\text{trans-[Co(cyclam)(gem-DEE-H)Cl]Cl}$ et le $[\text{Co(cyclam)Cl}_2]\text{Cl}$ a conduit au $\{\text{trans-[Co(cyclam)Cl]}_2(\mu\text{-gem-DEE})\}^{2+}$. Un homocouplage oxydative du $\text{trans-[Co(cyclam)(gem-DEE-H)Cl]Cl}$ à conduit au $\{\text{trans-[Co(cyclam)Cl]}_2(\mu\text{-}(gem\text{-DEE})_2)\}^{2+}$ [128].

Les composés $\{\text{trans[Co(cyclam)Cl]}_2(\mu\text{-gem-DEE})\}^{2+}$ (Figure45) et les $\{\text{trans-[Co(cyclam)Cl]}_2(\mu\text{-}(gem\text{-DEE})_2)\}^{2+}$, sont les premiers exemples de composés M-gem-DEE-M caractérisés structurellement, et qui présentent une grande stabilité vis-à-vis de l'air et de l'humidité.

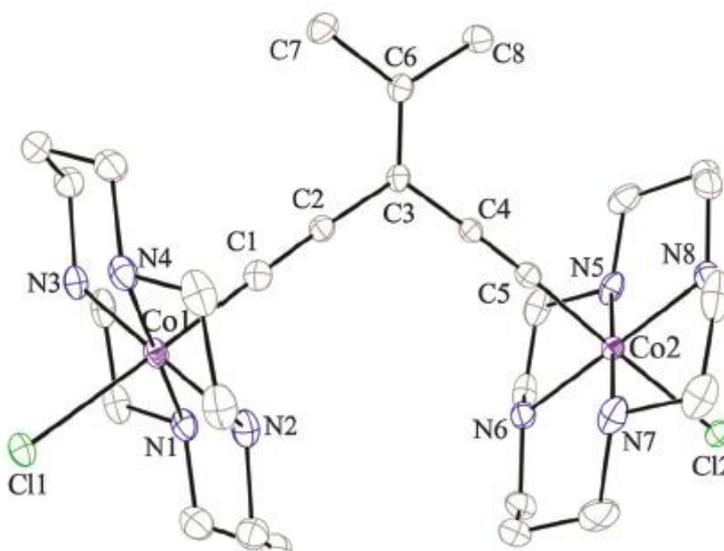


Figure 42: Tracé ORTEP de $\{\text{trans-[Co(cyclam)Cl]}_2(\mu\text{-gem-DEE})\}^{2+}$ à un niveau de probabilité de 30%.

3.3 Autres macrocycles

À voir (figure 37).

3.3.1 Composés basés sur Me_3TACN

Le premier exemple d'un acétylure M (Me_3TACN) est le $[\text{Ru}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_2\text{Ph})]^+$ est rapporté par Che et al [135]. Le complexe peut réagir avec un autre acétylène terminal, pour aboutir à l'espèce η^3 -butéynyle.

Le $\text{Cr}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{C}_2\text{H})_3$ (figure 45), préparé à partir de la réaction entre le $\text{Cr}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{OTf})_3$ et le $\text{LiC}_2\text{SiMe}_3$, a été structurellement caractérisé par Berben et Long, [136]. Le $\text{Cr}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{C}_2\text{H})_3$ a formé d'intéressants cations dimères pontés

$\{[\text{Cr}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{C}_2\text{H})_3]_2\text{M}\}\text{X}$ mais aussi des trimères $\{[\text{Cr}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{C}_2\text{H})_3]_3\text{M}\}\text{X}$ (M = Na, K et Cs, X = halogénure et OTf).

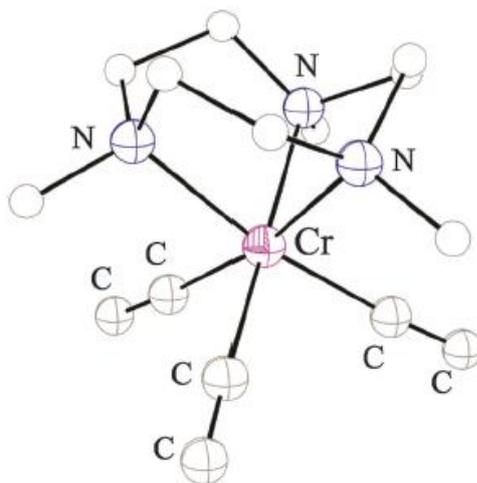


Figure 43: Structure moléculaire de $\text{Cr}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{C}\equiv\text{CH})_3$.

De plus, $\text{Cr}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{C}_4\text{SiMe}_3)_3$ et $\text{Cr}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{C}_4\text{H})_3$ ont également été préparés, et la structure cristalline de ce dernier a été déterminée [98, 115].

De même, Youngs et al. ont rapporté la réaction entre le $\text{Rh}(\text{Me}_3\text{TACN})\text{Cl}_3$ et le LiC_2Ph pour donner le $\text{Rh}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{C}_2\text{Ph})_3$, [137], qui peut former un agrégat avec des sels Ag^+ , à travers la coordination de η^2 à Ag^+ , par les liaisons acétylène. Youngs et al, par la suite, ont rapporté un composé analogue $\text{Rh}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{C}_2\text{-4-Py})_3$, qui peut former une cage bipyramidale trigonale, lors de la réaction avec plan carré $\text{cis-(P-P)Pt}(\text{NO}_3)_2$ [138].

3.3.2 Composés à base de TMC

Comparé au cyclam, le TMC (1,4,8,11-tétraméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane) est plus encombré stériquement, et donc sa chimie de coordination est différente de celle du premier [139].

La chimie des acétylures basée sur le M (TMC) était inconnue dans la littérature, jusqu'aux récents travaux de T. Ren et al, avec Ni^{II} (TMC), où la réaction entre le $[\text{Ni}(\text{TMC})\text{X}]^+$ (X = Cl ou OTf) et le LiC_2R , a entraîné le $[\text{Ni}(\text{TMC})(\text{C}_2\text{R})]^+$ (R = SiMe_3 , Si^iPr_3 , Ph et C_2H , (figure 46)) [140].

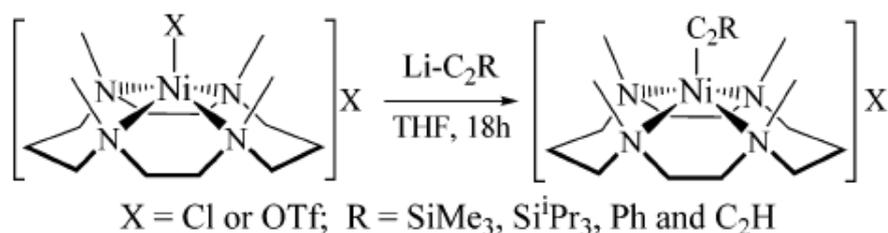


Figure 44: Synthèse des acétylures Ni^{II}(TMC)

L'analyse structurale par rayons X de [Ni(TMC)(C₂Ph)]⁺ (Figure 47), montre que la sphère de coordination du centre Ni^{II} adopte un arrangement pyramidal carré, avec le ligand acétylure, occupant la position apicale. De manière similaire aux composés parents [Ni(TMC)X]X (X = Cl et OTf), les quatre composés [Ni(TMC)(C₂R)]⁺, sont les stéréoisomères *RSRS*. Comme les composés M(TMC)X sont également connus pour M = Cr, Fe et Co en plus de Ni, une chimie d'alcynylation [139, 141] similaire à celle de Ni(TMC) est attendue pour ces métaux.

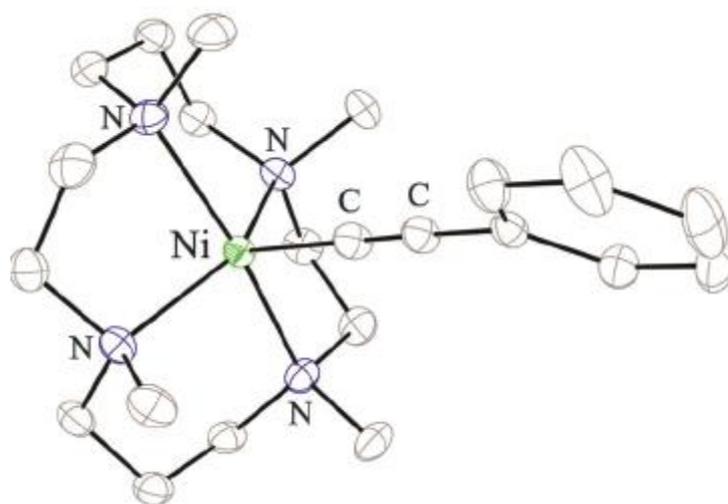


Figure 45: Structure moléculaire de [Ni(TMC(C₂Ph))]⁺. [98]

3.3.3 Composés à base de HMD et HMC

En plus du TMC, de nombreux autres macrocycles tétraaza, à 14 membres, sont disponibles, en raison de la modélisation bioinorganique et du développement de catalyseurs, basés sur des ligands macrocycliques. Comme exemples illustratifs, il y'a le ligand HMD (5,7,7,12,14,14-hexaméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradéca-4,11-diène) en plus de sa forme réduite, et le HMC (5,7,7,12,14,14-hexaméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradéca-4,11-diène), qui ont suscité un intérêt considérable, au cours des

dernières décennies, vu leur remarquable activité de réduction du CO_2 , du $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HMD})$ et du $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{HMC})$ [113, 114]. Le coût est un avantage significatif justifiant l'utilisation de la HMD et Les ligands HMC sur le cyclam et le TMC. La HMD peut être facilement préparée, sur une échelle de centaines de grammes, par une réaction de condensation de base de Schiff, entre de l'éthylènediamine à protonation unique, et de la méthylvinylcétone [142]. Les deux étant des matériaux peu coûteux, la réduction de HMD par NaBH_4 , dans un solvant alcoolique, donne de la HMC.

Le ligand HMC est plus flexible que son parent HMD et affiche diverses géométries de coordination. Par exemple, les complexes Cr^{III} du ligand de HMC, existent sous la forme de l'isomère $\text{trans-}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{HMC})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, plus soluble, et de l'isomère $\text{cis-}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{HMC})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, moins soluble[143]. Les deux $\text{trans-}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{HMC})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ et $\text{cis-}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{HMC})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, réagissent avec le LiC_2R pour donner le $\text{trans-}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{mésio-HMC})(\text{C}_2\text{R})_2]^+$ et le $\text{cis-}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{rac-HMC})(\text{C}_2\text{R})_2]^+$ ($\text{R}=\text{Ph}$ et C_2H), respectivement, et la structure de $\text{cis-}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{rac-HMC})(\text{C}_2\text{Ph})_2]^+$ est représentée sur la (figure 48) [144]. Parallèle à la chimie des acétylures du Cr (HMC), une étude préliminaire de la réaction entre le $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{DMC})\text{Cl}_3$ ($\text{DMC}=\text{5,12-diméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane}$) et le $\text{LiC}_2\text{P,h}$ a révélé la formation facile du $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{DMC})(\text{C}_2\text{Ph})_2]^+$ [144].

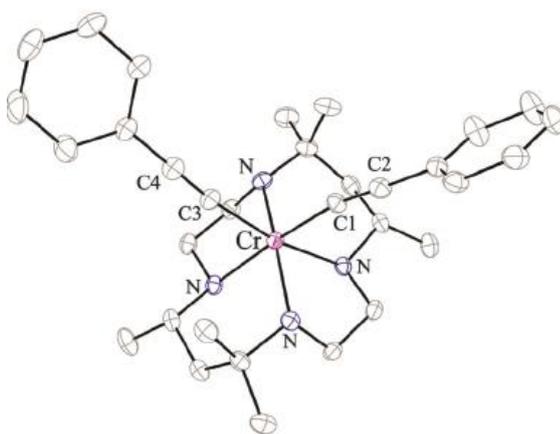


Figure 46: Structure moléculaire de $\text{iso-}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{rac-HMC})(\text{CCPh})_2]^+$.

3.4 Propriétés physiques des complexes métal acétylure a ligand cyclam

3.4.1 Propriétés voltamétriques

Les comportements voltamétriques du 3d-cyclam mentionnés ci-dessous, et ceux des composés apparentés, sont différents des composés métalliques 4d et 5d, ou des composés métalliques 3d avec, des ligands mous. Parmi les composés de cyclam étudiés, jusqu'à présent, les espèces Fe^{III} présentent un couple de réduction quasi-réversible (Figure 49), [110, 119, 127]. Les espèces Co^{III} présentent plusieurs couples irréversibles, [129, 131, 145] et les espèces Cr^{III} sont redox inactif [108, 126].

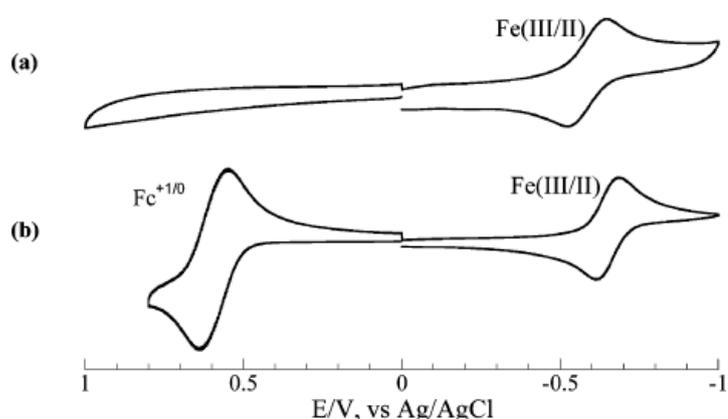


Figure 47: Voltamogrammes cycliques enregistrés pour les composés $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{cyclam}) - (\text{C}\equiv\text{CSiPr}_3)_2]^+$ (a) et $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{gem-DEE-Fc})_2]^+$ (b) En plus de la réduction de Fe^{III} , $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{cyclam})(\text{gem-DEE-Fc})_2]^+$ montre également oxydation simultanée des deux substituants ferrocényles.

3.4.2 Propriétés spectroscopiques

La majorité des composés, présentent des bandes de transition d-d d'une intensité modeste dans la région visible, et des bandes LMCT dans la région UV. Les bandes LMCT proviennent probablement, à la fois des N centres [146] et des liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$. La discussion des spectres d'absorption électroniques ne se sont basée, jusqu'à présent, que sur un simple modèle de champ de ligand.

Bien que la plupart des composés ne soient pas émissifs, les composés de Cr^{III} présentent une phosphorescence provenant des excitations ligand-champ. Les composés trans $[\text{Cr}(\text{cyclam})(\text{C}_2\text{R})_2]^+$ émettent à la fois dans les états ^2Eg et $^2\text{T}1\text{g}$, avec une durée de vie d'environ $1\mu\text{s}$ [116]. Les composés trans- $[\text{Cr}(\text{cyclam})(\text{gem-DEE})_2]^+$ présentent bien une phosphorescence, mais seulement à l'état ^2Eg [125].

3.4.3 Propriétés magnétiques

En dehors des composés Co^{III} , tous les composés décrits ici sont paramagnétiques. Les composés Fe^{III} sont à bas spin, avec un état fondamental $S = 1/2$, [110, 119, 127]. Les composés Ni^{II} ont un état fondamental $S = 1$, [140] et les composés Cr^{III} ont $S = 3/2$ à l'état fondamental, [115, 126] basé sur la susceptibilité magnétique à température ambiante. Les susceptibilités magnétiques dépendant de la température, du $\text{Cr}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{C}\equiv\text{CH})_3$, $\{[\text{Cr}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{C}\equiv\text{CH})_3]_2\text{K}\}\text{OTf}$ et du $\{[\text{Cr}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{C}\equiv\text{CH})_3]_3\text{Cs}\}\text{Br}$, ont été mesurées [115] et de faibles couplages antiferromagnétiques entre les centres Cr^{III} sont médiatisés par l'ion alcalin dans les deux $\{[\text{Cr}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{C}\equiv\text{CH})_3]_2\text{K}\}\text{OTf}$ ($J \sim -0,8 \text{ cm}^{-1}$) et le $\{[\text{Cr}(\text{Me}_3\text{TACN})(\text{C}\equiv\text{CH})_3]_3\text{Cs}\}\text{Br}$ ($J \sim -0,3 \text{ cm}^{-1}$). Le $\text{trans}-[\text{Cr}(\text{cyclam})(\text{C}_2\text{-3-Th})_2]^+$ forme un sel 1:1 avec le $[\text{Ni}(\text{mdt})_2]^-$ (3-Th = 3-thiophène; mdt = 1,3-dithiole-4,5-dithiolate), sous la forme d'un empilement 1D, avec un échange interchaîne de $2J = -4,2 \text{ cm}^{-1}$, [41]. Lors d'une oxydation à un électron, à base de TTF de $[\text{Cr}(\text{cyclam})(\text{C}_2\text{-4-TTF})_2]^+$ (TTF = tétrathiafulvalène), le $[\text{Cr}(\text{cyclam})(\text{C}_2\text{-4-TTF})_2]^{2+}$ résultant forme une chaîne 1D, via l'empilement de TTF adjacent, et un fort couplage intrachaine ($2J = -21 \text{ cm}^{-1}$) entre les centres Cr^{III} ($S = 3/2$) et $(\text{TTF})_2^+$ ($S = 1/2$) [117].

4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une définition des complexes acétylures métalliques ainsi que quelques propriétés les caractérisant à savoir : les propriétés optiques non linéaires, la luminescence et les propriétés des cristaux liquides. Plus loin, nous avons détaillé les complexes acétylures métalliques à ligand cyclam, insistant sur les mononucléaires (cyclam) acétylure, et les di/multi-nucléaires avec un acétylure pontant. Ceci dit, nous avons aussi porté un intérêt sur les propriétés qu'offrent ces complexes, en occurrence : les propriétés voltamétriques, spectroscopiques et magnétiques. Ces définitions nous permettent une meilleure approche lors des travaux appliqués plus tard au laboratoire.

Chapitre II : Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous nous sommes concentré sur la synthèse et la caractérisation des fils moléculaires acétylure métal à ligan Cyclam, en utilisant trois métaux : Fe^{III} (d⁵ avec un spin $s = 1/2$ étant le mieux délocalisé et Paramagnétique), Co^{III} (d⁶ avec un spin $s = 0$ et diamagnétique) et Cr^{III}, (d³ avec un spin $s = 3/2$ et Paramagnétique qui pourrait avoir des propriétés magnétiques intéressantes). Ce choix s'est basé sur le fait de pouvoir, sur la même structure, changer de métal pour un nombre d'électron d différent, impliquant des changements de propriétés magnétiques (Para ou Diamagnétiques), afin d'étudier la conductivité de la molécule. Par ailleurs, la synthèse d'un précurseur organique présentant deux noyaux phényle, afin de dépasser 4 nm de longueur, nous a facilité l'accrochement sur les électrodes d'or, et de nouvelles mesures de conductivité peuvent être effectuées.

1 La synthèse des complexes

Avant d'aborder la synthèse des trois complexes de cobalt, de fer et de chrome, nous présentons ci-dessous, la synthèse du précurseur organique.

1.1 Synthèse du précurseur organique

Lors de la synthèse du précurseur organique à deux noyaux phényle, l'utilisation de base fortes, comme la n-butyle-lithium, pour l'obtention des carbolithiens, risque de se déprotéger le groupe d'ancrage, comme le Thioacétate, pour donner lieu à deux groupe thiol et méthyle-sulfane (figure 50). La recherche d'un nouveau groupe d'ancrage, plus rigide au milieu extrêmement basique, est plus que nécessaire.

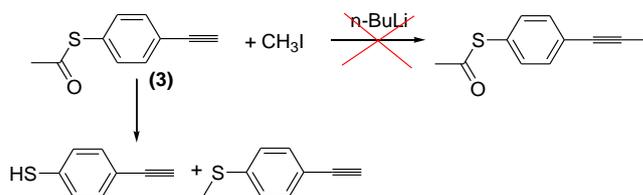


Figure 48: Réaction de couplage du méthyle sur la molécule (3).

Le groupe protecteur du Thioacétate fut changé par 2(triméthylsilyl)ethanethiol qui a montré plus de rigidité (figure 51).



Figure 49: La nouvelle fonction d'accroche 2(triméthylsilyl)ethanethiol.

Sur la (figure 52), présentées ci-dessous, sont schématisées les différentes étapes, effectuées pour l'obtention du précurseur organique cible **(21)**.

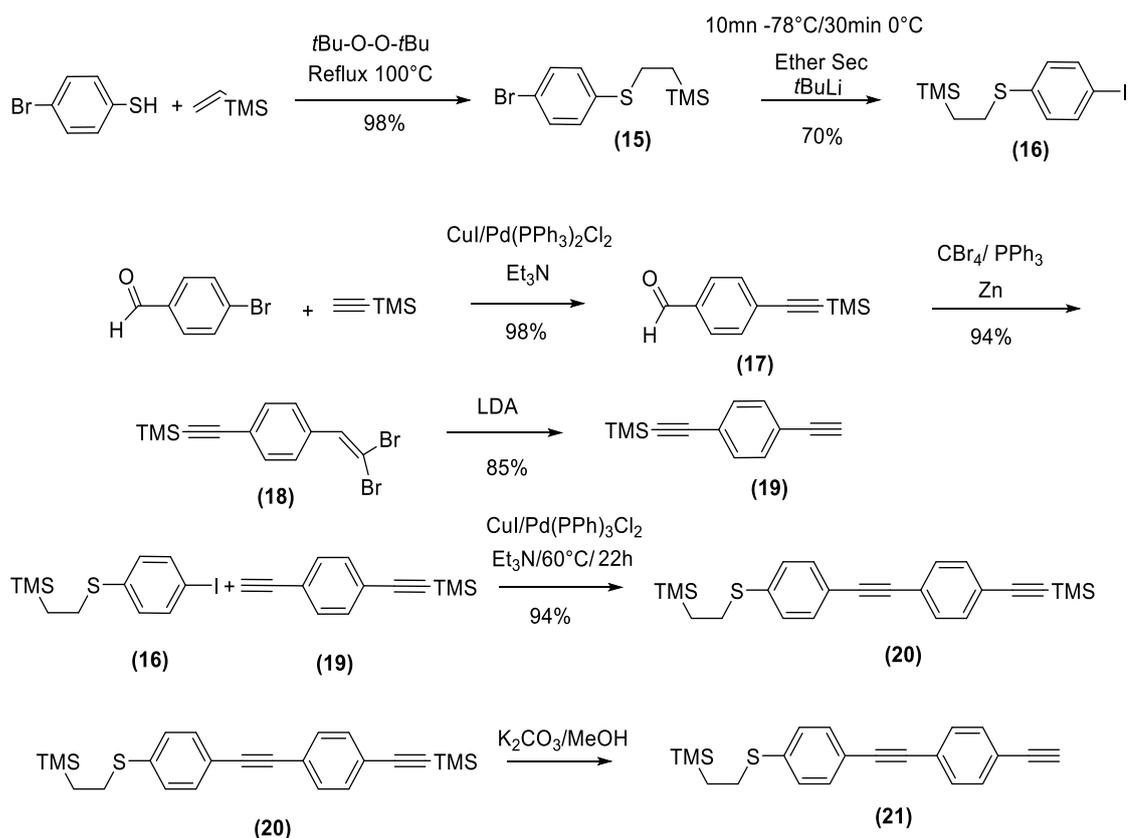


Figure 50 : Synthèse du précurseur organique.

Dans la première réaction, on a modifié les proportions utilisées dans la littérature [147]. Un équivalent de 4-bromobenzenethiol est mis en réaction avec deux équivalents de triméthyl(vinyl)silane et 0.15 équivalent de *tert*butylperoxyde, sous reflux pendant 24 heures. On a obtenu le composé **(15)** (2-(4-bromophénylthio)éthyl)triméthylsilane, obtenu avec un rendement de 98 %.

Le spectre RMN ^1H enregistré (annexe 13), présente un singulet à $\delta = 0.04$ ppm, avec 9 protons qui représente les trois méthyles silane, deux multiplet à $\delta = 0.94$ ppm pour le CH_2 blindé, et à $\delta = 2.93$ ppm, pour le CH_2 déblindé, avec 2 protons pour chacun. Le

cycle aromatique apparaît en deux doublets, avec 2 protons pour chaque doublet, à $\delta = 7.16$ ppm et à $\delta = 7.39$ ppm, avec une constante de couplage $J = 8$ Hz.

Suite au couplage Sonogashira, de la molécule **(15)** avec la molécule **(19)**, un produit issu d'homocouplage de l'alcyne, est obtenu. Ceci implique la substitution du brome de la molécule **(15)** par l'iode, pour aboutir à plus de réactivité dans la nouvelle molécule **(16)**.

Des changements ont été enregistrés dans le spectre RMN ^1H (annexe14) du composé **(16)**, où ce dernier, a présenté deux doublets à $\delta = 7.03$ ppm et à $\delta = 7.58$ ppm, attribués au noyau aromatique.

Pour la synthèse du deuxième noyau du précurseur organique, nous avons commencé par une réaction Sonogashira, sur le 4-bromobenzaldehyde et le TMSA (Trimethylsilylacetylene), pour aboutir au composé 4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzaldehyde **(17)**. La structure de cette dernière a été caractérisée par la RMN ^1H (annexe15). Un singulet à $\delta = 0.26$ ppm, avec 9 H est attribuable au 3 groupes méthyle du TMS. Deux doublets à $\delta = 7.81$ ppm et à $\delta = 7.60$ ppm, intégrant 2 protons pour chaque doublet, correspondent au noyau aromatique. Enfin, le singulet du proton aldéhyde, est apparu à $\delta = 10$ ppm. Par la suite, la molécule (2-(4-(2,2-dibromovinyl)phenyl)ethynyl)trimethylsilane **(18)**, a été obtenue par une réaction corey-fuch, à partir de la molécule **(17)** fraîchement obtenue. Cette molécule a été caractérisée, encore une fois par RMN ^1H (annexe16) et l'apparition d'un multiplet intégrant 5 protons à $\delta = 7.46$ ppm et les 9 protons de la protection d'alcyne à 0.26 ppm. La deuxième étape de la réaction Corey-Fuch, a été la réduction du composé organique dibromé. Elle été réalisée avec de l'LDA pour obtenir la molécule (2-(4-ethynylphenyl)ethynyl)trimethylsilane **(19)**, avec un noyau aromatique substitué par deux alcyne de à chaque côté. Le premier est protégé mais le deuxième est déprotégé. La RMN ^1H (annexe 17) a confirmé la présence du proton caractéristique de l'alcyne vrai, sous forme d'un singulet à $\delta = 3.15$ ppm.

Le couplage Sonogashira entre le **(16)**, et le **(19)**, a permis d'obtenir le précurseur organique protégé (2-(trimethylsilyl)ethyl)(4-(2-(4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)phenyl)sulfane molécule **(20)**. L'analyse par

spectroscopie RMN¹H a montré deux singulets avec 9 protons pour chaque groupe TMS. Le premier à $\delta = 0.06$ ppm attribuable aux 3 groupements méthyle du côté de la fonction d'accroche, et le deuxième à $\delta = 0.26$ ppm attribuable aux 3 groupements méthyle, de la protection d'alcyne. Deux multiplets à $\delta = 0.95$ ppm et à $\delta = 2.94$ ppm, qui intègrent deux proton chacun, attribuables au deux CH₂ de la fonction d'accroche. Dans la zone aromatique, un doublet à $\delta = 7.24$ ppm qui intègre deux protons et un multiplet à $\delta = 7.44$ ppm avec 6 protons (figure 53).

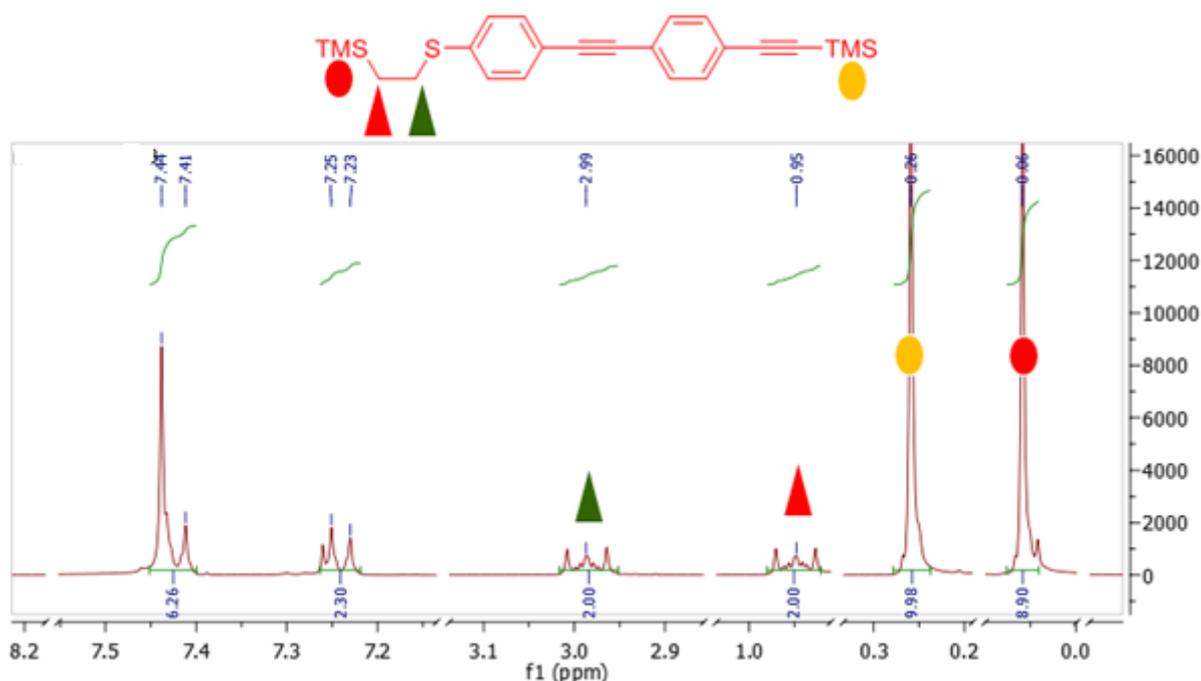


Figure 51: Spectre RMN¹H du précurseur organique protégé molécule (20).

La fonction éthyne de ce dernier, a été ensuite déprotégée dans le méthanol, en présence de K₂CO₃, afin d'obtenir notre précurseur organique (2-(4-(2-(4-éthynylphényl)éthynyl)phénylthio)éthyl)triméthylsilane (**21**). Ce dernier a été caractérisé par RMN¹H et a présenté un singulet caractéristique de la fonction alcyne à $\delta = 3.17$ ppm et la disparition des trois groupements méthyle à $\delta = 0.26$ ppm (figure 54).

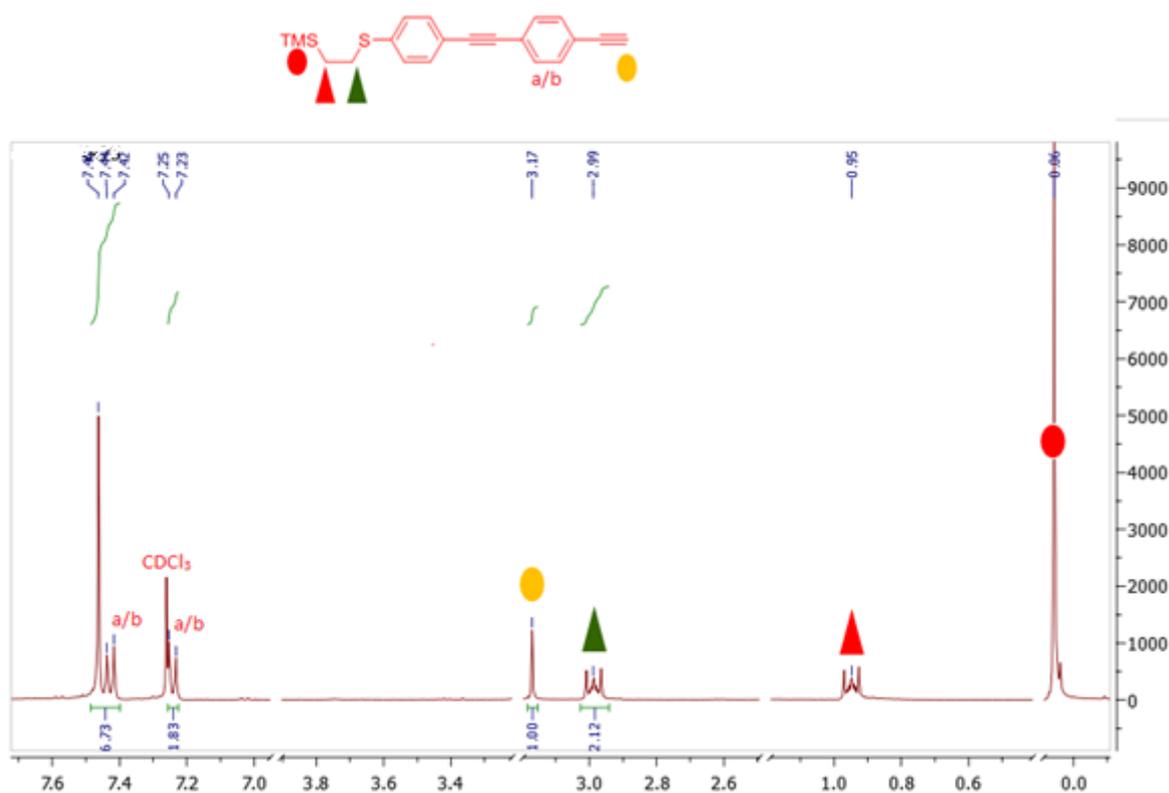


Figure 52: Spectre RMN ^1H du précurseur organique molécule (21).

1.2 Synthèse des précurseurs organométalliques à ligand cyclam

Trois types de précurseurs organométalliques ont fait l'objectif de notre travail : le premier avec le cobalt $[\text{Co}(\text{cyclam})\text{OTf}_2]\text{OTf}$, le deuxième avec le fer $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{OTf}_2]\text{OTf}$, et le dernier avec le chrome $[\text{Cr}(\text{cyclam})\text{OTf}_2]\text{OTf}$.

1.2.1 Synthèse du $[\text{Co}(\text{cyclam})\text{OTf}_2]\text{OTf}$

Le précurseur $[\text{Co}(\text{cyclam})\text{OTf}_2]\text{OTf}$ a été préparé en solubilisant le cyclam dans du méthanol, en milieu désaéré, puis une quantité d'HCl concentré a été ajoutée, pour précipiter notre complexe. Après une recristallisation, par diffusion lente d'éther dans une solution d'acétone, le complexe **(22)** a été obtenu, sous forme de cristaux verts [148]. Sa structure est caractérisée par rayons X (figure 56).

Le complexe **(23)** quand à lui, a été obtenu par l'ajout d'environ 40 équivalents de l'acide triflique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), sous reflux et pendant trois heures, afin d'éliminer tout l'HCl (figure 55).

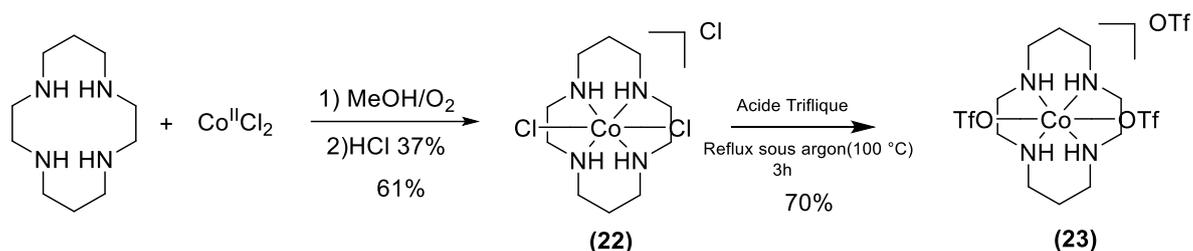


Figure 53 : Synthèse du précurseur du $[\text{Co}(\text{cyclam})\text{OTf}_2]\text{OTf}$.

1.2.1.1 Etude cristallographique

Le complexe **(22)** a été étudié par cristallographie aux rayons X. l'affinement structural du cristal a été réalisé dans le groupe d'espace non centrasymétrique tétragonale P $42/m$. Les paramètres de la maille sont : $a = 7.5267(3)\text{ \AA}$, $b = 7.5267\text{ \AA}$, $c = 13.3806(6)\text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Le traitement des données enregistrées, la localisation des atomes et l'affinement de la structure ont été réalisés, en utilisant différents programmes et logiciels de cristallographies.

La structure (figure 56) a été résolue par des méthodes directes, en utilisant le programme SIR97 [149], puis affinée avec des méthodes de moindres carrés, à matrice

complète basées sur F2 (SHELXL-97) [150]. Tous les atomes non-hydrogène ont été raffinés avec des paramètres de déplacement atomique anisotropes. Les atomes H ont finalement été inclus dans leurs positions calculées. Un raffinement final sur F2 avec 869 intensités uniques et 47 paramètres a convergé à $(R(F2) = 0,0850 (R(F) = 0,0367))$ pour 858 réflexions observées avec $I > 2\sigma(I)$. Les données d'analyse du cristal, sont rapportées dans le tableau 6

Tableau 5: Données cristallographiques du composé 22.

Formule chimique	$C_{10} H_{24} Cl_3 Co N_4$
Poids moléculaire	365.61
Système cristallin	Tetragonal
Groupe d'espace	$P 4_2/m$
Nombre de motifs par maille (Z)	2
a (Å)	$a = 7.5267(3) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$
b (Å)	$b = 7.5267 \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$
c (Å)	$c = 13.3806(6) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	$758.03(7) \text{ \AA}^3$
Masse volumique ρ (g/cm ³)	1.602
Température (°K)	150
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1.650 mm^{-1}
Réflexions collectées / uniques	7595 / 869 [$R(\text{int})^a = 0.0174$]
Réflexions [$I > 2\sigma$]	858
Nombre des paramètres	47
Facteurs de fiabilité	$R1^c = 0.0370, wR2^d = 0.0853$

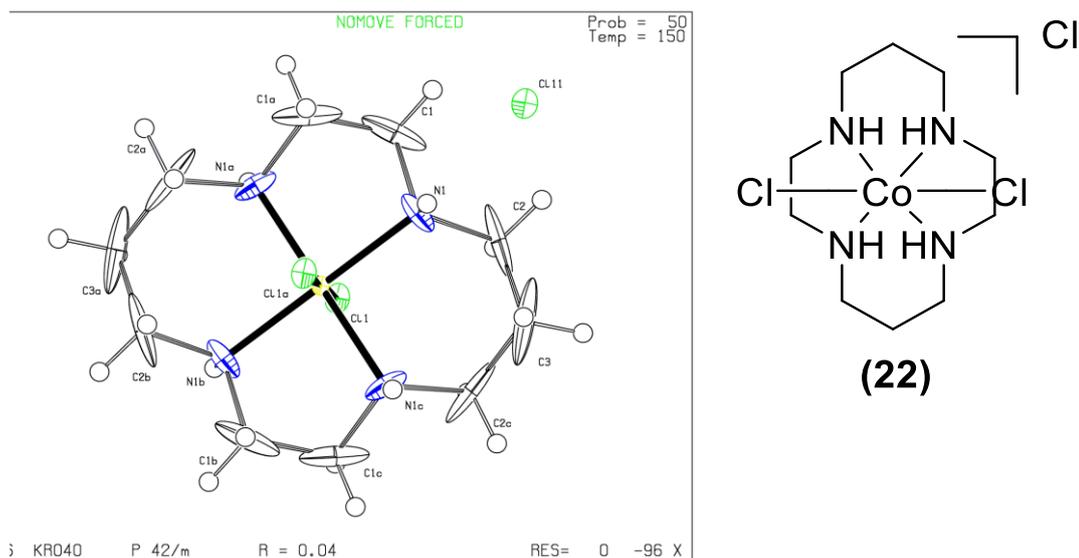


Figure 54 : Structure aux Diffraction des Rayons X sur monocristal du composé (22).

1.2.2 Synthèse du $[Fe(cyclam)OTf_2]OTf$

La deuxième synthèse consiste en l'élaboration du précurseur $[Fe(cyclam)OTf_2]OTf$. Cette synthèse a été effectuée en deux étapes. La première consiste à établir une coordination entre le fer et les tétradants du cyclam, pour aboutir au complexe (24) sous forme de poudre jaune. La seconde consiste en la substitution des chlorures par des triflates et l'élimination complète de l'HCl, pour aboutir à la molécule cible (25), tout en suivant le procédé de synthèse (figure 57).

Comme les deux complexes sont des systèmes paramagnétiques, l'enregistrement des spectres RMN^1H n'a pas été possible et la caractérisation a été faite par spectroscopie Infrarouge.

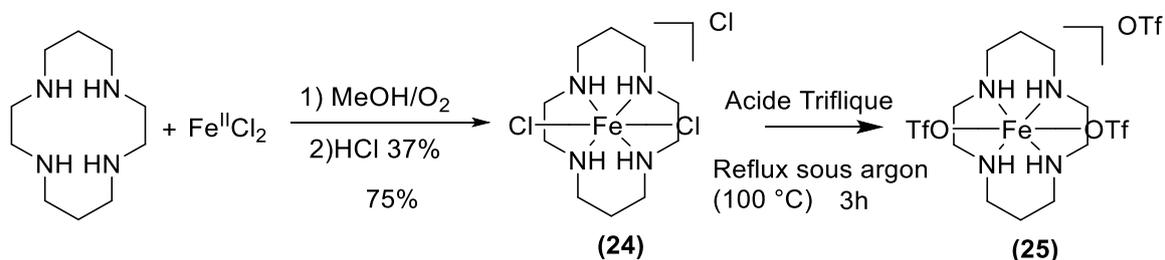


Figure 55: Synthèse du précurseur Organométallique $[Fe(cyclam)OTf_2]OTf$.

Sur le spectre IR (figure 58), nous avons pu constater les bandes d'absorption associées aux vibrations d'élongation symétriques, ν_s (N-H) est observée à $\nu_s = 3194$

cm^{-1} et $\nu_s(\text{CH}_2)$ à $\nu_s = 2873 \text{ cm}^{-1}$, et asymétriques comme une bande intense à $\nu_{\text{as}} = 887 \text{ cm}^{-1}$ fréquemment observée dans la région de flexion N-H et zone de bascule CH_2 pour le complexe trans [119]. Nous avons aussi constaté une autre bande assujettie au triflate vers 1024 cm^{-1} .

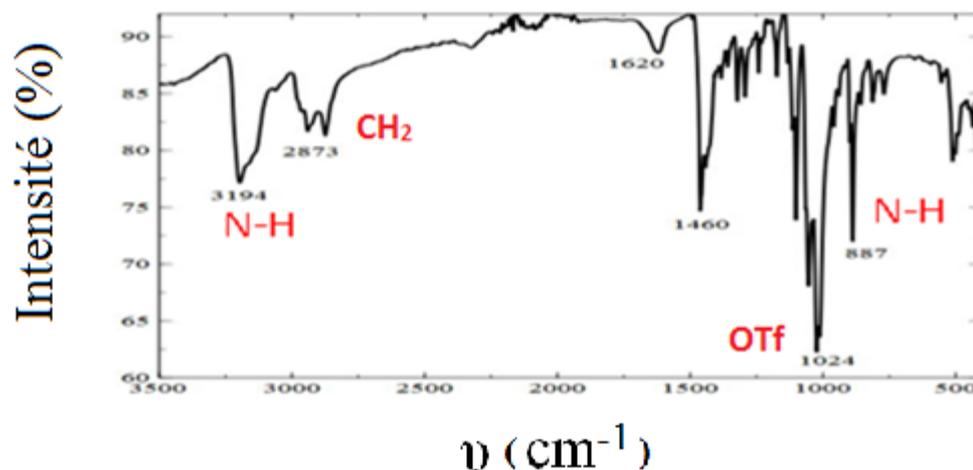


Figure 56: Spectre infrarouge ATR du complexe $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{OTf}_2]\text{OTf}$.

1.2.3 Synthèse du $[\text{Cr}(\text{cyclam})\text{OTf}_2]\text{OTf}$

Pour synthétiser le troisième précurseur organométallique, il a fallu tout d'abord préparer le $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ à partir de CrCl_3 anhydre. Ce dernier a été manipulé dans une boîte à gants, sous atmosphère inerte. La quantité désirée a été transférée dans un Schlenk contenant déjà du zinc bien sec, et toujours sous atmosphère inerte. Nous avons canulé du THF bien sec et dégazé en maintenant l'agitation jusqu'à l'obtention d'une pâte bien épaisse. Cette dernière a été lavée avec du CH_2Cl_2 sec, et l'éther diéthylique, afin d'éliminer tous le zinc.

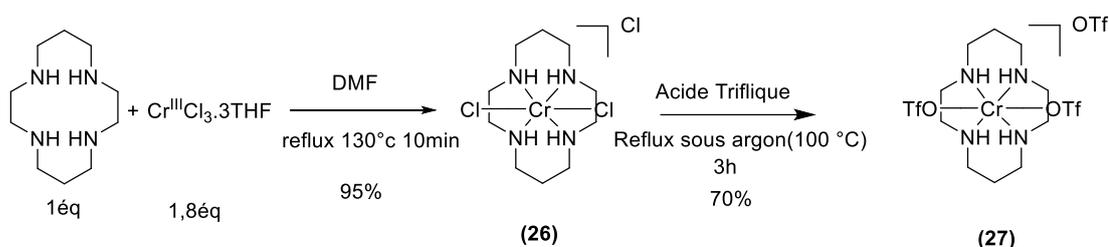


Figure 57: Synthèse du précurseur organométallique $[\text{Cr}(\text{cyclam})\text{OTf}_2]\text{OTf}$.

La synthèse des complexes (**26**) et (**27**) a été effectuée selon le protocole schématisé sur la figure 59). Les deux complexes chromés sont paramagnétiques et leur caractérisation a été effectuée à l'aide de spectres infrarouges.

Le spectre infrarouge ATR du complexe (**26**), présente des bandes d'absorption des vibrations d'élongation symétriques de (N-H) à $\nu = 3070 \text{ cm}^{-1}$ et de déformation à $\nu = 850$. Ajouté à cela, une bande de vibration apparaît à $\nu = 2858 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à (CH_2) (figure 60). ceci confirme que le complexe cis est majoritairement obtenu [145].

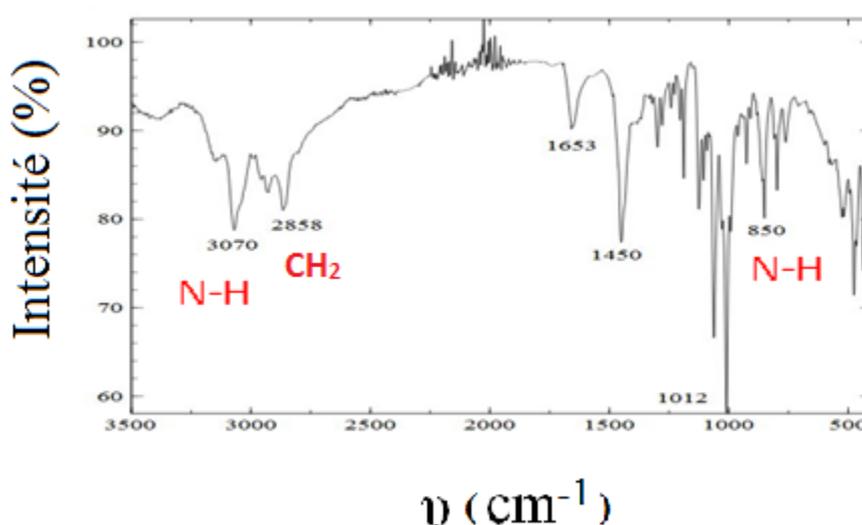


Figure 58: Le spectre infrarouge (ATR) du complexe $[\text{Cr}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

1.3 Synthèse du complexe du cobalt

L'intérêt porté sur le choix de synthèse du complexe de cobalt se justifie par la qualité diamagnétique de cet élément. Cette approche nous donne la possibilité de confirmer la structure des produits de synthèse par RMN.

Différents modèles de synthèse, de ce type de complexes, ont été évoqués dans la littérature[129]. Dans la plus part des cas, il est question de préparer le carbolithien, à partir de précurseur organique, et puis et sous une basse température, le canulé dans un Schlenk, contenant déjà le précurseur organométallique. Pour la synthèse du complexe du cobalt, nous avons choisi de suivre la méthode décrite par Paul et al [145]. Cette méthode consiste à solubiliser le précurseur organique (**21**) dans le THF sec, et le canulé directement dans le Schlenck contenant le précurseur organométallique (**23**),

déjà solubilisé dans le THF sec à -78°C . A cette température, nous avons ajouté le n-BuLi, à basse température, et nous avons laissé réagir pendant une heure, puis deux heures, avec augmentation progressive de la température jusqu'à atteindre la température ambiante. Le solvant du milieu réactionnel a été évaporé, et sous argon, le produit brut a été filtré sur une colonne de gel de silice, en utilisant le mélange éluant acétonitrile, dichlorométhane (3/7), pour aboutir à notre complexe cible **(28)** (figure 61).

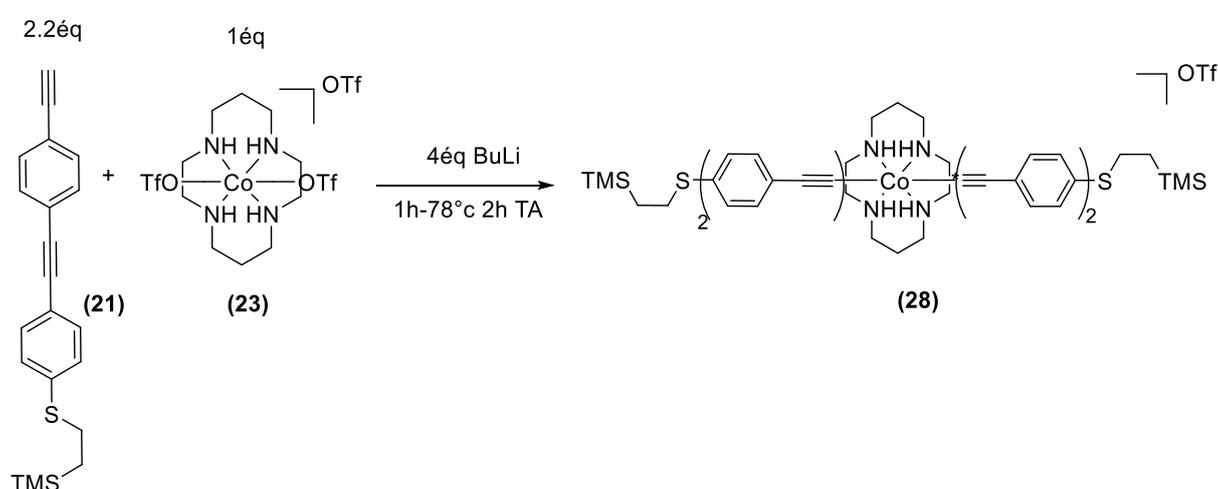


Figure 59: Synthèse du complexe cobalt.

1.3.1 Caractérisation du fil moléculaire cobalt acétylure à ligand cyclam

Grace à son caractère diamagnétique, le complexe cobalt nous a présenté un large choix de confirmation de structure, usant d'analyses RMN ainsi que d'autres méthodes d'analyse.

1.3.1.1 RMN ^1H

Le spectre RMN ^1H du complexe **(28)**, a présenté un singulet à 0.08 ppm avec 18 protons, qui correspond aux trois groupes méthyle des deux TMS, un multiplet à 0.97 ppm qui intègre quatre protons des deux CH_2 , trois autres multiplets entre 2.60 ppm et $\delta = 2.92$ ppm attribuable au CH_2 du Cyclam. Un multiplet à 2.98 ppm avec quatre protons attribuable aux deux CH_2 . Un pic large est observé à 4.12 ppm, avec quatre

protons N-H du cyclam. Les protons aromatiques des quatre noyaux apparaissent dans l'intervalle de 7.23-7.50 ppm (figure 62).

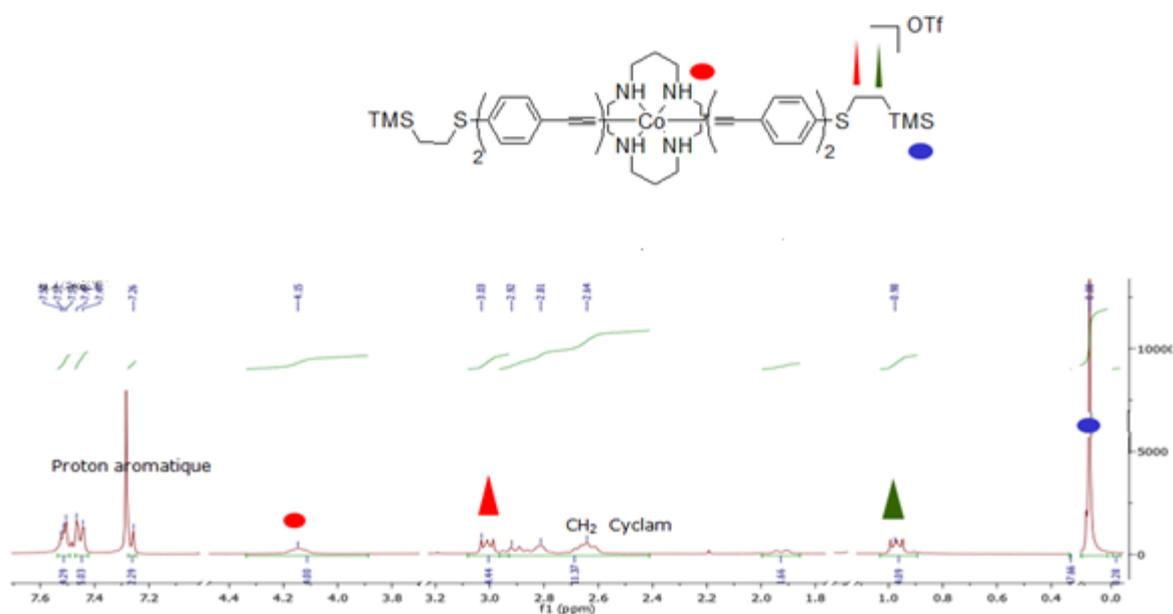


Figure 60: Spectre RMN^1H du fil moléculaire du cobalt (28) dans $CDCl_3$.

1.3.1.2 Spectre Infrarouge

Nous avons pu distinguer, sur le spectre IR (figure 63), la petite bande à $\nu = 2098 \text{ cm}^{-1}$, qui représente la plus importante bande dans le spectre, vu qu'elle est due à l'étirement de la liaison $Co-C\equiv C$. Les fréquences vibratoires $C\equiv C$ ont souvent été utilisées pour déterminer les forces relatives des liaisons $C\equiv C$ et la nature de la liaison acétylure métallique [116, 151]. La force de la liaison $C\equiv C$, dans un complexe acétylure, dépend à la fois du caractère ionique de la liaison $M-C\equiv CR$, et des interactions p-acétylure métalliques.

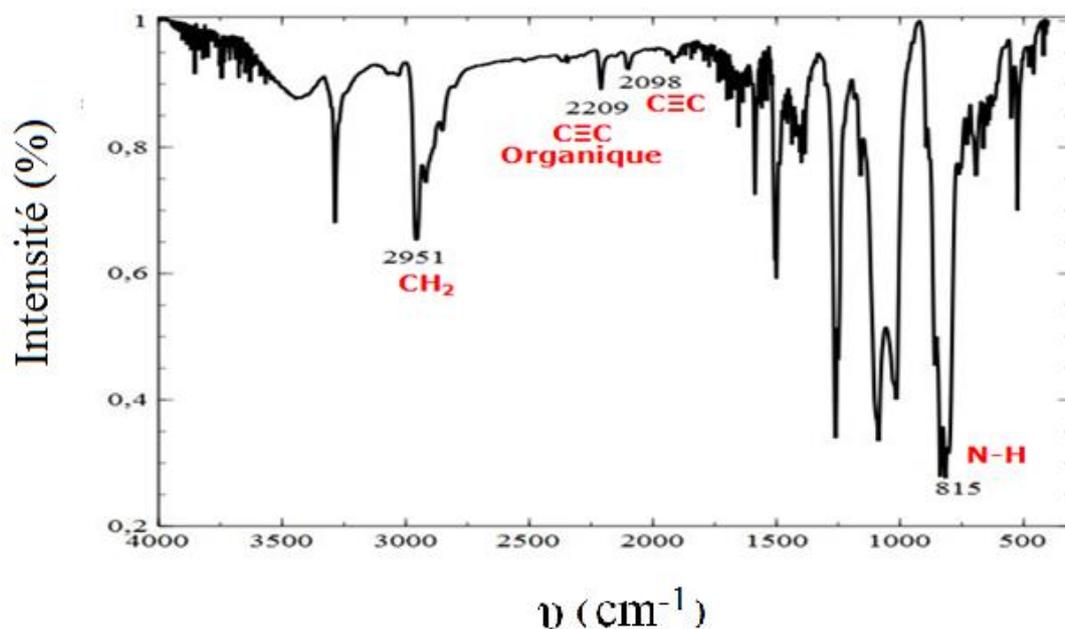


Figure 61: Spectre IR du complexe cobalt cible (28).

1.3.1.3 Spectre UV visible

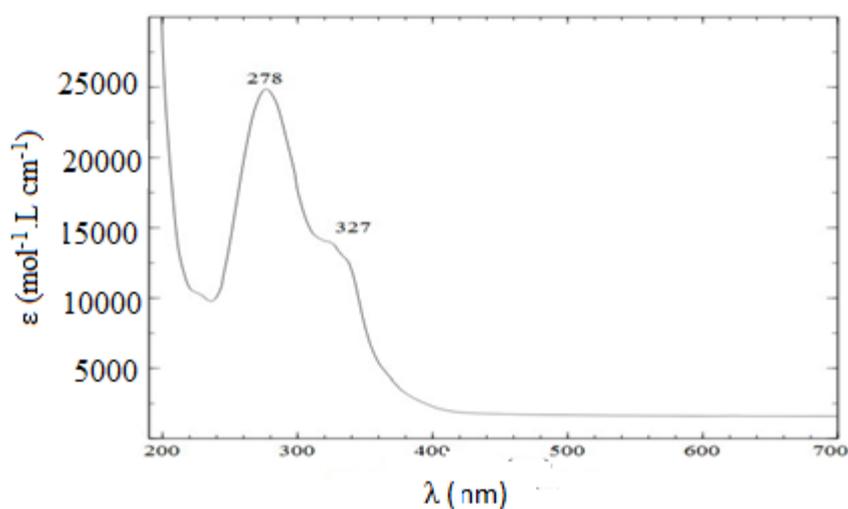


Figure 62: Spectre UV-visible dans CH_3CN du complexe cobalt cible (28)

Sur le spectre UV (figure 64), les bandes LMCT qui apparaissent dans la région UV avec des longueurs d'ondes $\lambda_{\text{max}} = 278$ et 327 nm, proviennent des deux N centraux,

et la bande de la liaison $C\equiv C$ [98]. Nous avons remarqué l'absence des bandes de transitions d-d, qui apparaissent généralement dans la région visible.

1.4 Synthèse du fil moléculaire Fer acétylure à ligand cyclam

Avant de procéder à la synthèse de ce fil moléculaire, nous avons procédé à la synthèse d'un complexe modèle, avec l'éthynyl benzène comme ligand organique, afin de fournir des paramètres propices à la synthèse de ce type de complexe, selon les travaux cités dans la littérature [110, 119, 127].

1.4.1 Synthèse du complexe fer $[Fe(cyclam)(C_2Ph)_2]OTf$

Pour aboutir à la synthèse du complexe (29), nous sommes référés aux travaux de Tong Ren et al [119]. La méthode consiste à préparer le carbolithien, à partir du précurseur organique (l'éthynyl benzène), puis l'ajouté au complexe triflate solubilisé dans le THF sec, à température ambiante et sous agitation. Après une heure de réaction, la couleur de la solution devient magenta. La solution a été filtrée sur une colonne de silice, en éluant avec 30% de CH_3CN dans CH_2Cl_2 . Après élimination du solvant, le résidu huileux a été versé dans de l' Et_2O froid, pour aboutir au solide (figure 65).

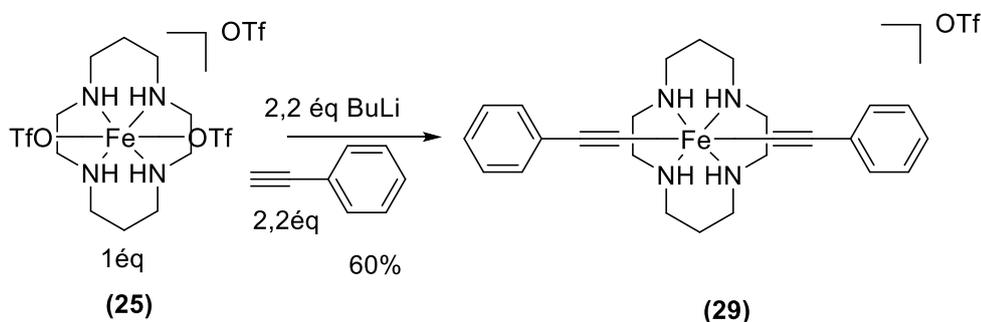


Figure 63: Schéma de synthèse du complexe fer modèle (29).

1.4.2 Analyse du complexe $[Fe(cyclam)(C_2Ph)_2]OTf$

1.4.2.1 Spectre IR complexe modèle

Il a été très difficile de mettre en valeur la bande, associée à l'étirement de la liaison $Fe-C\equiv C$, sur le spectre IR (ATR). Ceci est dû à l'accumulation du bruit dans la zone voisinant 2000 cm^{-1} . Par contre, et en utilisant une pastille formée par ajout de KBr, le spectre enregistré, a présenté une petite bande vers 2077 cm^{-1} , comme décrite dans la littérature [119] (figure 66).

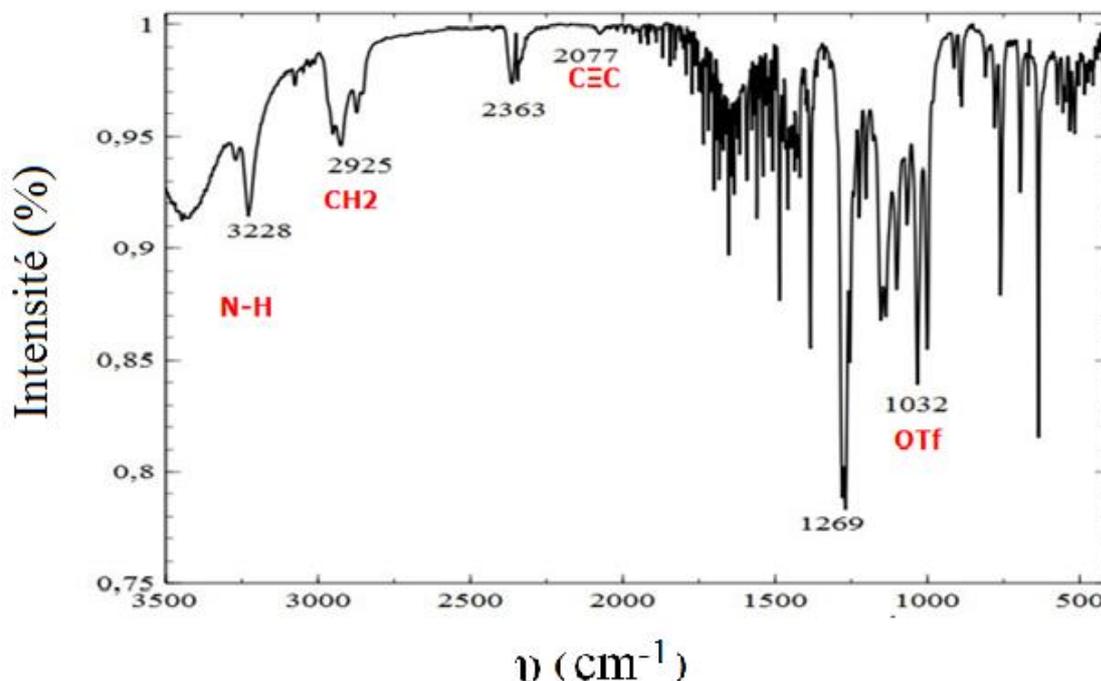


Figure 64: Spectre IR du complexe $[Fe(cyclam)(C_2Ph)_2]$.

1.4.2.2 Spectre UV-visible du complexe modèle

Sur l'enregistrement du spectre UV-visible effectué dans l'acétonitrile, nous avons noté, dans la région visible, quatre bandes de faibles intensités avec des λ_{max} (nm) de: 554, 501, 444, et 408. Ces bandes représentent, selon la littérature, les transitions d-d [98]. La bande LMCT (ligand métal charge transfert) est apparue dans la région UV avec une $\lambda_{max} = 364$ nm. Cette bande provient des deux N centraux et la liaison $C\equiv C$. Ces résultats concordent aux travaux de T.Ren et al [119] (figure 67).

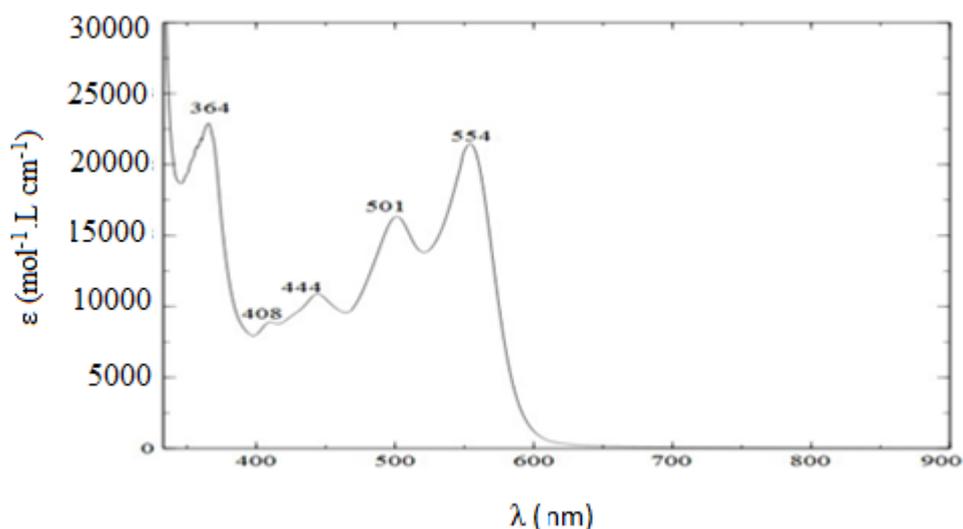


Figure 65: Spectre UV-visible dans CH_3CN du $[Fe(cyclam)(C_2Ph)_2]OTf$.

1.4.2.3 Etude cristallographique du complexe (29)

Le monocristal du complexe modèle (29) a été cultivé par diffusion lente. Cette diffusion a été réalisée par une solution de CH_3CN saturée en composé complexe, sur une solution d' Et_2O /hexanes de (9: 1, v/v).

Les données de diffraction de rayons X pour le complexe (29), ont été obtenues par un diffractomètre de plaque d'image, en utilisant le rayonnement $Cu K_\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) à 150 K. L'affinement structural, a été réalisé dans le groupe d'espaces $P2_1/c$. Les paramètres de la maille sont de : $a = 9.5167(6) \text{ \AA}$, $b = 11.79 \text{ \AA}$, $c = 12.16(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90.25^\circ$ et $\gamma = 90^\circ$. Le traitement des données enregistrées, la localisation des atomes et l'affinement de la structure (figure 68), ont été réalisés en utilisant différents programmes et logiciels cristallographiques. Les structures ont été résolues en utilisant le programme de solution de structure DIRDIF2008 [152] et affinés, en utilisant SHELXTL [153].

Tableau 6: Données cristallographiques du $[Fe(cyclam)(C_2Ph)_2]OTf$

Formule chimique	$C_{27}H_{34}F_3FeN_4O_3S$
Poids moléculaire	607.50
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Nombre de motifs par maille (Z)	2
a (Å)	$a = 9.5167(6)\text{Å}, \alpha = 90^\circ$
b (Å)	$b = 11.79\text{Å}, \beta = 90.25^\circ$
c (Å)	$c = 12.16(6)\text{Å}, \gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	$1357(1)\text{Å}^3$
Masse volumique ρ (g/cm ³)	1.455
Température (°K)	150
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	5.556 mm^{-1}
Réflexions collectées / uniques	13 139/ 1940 [R(int) = 0.069]
Facteurs de fiabilité	$R1^c = 0.076, wR2 = 0.216$

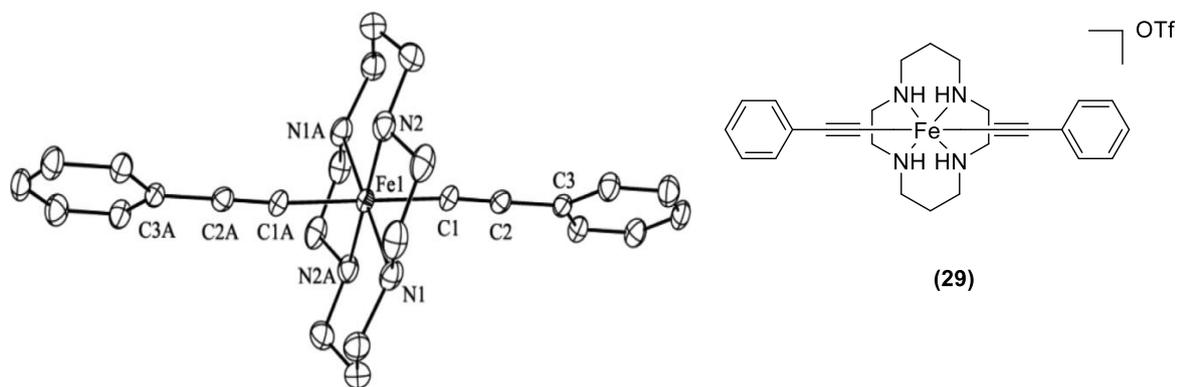


Figure 66: Structure aux Diffraction des Rayons X sur monocristal du complexe modèle (29).

1.4.3 Synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{cyclam})(\text{C}_4\text{Ph}_2\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{TMS})_2]\text{OTf}$

De la même façon que le complexe modèle a été préparé, nous avons procédé à la synthèse du complexe (30). Le carbolithien a été préparée à partir du ligand organique (21), puis canulé avec le complexe fer cyclam Triflate (25), dissout dans le THF sec. La réaction a été maintenue pendant une heure, à basse température, puis deux heures à température ambiante. Enfin quelques gouttes d'eau ont été ajoutées, pour mettre terme à la réaction (figure 69). Le mélange réactionnel a été filtré sur gel de silice « short plug », élué avec 30% de CH_3CN dans CH_2Cl_2 . Le résidu a été lavé dans le pentane sec. Le complexe (30) a été obtenu sous forme de poudre, de couleur magenta (figure 69).

Plusieurs tentatives de recristallisation ont été effectuées sur notre produit, pour aboutir à une bonne forme cristalline, mais ceci n'a pas connu de succès. Le meilleur résultat, qu'on pu avoir, a été des cristaux sous forme aiguilles de couleur violet qui ne diffractent pas les rayons X.

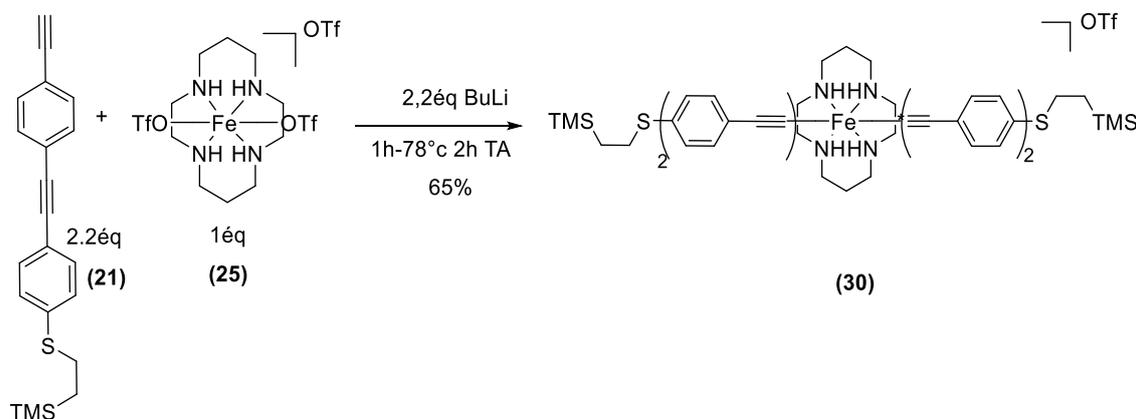


Figure 67: Schéma de synthèse du complexe fer cible.

1.4.4 Analyse du complexe fer $[\text{Fe}(\text{cyclam})(\text{C}_4\text{Ph}_2\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{TMS})_2]\text{OTf}$

1.4.4.1 Spectre IR

Le spectre IR (figure 70), présente deux petites bandes à $\nu = 2105 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 2209 \text{ cm}^{-1}$, représentant, respectivement, l'étirement de la liaison acétylure métallique et celui de la liaison acétylure organique, ont été observées.

Aussi, les bandes d'absorption des vibrations d'élongation symétrique du (N-H) et (CH_2) à 3286 cm^{-1} et à 2956 cm^{-1} , respectivement. Ajouté à cela, l'antisymétrique, via

une bande intense à 850 cm^{-1} de (N-H). ceci confirme que le complexe cis est majoritairement obtenu [119].

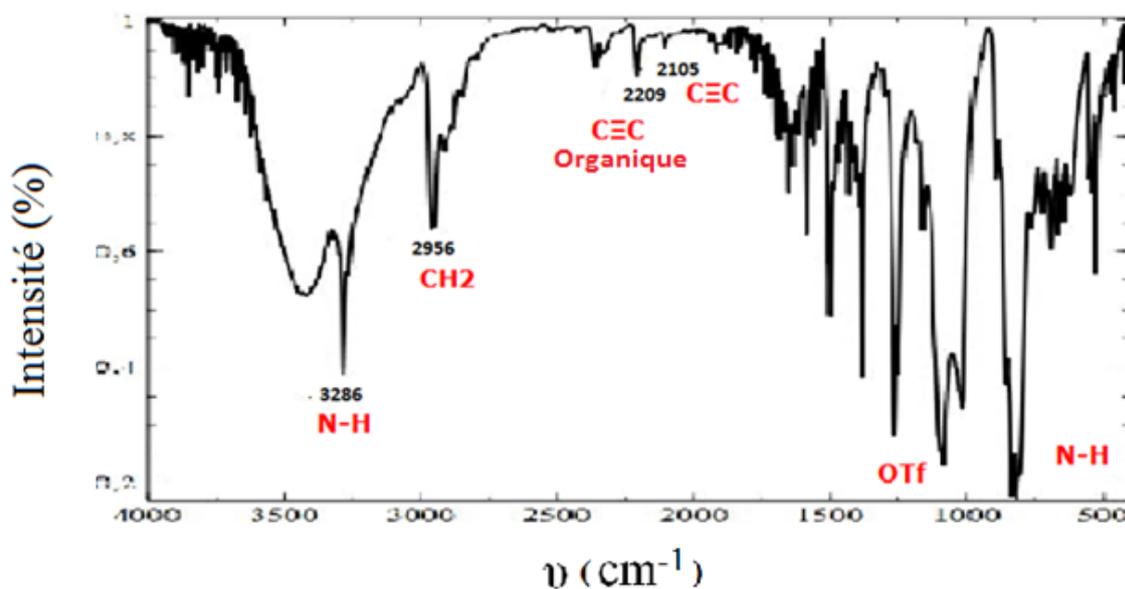


Figure 68: Spectre IR du complexe fer cible (30).

1.4.4.2 Spectre UV-visible

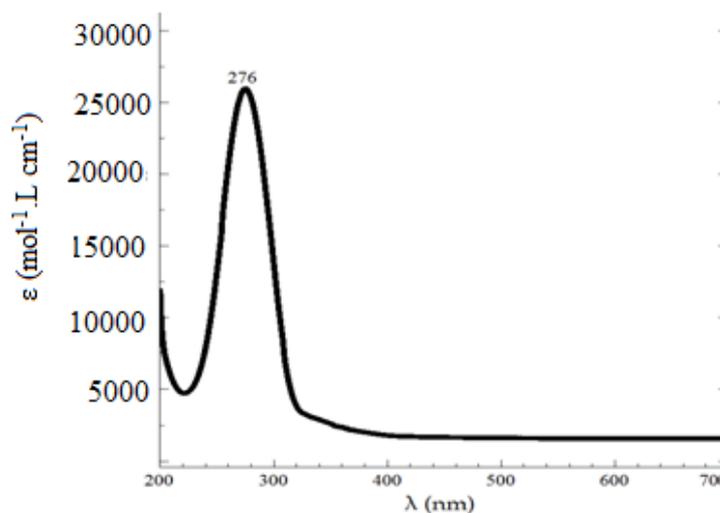


Figure 69: Spectre UV-visible dans CH_3CN du complexe fer cible (30)

La (figure 71), présente le spectre UV-visible du complexe (30). Une seule bande intense, représentant le transfert de charge entre le ligand et le fer, a été enregistrée à

une maximal de $\lambda_{\max} = 276$ nm. Les transitions d-d, qui apparaissent dans la région visible avec une très faible absorbance par rapport à celles des transitions LMCT, n'ont pas été observées.

1.4.5 Synthèse du fil moléculaire Chrome acétylure à ligand cyclam

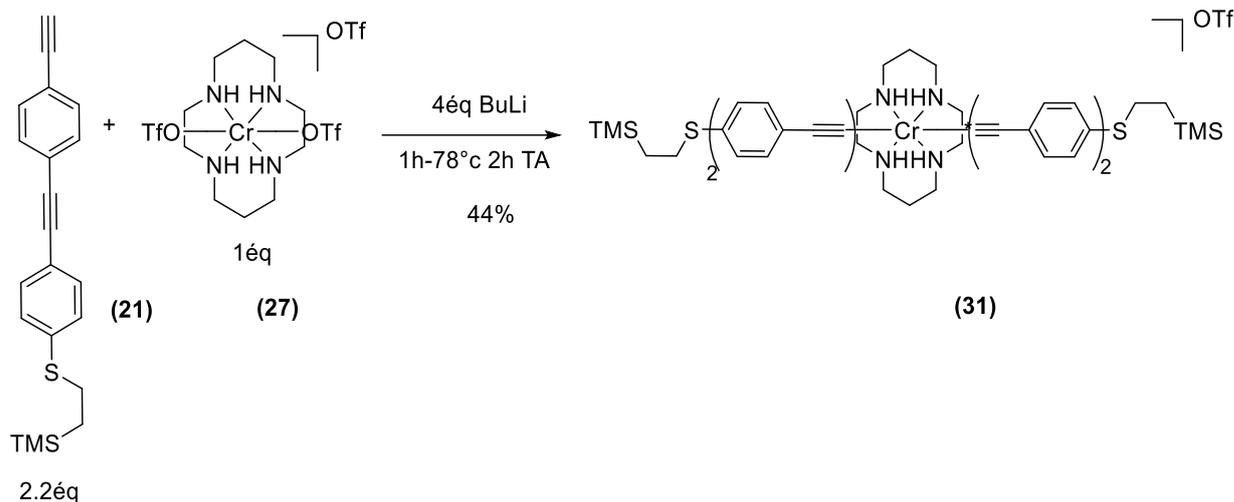


Figure 70: Schéma de synthèse du complexe chrome cible (31).

La synthèse (figure 72) a été entamée par la préparation du carbolithien, à partir d'une quantité de 2,2 équivalents du ligand organique (21), avec 4 équivalents du n-butyllithium, sous à température. Le carbolithien a été transféré dans un Schlenk contenant le complexe (27), dissout dans de l'éther diéthylique sec. La température a été augmentée progressivement jusqu'à température ambiante, et la réaction a été maintenue pendant deux heures. La réaction a été stoppée par introduction de quelques gouttes d'eau, au milieu réactionnel. Le solvant a été évaporé, le mélange réactionnel filtré sur la silice « Short-Plug » avec le mélange éluant acétonitril-dichlorométhane (3/7). Le produit réactionnel a été lavé avec l'éthanol et le pentane pour aboutir à une poudre marron. Les tentatives de recristallisation n'ont pas donné lieu à des formes satisfaisantes de cristaux.

1.4.6 Analyse du complexe chrome $[\text{Cr}(\text{cyclam})(\text{C}_4\text{Ph}_2\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{TMS})_2]\text{OTf}$

1.4.6.1 Spectre IR

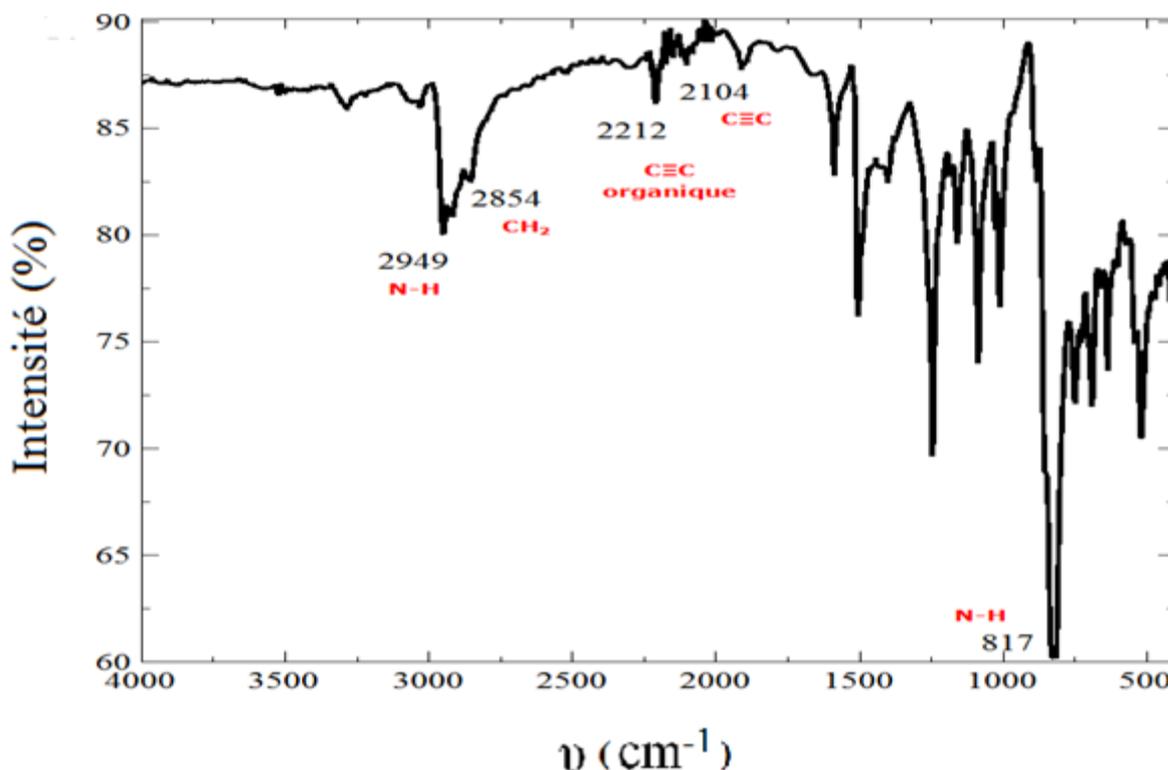


Figure 71: Spectre IR du complexe chrome cible (31).

La bande intense enregistrée sur le spectre IR (figure 73), à 817 cm^{-1} , est due à la vibration de l'amine secondaire (cyclam). Elle a confirmé l'obtention d'un complexe d'une géométrie trans, car en effet, celui de la géométrie cis, doit présenter au moins cinq bandes, réparties uniformément entre $\nu = 800\text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 910\text{ cm}^{-1}$ [145]. Une autre petite bande a été observée sur ce spectre, à $\nu = 2104\text{ cm}^{-1}$. Cette dernière est la plus importante, vu qu'elle est représentative de l'étirement de la liaison $\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{C}$, et puisque les fréquences représentant les complexes $\text{L}-\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ sont inférieure à celles des $\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ [151], la deuxième petite bande à $\nu = 2212\text{ cm}^{-1}$, est attribuable au $\text{C}\equiv\text{C}$ organique se situant entre les deux cycles aromatiques. Les bandes d'absorption, associées aux vibrations d'élongation symétriques, de l'amine secondaire (N-H) et de la liaison (C-H), ont été observées à $\nu = 2949\text{ cm}^{-1}$ et à $\nu = 2854\text{ cm}^{-1}$, respectivement.

1.4.6.2 Spectre UV-visible

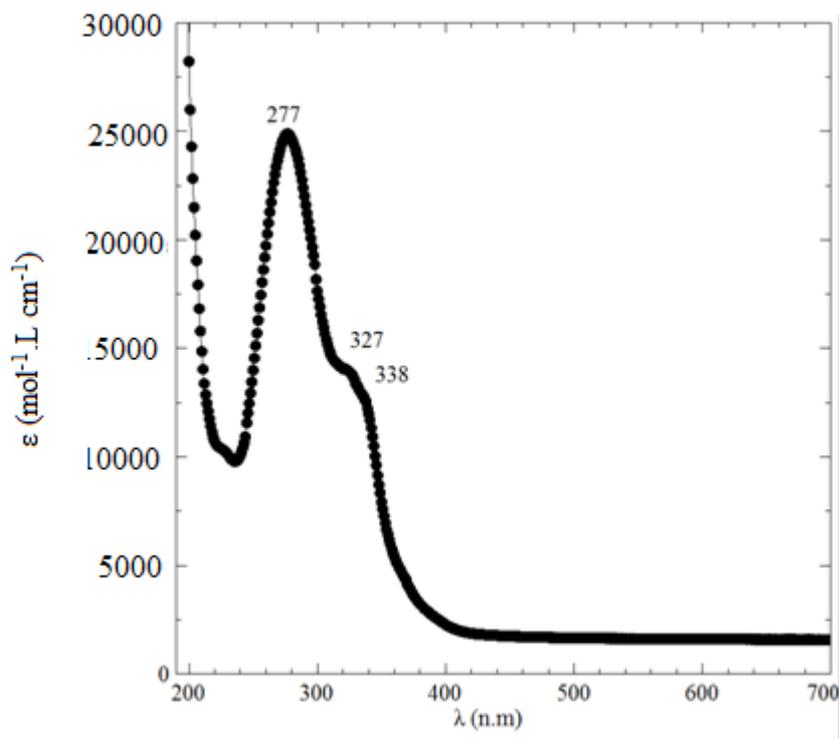


Figure 72: Spectre UV du complexe chrome cible (31) dans CH_3CN .

Le spectre UV-visible, du composé (31), a été enregistré en utilisant l'acétonitril, comme éluant. L'enregistrement ne présente pas de bandes correspondant aux transitions d-d. Ces bandes sont généralement modestes dans la plupart de ce type de complexes [98]. Dans la région UV, trois bandes ont été enregistrées à $\lambda_{max} = 277$, 327 et 338 nm, représentant des transitions LMCT assujetties, éventuellement, aux deux N centraux et de la liaison $C\equiv C$ (figure 74).

2 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons arboré la synthèse de trois nouveaux fils moléculaires, des complexes à base de métaux de transition (3d), à ligand acétylure, supportés par cyclam. La structure d'un seul complexe, à base de cobalt, a été confirmée, grâce à sa propriété diamagnétique. Cette qualité nous a permis d'effectuer des analyses par RMN qui ont permis une vue très claire sur la structure du composé. Pour les deux autres complexes, paramagnétiques (fer et chrome), nous sommes toujours à la recherche de paramètres, nous permettant l'obtention de bonnes formes cristalline, afin

de réaliser des analyses par rayon X, et confirmer avec certitude la structure de ces composés.

Conclusion générale

Le travail, effectué dans cette étude, nous a permis, l'élaboration de divers fils moléculaires, à savoir, des fils moléculaires de type OPE (oligo (phénylène éthylène)), et puis des complexes métal-acétylure à ligand cyclam.

La première partie de ce travail, a consisté en l'élaboration de quatre fils moléculaires de type OPE et leur caractérisation. Deux d'entre eux sont des fils nouveaux, substitués avec des groupements Nitro et Fluoro. Les fils moléculaires ont été conçus dans le but d'obtenir de divers niveaux d'énergie HOMO-LUMO, effectuer des mesures de conductivité, et puis rationaliser l'effet d'épinglage.

Le calcul des niveaux d'énergie HOMO par (DFT), pour toutes les molécules, ainsi que les mesures de conductivité (préliminaires), utilisant les méthodes CP-AFM et MCBJ, ont été effectués en collaboration avec d'autres groupes de recherche. Les premiers résultats ont déterminé l'efficacité de l'effet d'épinglage, dû à la polarisation de la liaison Au-S. La principale conclusion est que les décalages significatifs du niveau HOMO, sous l'influence de substituant électro-attracteurs, sont fortement atténués, lorsque les molécules sont mises en contact avec des électrodes en Or, avec la même densité surfacique et la même géométrie de contact. L'insertion d'espaces saturés paraît un moyen simple d'atténuer l'effet d'épinglage, par réduction du fort couplage établi entre les fils moléculaires et l'électrode.

La deuxième partie de ce travail, présente l'élaboration de trois fils moléculaires, des complexes acétylures métalliques à ligand cyclam, réalisés avec trois métaux de transition, de troisième période, différents.

Un seul de ces composés qu'est celui du Co^{III} , a été caractérisé par analyse RMN¹H, vu sa nature diamagnétique. L'analyse structurale par diffraction X (monocristal) est le seul moyen d'avoir la certitude structurale des deux autres complexes paramagnétiques, citée ci-dessus. Sur ce, une bonne structure cristalline présentant une bonne diffraction des rayons X, nous permettrait ces compléments d'analyse.

Les complexes métal-acétylures portés par le ligand cyclam, ont des propriétés très intéressantes, qui n'attendent qu'une application, dans le domaine de l'électronique moléculaire.

Partie Expérimentale

1 Produits et matériels

1.1 Solvants et réactifs

Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère inerte, suivant les procédés de Schlenk. Les solvants utilisés pour le lavage et l'extraction proviennent de Sigma Aldrich. Aucune purification n'a été effectuée avant leur usage. Le diéthyléther, le pentane, le dichlorométhane et le toluène, utilisés dans les réactions et la cristallisation, ont été purifiés dans un appareil de distillation de type MB SPS-800 MBRAUN. D'autres solvants, comme le 1,2-dichloroéthane, le triméthylamine (Et_3N), le diisopropylamine et le diisopropyléthylamine ont été distillés sur CaH_2 . Le tétrahydrofurane (THF) a été distillés, sur sodium / benzophénone, sous argon, en utilisant les procédures standard. Les produits commerciaux ont été achetés auprès d'Acros, Alfa Aesar et Sigma Aldrich. Ces derniers ont été utilisés sans autre purification.

1.2 Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR ont été enregistrés par un spectromètre IR Affinity-1 (CSHIMAD20), géré par GladiATR.

1.3 Analyse élémentaire et spectrométrie de masse

L'analyse élémentaire a été réalisée au laboratoire : CNRS pour la microanalyse; Centre régional de mesures physiques de l'Ouest (CRMPO-Rennes).

Les spectres de masse, à haute résolution (HRMS), ont été enregistrés par un spectromètre ZabSpec TOF (LSIMS à 4 kV) Bruker MicroTof-Q II, au CRMPO (Centre régional de mesures physiques de l'Ouest), à Rennes.

1.4 Étude cristallographique aux rayons X

La collecte des données monocristallines a été réalisée, à température ambiante, à rayonnement $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), avec un diffractomètre Nonius KappaCCD (au Centre de Diffractométrie de Rennes).

1.5 Spectroscopie UV-visible

Les mesures UV-Visibles ont été effectuées par un spectromètre SPECORD 205 géré par le logiciel VARIAN Cary 5000, en utilisant des cuves en quartz.

1.6 Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ont été enregistrés par un spectromètre de résonance magnétique nucléaire de type BRUKER AVANCE III 400 MHz (Utilisant 400 MHz pour le ^1H et 101 MHz pour le ^{13}C), et de type BRUKER Avance I 300 (Utilisant 300 MHz pour le proton, 75,5 MHz pour le carbone 13 et 121.5 MHz pour le phosphore 31).

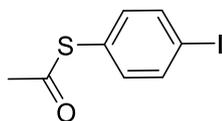
Les déplacements chimiques ont été donnés, par rapport aux pics de solvants résiduels (CHCl_3 ou CH_2Cl_2), en ppm (partie par million), pour la RMN ^1H et ^{13}C .

2 Modes opératoires et caractéristiques

2.1 Synthèse de la molécule (1) : I-C₆H₄-S-CO-CH₃

Une quantité de 1,4-diiodobenzène (3.00 g, 0.01 mole, 1 éq) et de 100 ml d'éther, ont été introduites dans un Schlenk, sous argon et sous agitation. Quand la température du mélange atteint -78°C , une quantité de (10 ml, 0.1 mole, 1.8 éq) de t-BuLi, a été ajoutée à ce dernier. Une fois la température atteint à -10°C , du soufre (290 mg, 1.13 mmole, 0.13 éq), a été ajouté et la température de réaction a été augmentée à 0°C , pendant 30 minutes. Le mélange a été, de nouveau refroidi à -78°C et, en une seule fois, du chlorure d'acyle (900 mg, 12 mmole, 1 éq) a été ajouté. Dans ces conditions, la solution a subi une agitation pendant 18h, à température ambiante. Une extraction a été, par la suite, effectuée avec du dichlorométhane (2 x 25 ml). Le produit obtenu a été lavé avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium puis séché sur sulfate de sodium. La purification a été réalisée sur une colonne chromatographique (éluant : éther de pétrole/éther, 25/1), pour aboutir à la molécule (1), sous forme d'un solide blanc, totalisant une masse de 1.543 g pour un rendement de 61%.

Formule brute: $\text{C}_8\text{H}_7\text{IOS}$



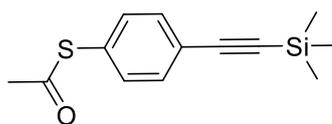
S-(4-iodophenyl) ethanethioate

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) (annexe1): $\delta = 2.43(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3)$, $7.13(\text{d}, 2\text{H}, \text{J} = 8.0\text{ Hz})$, $7.74(\text{d}, 2\text{H}, \text{H}_b, \text{J} = 8.0\text{ Hz})$.

2.2 Synthèse de la molécule (2) : TMS-C₂-C₆H₄-SCO-CH₃

Une quantité de (0.745 g, 2.7 mmole, 1 éq) du produit de synthèse (1), a été placée dans un Schlenk avec (27 mg, 0.142 mmole, 0.05 éq) de CuI et (94 mg, 0.13 mmole, 0.05 éq) de Pd(PPh₃)₂Cl₂, sous argon. 4 ml de THF dégazé ont été ajoutés, ainsi que 0.75 ml de N,N-diisopropyléthylamine et (0.564 ml 4.0 mmole, 1.5 éq) de TMS. Le mélange est resté sous agitation toute la nuit, à température ambiante. La solution a été par la suite lavée avec 20 ml l'eau. Les phases organiques ont été extraites avec 2 x 25 ml d'éther, rassemblées, lavées avec volume de 20 ml d'une solution de NaCl saturée, séchées sur MgSO₄ et concentrées dans un évaporateur rotatif. Le produit de réaction a été purifié sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole /CH₂Cl₂, 9/1) pour obtenir la molécule (2) sous forme d'un solide jaune, totalisant une masse de 582.5 mg pour un rendement de 87%.

Formule brute : C₁₃H₁₆OSSi



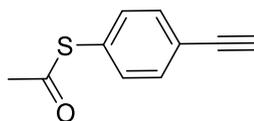
S-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl) ethanethioate

RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (annexe2) : δ = 0.25 (s, 9H, TMS), 2.42 (s, 3H, CH₃), 7.35 (d, 2H, J=8.0 Hz), 7.47 (d, 2H, J = 8.0 Hz).

2.3 Synthèse de la molécule(3) :HC₂-C₆H₄-SCO-CH₃

Une quantité du composé (2) (263.0 mg, 1.06 mmole, 1 éq) a été introduite dans un Schlenk avec 10 ml de dichlorométhane, sous argon. Une quantité de (2,13 ml 2.13 mmole, 2 éq) de n-Bu₄NF a été ajoutée à -85° C et le mélange est agité pendant deux heures. Ensuite 20 ml d'une solution saturée de NH₄Cl. L'extraction a été effectuée avec 3 x 25 ml de dichlorométhane, la phase organique a été lavée avec 20 ml d'une solution saturée de NaCl, et séchée avec MgSO₄. Le dichlorométhane a été évaporé et produit réactionnel a été purifié sur une colonne de silice (éluant : éther de pétrole/dichlorométhane, 9/1), pour aboutir à la molécule (3) sous forme d'une huile de couleur orange-jaune totalisant une masse totale de 90.8 mg. Le rendement obtenu est de 56 %.

Formule brute : C₁₀H₈OS



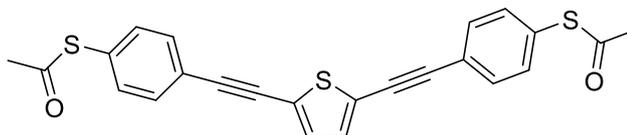
S-(4-ethynylphenyl) ethanethioate

RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (annexe3) : δ =2.43 (s, 3H, CH₃), 3.15 (s, 1H), 7.37 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 7.52 (d, 2H, J = 8.0Hz).

2.4 Synthèse de la molécule(4) : fil moléculaire OPS

Une quantité de (160 mg, 0.907 mmole, 2.5 éq) du composé (3) a été introduite dans un Schlenk, mis sous argon, en présence de (107 mg, 0.324 mmole, 1 éq) de 1,4-diiodothiophène, (18.8 mg, 0.0324 mmole, 0.1 éq) de Pd(dba)₂, (12.3mg, 0.065 mmole, 0.2 éq) de CuI et (33.6 mg, 0.126 mmole, 0.4 éq) de PPh₃. 8.5 ml de THF ainsi que 0.5 ml, à -10 °C, et agitée pendant deux jours. Après cette durée, un lavage, par une solution saturée de NaCl (3x20 ml), a été réalisé, puis une extraction avec 3 x 25 ml de dichlorométhane, un séchage sur MgSO₄ et enfin une évaporation du solvant. La purification du produit final a été effectuée sur une colonne de silice (éluant : pentane/dichlorométhane, 1/1), pour aboutir a notre quatrième molécule (4) avec un rendement de synthèse égalant 88 %.

Formule brute : C₂₄H₁₆O₂S₃



S,S'-((thiophene-2,5-diylbis(ethyne-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene)) diethanethioate

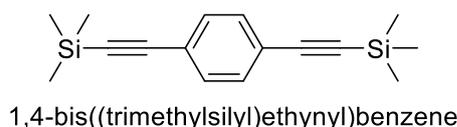
RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (figure25) : δ =2.44 (s, 6 H, CH₃), 7,18 (s, 2 H, thiophène), 7.40 (d, 4 H, J = 8.0 Hz), 7.54 (d, 4 H, J = 8.0 Hz).

2.5 Synthèse de la molécule(5) : TMS-C₂-C₆H₄-C₂-TMS

Une quantité de 1,4-dibromobenzène (800 mg, 3.39 mmole), de Pd^{II} (PPh₃)₂Cl₂ (48 mg, 0,07 mmole) et de CuI (13 mg, 0.07 mmole), ont été placés sous vide dans un tube Schlenk, pendant 2 heures. Une autre quantité de Et₃N distillée (5 ml), du THF dégazé (15 ml), ont été ajoutés successivement au mélange, mais sous argon cette fois-ci. Une ultime quantité de triméthylsilylacétylène (799 mg, 8.14 mmole) a été ajouté au mélange et la réaction a été soumise à une agitation durant toute une nuit, sous une

température de 50 ° C. Le résidu a été extrait avec une quantité de CH₂Cl₂ (150 ml), lavé avec du HCl 0.1 M (2 x 200 ml) et séché sur MgSO₄. Le solvant a été éliminé par évaporation rotative et le résidu a été purifié par le moyen d'une colonne (gel de silice, éther de pétrole), pour donner lieu à notre cinquième molécule (**5**), présentée sous forme d'un solide blanc, totalisant une masse de 1.0557 g et un rendement de synthèse affichant 96%.

Formule brute : C₁₆H₂₂Si₂

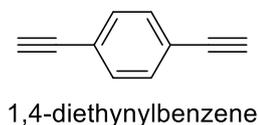


RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) (annexe4) 7.38 (s, 4H), 0.24 (s, 18HMe).

2.6 Synthèse de la molécule(6) : H-C₂-C₆H₄-C₂-H

Une quantité de 1,4-bis (triméthylsilyl)éthynylbenzène (0,6204 g, 2.295 mmole) et de carbonate de potassium (320 mg, 2.31 mmole) ont été placés sous vide, pendant 1 heure, dans un tube Schlenk. Une autre quantité de méthanol (27.4 ml) a été ajouté par suite, au mélange mais sous argon cette fois-ci. Le mélange réactionnel a été agité pendant 1 heure à température ambiante. Le solvant a été éliminé par évaporation rotative, le résidu extrait avec une quantité de dichlorométhane (50 ml) et lavé avec une solution de bicarbonate de sodium 0.1 M puis séchées sur du MgSO₄. Aucune purification supplémentaire n'a été nécessaire pour raffiner notre produit de synthèse présenté sous forme d'un solide blanc et totalisant une masse de 0.2681 g. Le rendement de synthèse de notre sixième molécule (**6**) a affiché 92%.

Formule brute : C₁₀H₆



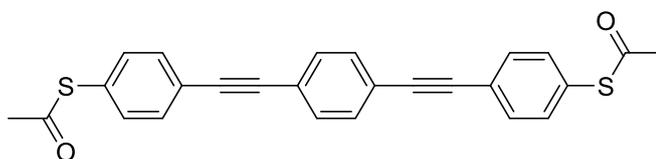
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) (annexe5) 7.36 (s, 4 Ha), 3.09 (s, 2 H alcyne).

2.7 Synthèse de la molécule(7) : fil moléculaire OPE

Une quantité de 1,4-bis (éthynyl) benzène (134 mg, 1.06 mmole), de 1-iodo-4-thioacétylbenzène (586 mg, 2.12 mmole), de Pd^{II}(PPh₃)₂Cl₂ (15 mg, 0.021 mmole), de

CuI (8 mg, 0.04 mmole) et de PPh₃. (262 mg, 0.04 mmole) ont été introduites dans un tube Schlenk sous vide, pendant 2 h. Après cette durée, une quantité de triéthylamine distillée (6 ml) a été ajoutée au mélange. La réaction a été soumise à une agitation d'une durée de 7 jours, sous une température de 30 ° C. Le solvant a été éliminé par évaporation rotative et le résidu a été purifié par une colonne de silice dans du pentane / dichlorométhane (1: 1) pour aboutir à notre septième molécule (**7**) présentée sous forme d'un solide jaune clair totalisant une masse de 393 mg, pour un rendement réactionnel affichant 86%.

Formule brute : C₂₆H₁₈O₂S₂



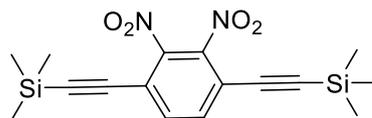
S,S'-((1,4-phenylenebis(ethyne-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene)) diethanethioate

RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (annexe6) 7.49 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H), 7.44 (s, 4 H), 7.34 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H), 2.37 (s, 6 H).

2.8 Synthèse de la molécule(8) : (NO₂)₂-C₆H₂-C₄-TMS₂

Une quantité de 1,4-dibromo-2,3-dinitrobenzène (400 mg, 1.13 mmole), de tétrakis (triphénylphosphine) palladium (0) (33 mg, 0.02 mmole), de l'iodure de cuivre (I) (11 mg, 0.05 mmole), ont été placés sous vide pendant 2 h, dans un tube Schlenk. Après cette durée, une quantité de la diisopropyléthylamine distillée (2 ml), de THF dégazé (8 ml) ont été ajoutés successivement au mélange réactionnel mais cette fois-ci, sous argon. Une quantité ultime de (triméthylsilyl) acétylène (334 mg, 3.4 mmole) a été ajoutée au mélange et la réaction a été soumise à une agitation à température ambiante, pendant une durée d'une nuit. Le mélange réactionnel obtenu, a été lavé avec de l'éther (20 ml) et filtré par le moyen d'une canule. Le solvant a été éliminé par évaporation rotative. Le résidu a été purifié sur une colonne de silice dans de l'éther de pétrole, dichlorométhane (2: 1), pour aboutir à notre huitième molécule (**8**), présentée sous forme d'un solide blanc, totalisant une masse de 300 mg et un rendement réactionnel affichant 73%.

Formule brute : C₁₆H₂₀N₂O₄Si₂



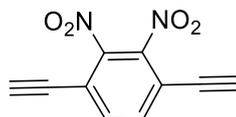
((2,3-dinitro-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(trimethylsilane)

RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (annexe7) 7.63 (s, 2H), 0.25 (s, 18H, CH₃)

2.9 Synthèse de la molécule(9) : (NO₂)₂-C₆H₂-C₄H₂

Une quantité du composé **(8)** (300 mg, 0,83 mmole) a été placée sous vide, pendant 1 heure, dans un tube Schlenk. Après cette durée, une quantité de dichlorométhane dégazé et du méthanol (1: 1) ont été ajoutées au mélange dans le tube Schlenk, mais sous argon cette fois-ci. Une ultime quantité de fluorure de potassium (97 mg, 58,09 mmole) a été ajouté au mélange dans le tube. Le mélange réactionnel a été agité pendant 15 minutes à température ambiante. Le résidu a été extrait avec du dichlorométhane et de l'eau. Les couches organiques ont été séchées sur du sulfate de magnésium. Le solvant a été éliminé par évaporation rotative. Aucune autre purification n'a été nécessaire pour aboutir à notre neuvième molécule **(9)** présentée sous forme d'un solide brun, totalisant une masse de 175 mg et un rendement réactionnel affichant 97%.

Formule brute : C₁₀H₄N₂O₄



1, 4-diethynyl-2, 3-dinitrobenzene

RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) (annexe 8) 7.73 (s, 2H, aromatique), 3.61 (s, 2H, alcyne).

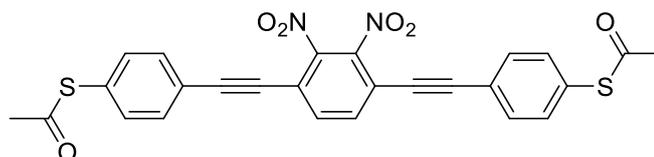
2.10 Synthèse de la molécule(10) : fil moléculaire OPN

(Synthétisé par Pramila SALVANATHAN)

Une quantité du composé **(9)** (125 mg, 0.578 mmole), du composé **(1)** (803.5 mg, 2,889 mmole), du tétrakis (triphénylphosphine) palladium (0) (1.336 mg, 1.156 mmole), de l'iodure de cuivre (I) (11 mg, 0.057 mmole), ont été introduites dans un tube de Schlenk et pompées sous vide pendant 2h. Ensuite, une quantité de diisopropyléthylamine distillée (0.8 ml) et du toluène (16 ml) ont été ajoutés au

mélange réactionnel tube. La réaction s'est effectuée sous agitation pendant 2 heures, à température ambiante. Après cette durée, le mélange a été repris avec de l'éther diéthylique et la solution a été filtrée en utilisant une canule. Après évaporation du solvant, le résidu a été purifié sur une colonne de silice en utilisant mélange de pentane / dichlorométhane (1: 1), comme éluant, pour aboutir à notre dixième molécule (**10**), présentée sous forme d'un solide blanc, totalisant une masse de 55 mg, avec un rendement réactionnel affichant 18%.

Formule brute : $C_{26}H_{16}N_2O_6S_2$



S,S'-(((2,3-dinitro-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene)) diethanethioate

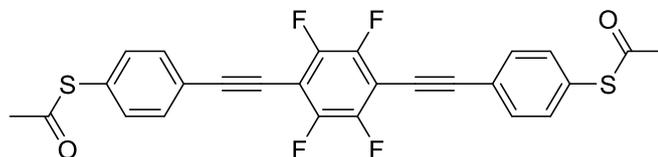
RMN¹H (400 MHz, ppm, CDCl₃) (figure30): $\delta = 2.45$ (s, 6 H, CH₃), 7.45 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 4 H, C₆H₄), 7.58 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 4 H, C₆H₄), 7.80 (s, 2 H, C₆H₂(NO₂)₂).
 RMN¹³C (400 MHz, ppm, CDCl₃) (figure31): $\delta = 192.80$ (C=O), 135.05 (CH, C₆H₂), 134.30 (*o*-C₆H₄SCOCH₃), 132.66 (*m*-C₆H₄SCOCH₃), 130.60 (C-S), 121.96 (C_q, C₆H₄), 118.30 (C-C≡C), 99.69 et 82.83 (C≡C), 30.39 (CH₃). UV-vis (CH₂Cl₂): λ max = 348 nm. FTIR (cm⁻¹, ATR) 2958, 2922, 2851 (ν C-H); 2212 (ν C≡C); 1694 (ν C=O); 1547 (ν C=C). HRMS FAB⁺(m/z): 539.0342 (calculé: 539.0345, ([M+Na]⁺)).

2.11 Synthèse de la molécule (12) : fil moléculaire OPF

Une quantité de 1,2,4,5-tétrafluoro-3,6-diiodobenzène (125 mg, 0.309 mmole, 1 éq.), de S- (4-éthynylphényl) éthanethioate) (120 mg, 0.682 mmole, 2.2 éq.), de PdCl₂(PPh₃)₂ (9 mg, 0.04 mmole), de CuI (12 mg, 0.2 mmole) ont été introduites dans un tube Schlenk et pompées sous vide pendant 45 min. Après cette durée, une quantité, distillée et complètement dégazée, de l'Et₃N (6 ml), a été ajoutée au mélange réactionnel dans le tube, à température de 0 ° C. La suspension a, ensuite, été agitée vigoureusement pendant 24 h à température de 50 ° C. Après cette durée, la réaction a été arrêtée et le solvant évaporé sous vide. Le résidu a été repris dans du diéthyléther et filtré sur un tampon de célite et le solvant a été enlevé. Le brut a été pompé sous vide pendant 45 min et la procédure de synthèse précédente a été répétée à nouveau sur celui-ci, avec la même quantité de catalyseurs: PdCl₂ (PPh₃)₂(9 mg, 0.04 mmole), CuI

(12 mg, 0.2 mmole). Après 24 h d'agitation à température de 50 ° C, le solvant a été éliminé et le résidu a été prélevé et filtré avec de l'éther diéthylique sur un tampon de célite. La purification effectuée par chromatographie sur colonne, avec du gel de silice (éther de pétrole / dichlorométhane (8: 2), a donné plusieurs fractions. La troisième contenait un mélange d'OPF et d'adduit d'homocouplage. Une seconde purification effectuée sur cette fraction avec du gel de silice (éther diéthylique / pentane (4:96) à MeOH / diéthyléther (1:10)) a permis l'obtention de notre douzième molécule OPF (**12**) présentée sous forme d'un solide blanc, totalisant une masse de 42 mg et un rendement réactionnel de 27%.

Formule brute : C₂₆H₁₄F₄O₂S₂



S,S'-(((perfluoro-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene)) diethanethioate

RMN¹H (400 MHz, ppm, CDC₁₃) (figure32): δ = 2.44 (s, 6 H, CH₃), 7.45 (d, ³J_{HH} = 8,2 Hz, 4 H, C₆H₄), 7.63 (d, ³J_{HH} = 8,2 Hz, 4 H, C₆H₄).

RMN ¹⁹F (376.5 MHz, ppm, CDC₁₃) (figure33): δ = -136.78. RMN ¹³C (100 MHz, ppm, CDC₁₃) (figure34): δ = 192.9 (C=O), 146.6 (d, ¹J_{CF} = 250 Hz, C-F), 134.3 (o-C₆H₄SCOCH₃), 132.5 (m-C₆H₄SCOCH₃), 130.0 (C-S), 122.6 (C-C = C), 102.2 (-C = C-C₆F₄), 76.1 (-C = C-C₆F₄), 30.4 (SCOCH₃).

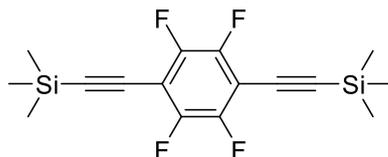
UV-vis (CH₂Cl₂): λ max = 339 nm. FTIR (cm⁻¹, ATR) 2967, 2916, 2847(ν C-H); 2226, 2207 (ν C \equiv C); 1695 (ν C = O); 1483 (ν C=C). HRMS FAB⁺ (m/z): 521.0264 (calculé: 521.02636, ([M+Na]⁺).

2.12 Synthèse de la molécule (13) : TMS-C₂-C₆F₄-C₂-TMS

Une quantité du composé 1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-diiodobenzene (**11**) (700 mg, 1.8 mmole, 1 éq), de PdCl₂(PPh₃)₂ (9 mg, 0.5 mmole, 0.05 éq), de CuI (19 mg, 0.18 mmole, 0.1 éq) ont été introduites dans un tube Schlenk, sous vide pendant la durée de 1h. 20 ml de la Et₃N et une quantité de TMSA (ethynyltrimethylsilane) (1 ml, 7.2 mmole, 4 éq), ont été ajoutés au mélange, sous reflux à 50°C pendant 18 h. Un rajout des mêmes quantités de catalyseur et d'alcyne, a été effectué et la réaction a été

maintenue encore 3 h. L'évaporation du solvant a été effectuée sous vide le et le résidu a été prélevé et filtré avec de l'éther diéthylique, sur un tampon de célite. La purification, effectuée par chromatographie sur colonne avec du gel de silice (100% pentane), à donné lieu à notre treizième molécule (**13**) avec un rendement réactionnel affichant 56%.

Formule brute : $C_{16}H_{18}F_4Si_2$



((perfluoro-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1 diyl))bis(trimethylsilane)

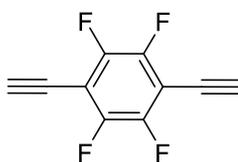
RMN¹H : (400 MHz, ppm, CDC₁₃) (annexe9) $\delta = 0.25$ ppm (s, 18H, TMS)

RMN ¹⁹F : (376.5 MHz, ppm, CDC₁₃) (annexe10): $\delta = -137.08$

2.13 Synthèse de la molécule (**14**) : $HC_2-C_6F_4-C_2H$

Une quantité de la molécule (**13**) (240 mg, 1 mmole, 1 éq) dissoute dans CH_2Cl_2 , a été introduite dans un tube Schlenk à $-85^\circ C$. Une quantité de $n-Bu_4NF$ (0.58 ml, 2 mmole, 2 éq) a été ajouté au mélange et laissée pendant deux heures à la même température. Une quantité de 20 ml d'une solution saturée de NH_4Cl a été ajoutée ensuite. L'extraction a été réalisée avec une quantité de 3 x 25 ml de dichlorométhane. Un lavage avec 20 ml d'une solution saturée de $NaCl$, a succédé cette opération puis un séchage sur $MgSO_4$ et enfin une étape d'évaporation du solvant. Le résultat fut notre quatorzième molécule (**14**), récupérée avec un rendement de 92%.

Formule brute : $C_{10}H_2F_4$



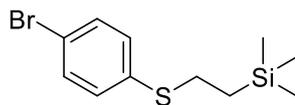
1,4-diethynyl-2,3,5,6-tetrafluorobenzene

RMN¹H : (400 MHz, ppm, CDC₁₃) (annexe11) $\delta = 3.4$ ppm (s, 2H, alcyne) RMN ¹⁹F (annexe12)(376,5 MHz, ppm, CDC₁₃): $\delta = -136.7$.

2.14 Synthèse de la molécule (15) : Br-C₆H₄-S-(CH₂)₂-TMS

Dans un ballon à col unique et à fond rond, on a introduit une quantité de 4-bromothiophénol (1 g, 5.29 mmole), du vinyltriméthylsilane (1.9 ml, 10.5 mmole) et du tert-butyl peroxyde (0.15 ml, 0.79 mmole) sous argon. Le mélange réactionnel a été agité à une température de 110 ° C pendant 24h. Après cette durée, le mélange réactionnel a été dilué avec 50 ml de pentane. Le lavage a été effectué avec une solution aqueuse de NaOH à 10%, puis l'extraction, avec de la saumure. La couche organique a été séparée, séchée sur MgSO₄ et concentré pour la réalisation d'une chromatographie sur colonne. Le produit brut a été purifié sur colonne gel de silice en éluant avec du pentane et les fractions désirées ont été recueillies et concentrées pour donner lieu à notre quinzième molécule (15). Le produit de synthèse présentait une masse de 1.50g soit 98% de rendement réactionnel.

Formule brute : C₁₁H₁₇BrSSi



[2-(4-Bromo-phenylsulfanyl)-ethyl]-trimethyl-silane

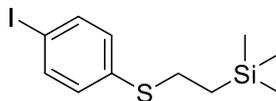
RMN¹H (400 MHz, ppm, CDC₁₃) (annexe13): δ= 0.08 (s, 9 H), 0.85-0.91 (m, 2 H), 2.87-2.93 (m, 2 H), 7.13 (d, J = 8Hz, 2 H), 7.37 (d, J = 8Hz, 2 H).

2.15 Synthèse de la molécule (16) : I-C₆H₄-S-(CH₂)₂-TMS

Une quantité de la molécule (15) (1.79 g, 6.19 mmole, 1 éq), dissoute dans 10 ml de Et₂O, a été introduite dans un premier tube Schlenk, à une température de -78° C. Une quantité de *t*-BuLi (8 ml, 13.62 mmole, 2.2 éq), a été ajouté par la suite. Dans un deuxième tube Schlenk, une quantité de I₂ (2 g, 8.05 mmole, 1.3 éq) dissoute dans 10 ml de Et₂O, a été introduite, à température de -78° C. Le contenu du deuxième tube a été transféré dans le premier, et le mélange a été mis sous agitation pendant la durée de maintenu 10 min, sous une température de -78° C et puis pendant 30 min à 0° C. Un lavage avec Na₂S₂O₃ a été effectué, jusqu'à l'élimination de la couleur violette de l'iode. La phase organique a été séchée sur MgSO₄. Après évaporation du solvant, une purification sur une colonne de silice avec pentane, a été effectuée après

concentration. Le résultat de la synthèse est la seizième molécule (**16**) obtenu avec une masse de 1.34 g, soit 70% de rendement réactionnel.

Formule brute : $C_{11}H_{17}ISSi$



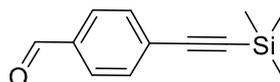
[2-(4-Iodo-phenylsulfanyl)-ethyl]-trimethyl-silane

RMN¹H (400 MHz, ppm, CDCl₃) (annexe 14): $\delta=0.04$ (s, 9 H), 0.91 (m, 2 H), 2.87-2.93 (m, 2 H), 7.03 (d, J = 8 Hz, 2 H), 7.58 (d, J = 8 Hz, 2 H).

2.16 Synthèse de la molécule (**17**) : OHC-C₆H₄-C₂-TMS

Dans un tube Schlenk, une quantité de 4-bromobenzaldehyde (1 g, 5.4 mmole, 1 éq), de PdCl₂(PPh₃)₂ (94.6 mg, 0.14 mmole, 0,03 éq) et de CuI (51.4 mg, 0.27 mmole, 0.13 éq), ont été introduites, et maintenu sous vide pendant la durée de 1h. Après cette durée, 16 ml THF dégazé ont été ajoutés. Puis une autre quantité de Et₃N (11 ml, 81.5 mmole, 15 éq) et de TMSA (0.92 ml, 6.5 mmole, 1.2 éq), sous reflux à 60° C pendant 18 h. Après évaporation du solvant puis extraction avec Et₂O, une purification sur une colonne gel de silice en éluant avec pentane/éther (9/1), a été effectuée. Le produit est récupéré est la molécule (**17**), affichant un rendement de 98%.

Formule brute : $C_{12}H_{14}OSi$



4-((trimethylsilyl)ethynyl)benzaldehyde

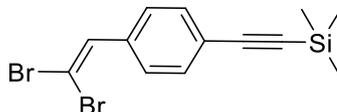
RMN¹H (400 MHz, ppm, CDCl₃) (annexe15) : $\delta= 0.26$ (s, 9 H), 7.60 (d, J = 8 Hz, 2 H), 7.81 (d, J = 8 Hz, 2 H), 10(s, 1 H, aldéhyde).

2.17 Synthèse de la molécule (**18**) : TMS-C₂-C₆H₄-4-CH-CBr₂

Une quantité de la molécule (**17**) (500 mg, 2.47 mmole, 1 éq), de CBr₄ (1.64 g, 5 mmole, 2 éq), de PPh₃ (1.3 g, 5 mmole, 2 éq) et de Zn (323 mg, 5 mmole, 2 éq) ont été introduites, sous vide pendant la durée de 30 min, dans un tube Schlenk. Le mélange a été dissous dans 100 ml du CH₂Cl₂ et agité à température ambiante pendant 24 h. Une filtration sur silice a été effectuée puis une évaporation du solvant. La purification a

été réalisée par le moyen d'une colonne de silice, avec 100% pentane, pour aboutir à la dix-huitième molécule (**18**), récupérée sous forme d'un solide blanc.

Formule brute : $C_{13}H_{14}Br_2Si$



((4-(2,2-dibromovinyl)phenyl)ethynyl)trimethylsilane

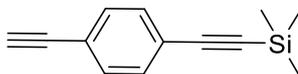
RMN¹H (400 MHz, ppm, CDCl₃) (annexe16): δ = 0.26 (s, 9 H), 7.46 (m, 5 H)

2.18 Synthèse de la molécule (**19**) :HC₂-C₆H₄-C₂-TMS

Préparation LDA : Dans un premier tube Schlenk, une quantité de diisopropylamine (2.75 ml, 20 mmole, 1 éq) a été introduite, puis 27.5 ml de THF dégazé a été ajoutée à température de 0° C et après une autre quantité de n-BuLi (1.6 M dans l'hexane) (12.65 ml, 20 mmole, 1 éq).

Dans un deuxième tube Schlenk, une quantité du composé (**18**) (2.64 g, 7.37 mmole, 1 éq) dissoute dans 5 ml du THF dégazé, a été introduite et 2 éq du LDA été ajouté à -78° C avec agitation maintenue pendant 1 h. le mélange a subit autre heure d'agitation, sous température ambiante. Une quantité de NH₄Cl été ajoutée à 0° C. Une agitation a été maintenu pendant 15 min. Une extraction avec CH₂Cl₂, a été effectuée, puis un lavage avec l'eau succédé d'un deuxième avec HCl (0.2 M). Après un séchage sur MgSO₄ et évaporation des solvants, une purification sur gel de silice 100%pentane a été effectuée pour donner lieu à la dix-neuvième molécule (**19**), récupérée sous forme d'une huile de couleur orange, avec un rendement réactionnel de 85%.

Formule brute : $C_{13}H_{14}Si$



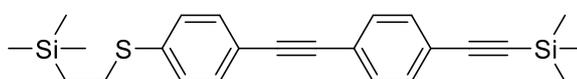
((4-ethynylphenyl)ethynyl)trimethylsilane

RMN¹H (400 MHz, ppm, CDCl₃) (annexe17): δ = 0.26 (s, 9 H), 3.17(s, 1 H, alcyne), 7.44(s, 4 H, aromatique)

2.19 Synthèse de la molécule (20) : TMS-(CH₂)₂-S-C₆H₄-C₂-C₆H₄-C₂-TMS

Dans un premier tube Schlenk, une quantité du composé (16) (190 mg, 0.56 mmole, 1 éq), de Pd(PPh₃)₂Cl₂ (21 mg, 0.03 mmole, 0.05 éq) et de CuI (6 mg, 0.03 mmole, 0.05 éq), ont été introduites sous vide pendant la durée de 1h. Dans un deuxième tube, une quantité du composé (19) (120 mg, 0.63 mmole, 1.1 éq) a été dissoute dans 10 ml de THF sec. Le contenu de deuxième Schlenk et transféré au premier puis une quantité de triéthylamine (10 ml, 74 mmole, 132 éq) a été ajoutée, sous agitation pendant 20 h. Après évaporation du solvant, extraction avec Et₂O et une filtration sur silice, la molécule (20) été obtenu avec une masse de 210 mg, soit un rendement de 94%.

Formule brute : C₂₄H₃₀SSi₂



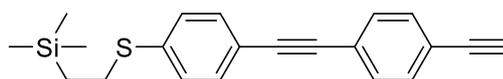
trimethyl((4-((4-((2-(trimethylsilyl)ethyl)thio)phenyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)silane

RMN¹H (400 MHz, ppm, CDCl₃) (figure 53): δ= 0.06(s, 9H), 0.26 (s, 9H), 0.95(m, 2H), 2.94(m, 2H), 7.24(d, J = 8Hz, 2H), 7.41-7.44(m, 6H)

2.20 Synthèse de la molécule (21) : TMS-(CH₂)₂-S-C₆H₄-C₂-C₆H₄-C₂H

Dans un ballon a fond rond, une quantité du composé (20) (210 mg, 0.52 mmole, 1 éq), dissoute dans 15 ml du MeOH, a été introduite. Une quantité de K₂CO₃ (287.5 mg, 2.08 mmole, 4 éq) a été ajouté et le mélange réactionnel a été agité pendant 1 heure à température ambiante. Le solvant a été éliminé par évaporation rotative. Le résidu a été extrait avec 50 ml de dichlorométhane, lavé avec une solution de HCl 0.2 M et séché sur MgSO₄. Aucune purification supplémentaire n'a été nécessaire pour fournir une masse 155 mg de notre molécule (21), soit 90% de rendement.

Formule Brute : C₂₁H₂₂SSi



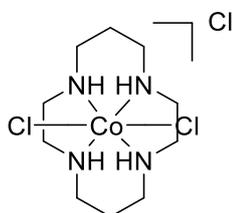
(2-((4-((4-ethynylphenyl)ethynyl)phenyl)thio)ethyl)trimethylsilane

RMN¹H (400 MHz, ppm, CDCl₃) (figure 54): δ= 0.06(s, 9 H), 0.95(m, 2 H), 2.94(m, 2 H), 3.17(s, 1 H), 7.24(d, J = 8 Hz, 2 H), 7.42-7.46(m, 6 H).

2.21 Synthèse de Complexe (22) : [Co(cyclam)Cl₂]Cl

Dans un Bicol à fond rond, une quantité de cyclam (500 mg, 2.5 mmole, 1 éq) dissoute dans 6 ml de MeOH a été introduite. Une autre quantité de Co^{II}Cl₂ (600 mg, 4.6 mmole, 1.84 éq) dissoute dans 10 ml de MeOH, a été ajoutée au mélange, sous agitation et bullage d'air compressé pendant 1 h. Un volume de 1 ml de HCl 37%, a été ajouté et une agitation d'une durée d'une heure a été maintenue. Après l'élimination du solvant, une recristallisation dans un volume minimal d'eau à 80° C et un lavage par acétone et éther, 561mg de complexe (22), soit 61% de rendement, a été obtenu, présenté comme un solide de couleur verte.

Formule Brute : C₁₀H₂₄Cl₃CoN₄

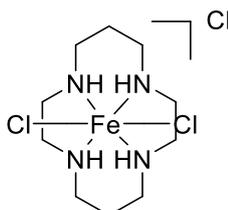


Dichloro(1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecane)Cobalt(III) Chloride

2.22 Synthèse du complexe (24) : [Fe(cyclam)Cl₂]Cl

Dans un Bicol à fond rond, une quantité de cyclam (500 mg, 2.5 mmole, 1 éq) dissoute dans 6 ml de MeOH, a été introduite. Une quantité de Fe^{II}Cl₂ (300 mg, 2.5 mmole, 1 éq) dissoute dans 10 ml de MeOH, a été ajoutée avec agitation et bullage d'air compressé pendant 5 h. Un volume de 2.5 ml de HCl à 37%, a été ajouté avec agitation pendant encore une heure. Après l'élimination du solvant, une recristallisation dans volume minimal d'eau à 80°C, puis lavage par acétone et éther, 685mg de complexe (24) a été obtenu, soit 75% de rendement, sous forme d'une poudre jaune.

Formule Brute : C₁₀H₂₄Cl₃FeN₄



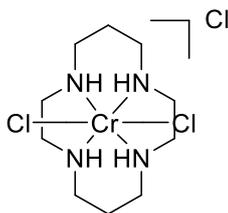
Dichloro(1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecane)Iron(III) Chloride

2.23 Synthèse du complexe (26) : [Cr(cyclam)Cl₂]Cl

Préparation du CrCl₃(THF)₃: Dans un tube Schlenk, une quantité de Zn (68 mg, 1.05 mmole, 0.066 éq), a été introduite. Une autre quantité de CrCl₃ anhydre (2.5 g, 15.8 mmole, 1 éq), a été ajoutée au milieu. Un volume de 50 ml de THF dégazé, a été ajouté au mélange, avec agitation continue, jusqu'à formation d'une pâte épaisse. Une extraction avec 25 ml CH₂Cl₂, a été réalisée. Une filtration sur membrane et un lavage avec 3 x 25 ml d'Et₂O.

Dans un tube Schlenk, une quantité de cyclam (1 g, 2.6 mmole, 1 éq), dissoute dans un minimum de DMF, a été introduite. Une quantité de 1.8g de CrCl₃(THF)₃ a été ajoutée sous reflux, 10 min à 130° C. Le mélange a été refroidi avec de l'air compressé, filtré sur membrane et lavé avec du DMF froid et acétone, pour donner lieu à une quantité de 1.7g du composé (26), soit 95% de rendement, présenté sous forme d'un solide violet.

Formule brute : C₁₀H₂₄Cl₃CrN₄



Dichloro(1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecane)chromium(III)Chloride

FTIR (cm⁻¹, ATR) 3070, 850 (ν N-H), 2858, 2847 (ν C-H).

2.24 Synthèse des complexes (23), (25), (27) [M(cyclam)OTf₂]OTf/M=Co,

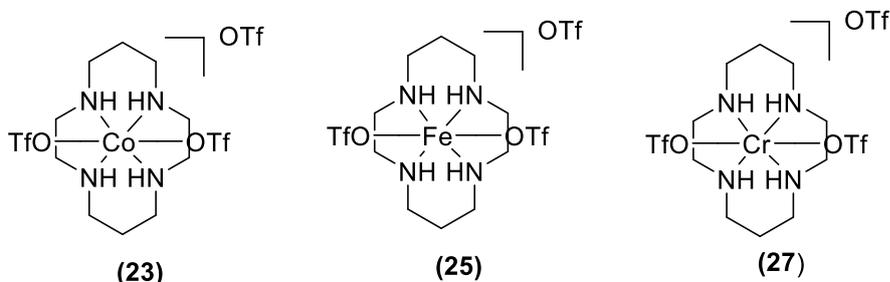
Fe, Cr

1 éq du complexe [M(cyclam)Cl₂]Cl a été introduit dans un tube Schlenk, avec 40 éq du CF₃SO₃H (l'acide trifluorométhanesulfonique). Le mélange a été chauffé à 100 ° C pendant 3 heures sous argon. 200 ml d'éther diéthylique anhydre ont été ajoutés au mélange résultant avec agitation vigoureuse. Le précipité formé a été ensuite recueilli par filtration sous vide. Le solide a été lavé avec de l'éther diéthylique anhydre (20 ml), séché sous vide.

Le complexe (23), se présentant sous forme d'un solide blanc gris, a été obtenu avec 70% de rendement. Le complexe (25), se présentant sous forme poudre jaune, avec

65%. Le complexe **(27)**, se présentant sous forme poudre violet, avec 70% de rendement.

Formule brute : (23) $C_{13}H_{24}CoF_9N_4O_9S_3$ / (25) $C_{13}H_{24}FeF_9N_4O_9S_3$ / (27) $C_{13}H_{24}CrF_9N_4O_9S_3$

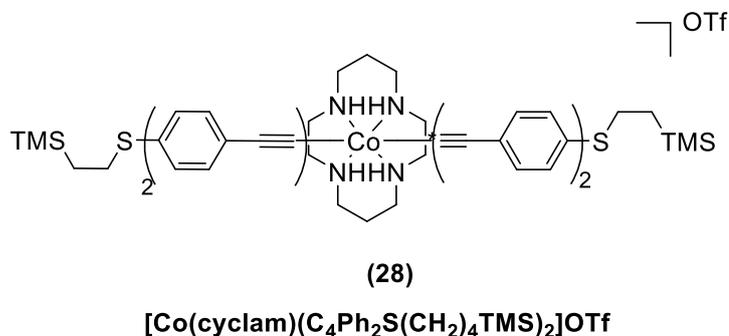


Complexe(25) : FTIR (cm^{-1} , ATR) 3194, 887 (ν N-H), 2938, 2873 (ν C-H), 1024(ν OTF).

2.25 Synthèse du complexe **(28)** : $[Co(cyclam)(C_4Ph_2S(CH_2)_4TMS)_2]OTf$

Une quantité du composé **(21)** (250 mg, 0,75 mmole, 2 éq) a été introduite dans un tube Schlenk avec du THF sec et canulée directement dans un autre Schlenck qui contient le précurseur organométallique **(23)** (277 mg, 0,37 mmole, 1 éq) déjà solubilisé dans du THF sec. A $-78^{\circ}C$ de température, nous avons ajouté une quantité de base n-BuLi (0,6 ml, 1,48 mmole, 4 éq), une heure à $-78^{\circ}C$, 2h à température ambiante. Après évaporation du solvant, filtration sur un short plug de silice et sous argon avec l'acétonitrile et le dichloromethane (3/7), nous avons obtenu notre complexe cible **(28)**, avec un rendement de 60% soit 249 mg de masse.

Formule brute : $C_{53}H_{66}CoF_3N_4O_3S_3Si_2$



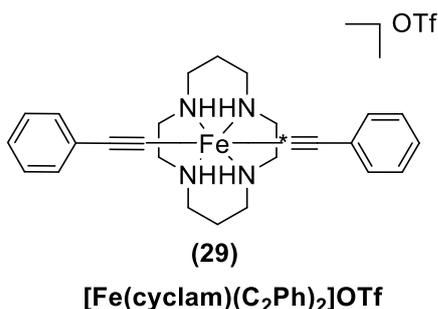
RMN¹H (400 MHz, ppm, CDCl₃) (figure 62): δ = 0.08(s, 18H, TMS), 0.97(m, 4H), 2.60-2.92(3m, 20H, CH₂Cyclam), 2.98(m, 4H), 4.12(pic large, 4H, -NH cyclam) 7.23-7.50(m, 16H, aromatique), FTIR (cm⁻¹, KBr) 2951, 2887 (ν C-H), 2209(ν C-C \equiv C), 2098(ν Co-C \equiv C), 815(ν N-H). UV-vis (CH₃CN): λ max = 278, 327 nm.

2.26 Synthèse du complexe (29) : [Fe(cyclam)(C₂Ph)₂]OTf

Préparation du LiC₂Ph : Dans un Schlenk, une quantité d'éthénylbenzène (0.65 ml, 5.94 mmole, 1 éq) dissoute dans 20 ml de THF dégazé, a été introduite. A température de -78° C, une quantité de n-BuLi (3.71 ml, 5.94 mmole, 1 éq) a été ajouté avec application d'agitation pendant la durée de 1h.

Dans un Schlenk, une quantité de [Fe(cyclam)OTf₂]OTf(25) (121 mg, 0.17 mmole, 1 éq) dissoute dans 5ml THF dégazé, a été introduite. Une quantité de LiC₂Ph déjà préparé dans la premier étape (1.6 ml, 0.4 mmole, 2.2 éq) a été ajouté à -78°C. Une agitation a été maintenue pendant 1h à température ambiante, pour aboutir à une solution de couleur rouge foncé. La réaction a été stoppée avec l'addition de quelques gouttes d'eau. La solution a été filtrée à travers une colonne de silice, en éluant avec 30% de CH₃CN dans CH₂Cl₂. Après l'élimination du solvant, le résidu huileux a été ajouté dans Et₂O froid (environ 100 ml), pour aboutir à un précipité de couleur magenta, obtenu avec un rendement réactionnel de 60%.

Formule brute : C₂₇H₃₄N₄FeSO₃F₃



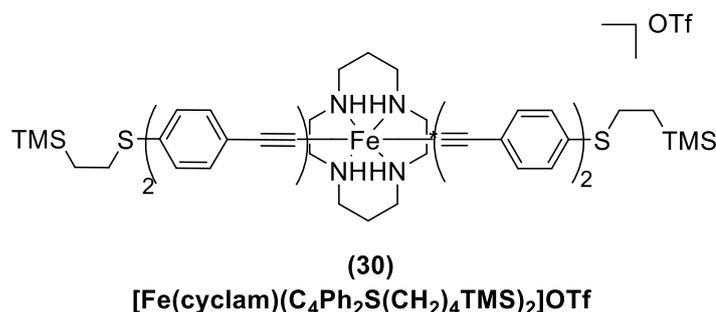
UV-vis (CH₃CN) λ max (nm): 554, 501, 444, 408, 364, FT-IR(KBr)3228, 815(ν N-H). 2925, 2837 (ν C-H), 2077(ν Fe-C \equiv C).

2.27 Synthèse du complexe (30) : [Fe(cyclam)(C₄Ph₂S(CH₂)₄TMS)₂]OTf

Une quantité de (21) (200 mg, 0,49 mmole, 2.2 éq) avec du THF sec, a été introduite dans un Schlenk et puis canulée directement dans le Schlenck qui contient le

précurseur organométallique (**25**) (148 mg, 0.21 mmole, 1 éq) déjà solubilisé dans le THF sec. A -78°C une quantité de la base n-BuLi (2.5 M dans l'hexane), (0.35 ml, 0.875 mmole, 4 éq), a été ajoutée. Le mélange a été maintenu pendant la durée d'une heure à -78°C , puis pendant 2h à température ambiante. Après évaporation du solvant, une filtration sur un short plug de silice, sous argon avec l'acétonitrile avec dichloromethane (3/7), nous avons obtenu notre complexe cible (**30**), avec une masse de 166 mg, soit un rendement réactionnel de 65%.

Formule brute : $\text{C}_{53}\text{H}_{66}\text{FeF}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_3\text{Si}_2$

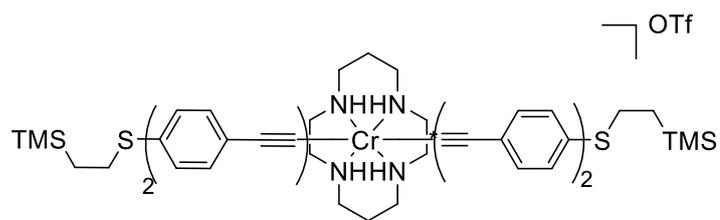


UV-vis (CH_3CN) λ_{max} (nm):276. FT-IR(KBr) 3268, 850 ($\nu\text{N-H}$) 2956, 2850 ($\nu\text{C-H}$), 2105 ($\nu\text{Fe-C}\equiv\text{C}$), 2209($\nu\text{C-C}\equiv\text{C}$).

2.28 Synthèse du complexe(**31**) : [Cr(cyclam)(C₄Ph₂S(CH₂)₄TMS)₂]OTf

Une quantité du composé (**21**) (154 mg, 0.46 mmole, 2 éq) avec du THF sec a été introduite dans un Schlenk et canulée directement dans le Schlenck qui contient le précurseur organométallique (**27**) (163 mg, 0.23 mmole, 1 éq) déjà solubilisé dans le THF sec. A température de -78°C , nous avons ajouté une quantité de base n-BuLi (2.5 M dans l'hexane) (0.4 ml, 0.92 mmole, 4 éq). Le mélange a été maintenu pendant la durée d'une heure à -78°C et puis pendant 2h à température ambiante. Après évaporation du solvant, une filtration sur un short plug de silice, sous argon avec l'acétonitrile avec dichloromethane (3/7), nous avons obtenu notre complexe cible (**31**) avec une masse de 110 mg, soit un rendement réactionnel de 44%un.

Formule brute : $\text{C}_{53}\text{H}_{66}\text{CrF}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_3\text{Si}_2$



(31)

[Cr(cyclam)(C₄Ph₂S(CH₂)₄TMS)₂]OTf

UV-vis (CH₃CN) λ max (nm):277, 327,338. FT-IR(KBr) 817 (νN-H) 2949, 2854(νC-H), 2104 (νFe-C≡C), 2212(νC-C≡C).

Références

1. Tao, N.J.: Electron transport in molecular junctions. *Nat. Nanotechnol.* 1, 173–181 (2006). doi:10.1038/nnano.2006.130
2. Aviram, A., Ratner, M.A.: Molecular rectifiers. *Chem. Phys. Lett.* 29, 277–283 (1974). doi:10.1016/0009-2614(74)85031-1
3. Luo, L., Choi, S.H., Frisbie, C.D.: Probing Hopping Conduction in Conjugated Molecular Wires Connected to Metal Electrodes. *Chem. Mater.* 23, 631–645 (2011). doi:10.1021/cm102402t
4. McCreery, R., Dieringer, J., Solak, A.O., Snyder, B., Nowak, A.M., McGovern, W.R., DuVall, S.: Molecular Rectification and Conductance Switching in Carbon-Based Molecular Junctions by Structural Rearrangement Accompanying Electron Injection. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 10748–10758 (2003). doi:10.1021/ja0362196
5. Barbara, P.F., Meyer, T.J., Ratner, M.A.: Contemporary Issues in Electron Transfer Research. *J. Phys. Chem.* 100, 13148–13168 (1996). doi:10.1021/jp9605663
6. Moser, C.C., Keske, J.M., Warncke, K., Farid, R.S., Dutton, P.L.: Nature of biological electron transfer. *Nature.* 355, 796–802 (1992). doi:10.1038/355796a0
7. Joachim, C., Ratner, M.A.: Molecular electronics: Some views on transport junctions and beyond. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 102, 8801–8808 (2005). doi:10.1073/pnas.0500075102
8. Nitzan, A.: Electron transmission through molecules and molecular interfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 52, 681–750 (2001). doi:10.1146/annurev.physchem.52.1.681
9. Segal, D., Nitzan, A., Ratner, M., Davis, W.B.: Activated Conduction in Microscopic Molecular Junctions. *J. Phys. Chem. B.* 104, 2790–2793 (2000). doi:10.1021/jp994296a
10. Beebe, J.M., Engelkes, V.B., Miller, L.L., Frisbie, C.D.: Contact Resistance in Metal–Molecule–Metal Junctions Based on Aliphatic SAMs: Effects of Surface Linker and Metal Work Function. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 11268–11269 (2002). doi:10.1021/ja0268332
11. Nitzan, A., Ratner, M.A.: Electron transport in molecular wire junctions. *Science.* 300, 1384–1389 (2003). doi:10.1126/science.1081572
12. Bumm, L.A., Arnold, J.J., Cygan, M.T., Dunbar, T.D., Burgin, T.P., Jones, L., Allara, D.L., Tour, J.M., Weiss, P.S.: Are Single Molecular Wires Conducting? *Science.* 271, 1705–1707 (1996)
13. Kim, B., Beebe, J.M., Jun, Y., Zhu, X.-Y., Frisbie, C.D.: Correlation between HOMO alignment and contact resistance in molecular junctions: aromatic thiols versus aromatic isocyanides. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 4970–4971 (2006). doi:10.1021/ja0607990
14. Kergueris, C., Bourgoïn, J.-P., Palacin, S., Esteve, D., Urbina, C., Magoga, M., Joachim, C.: Electron transport through a metal-molecule-metal junction. *Phys. Rev. B.* 59, 12505–12513 (1999). doi:10.1103/PhysRevB.59.12505
15. Kubatkin, S., Danilov, A., Hjort, M., Cornil, J., Brédas, J.-L., Stuhr-Hansen, N., Hedegård, P., Bjørnholm, T.: Single-electron transistor of a single organic molecule with access to several redox states. *Nature.* 425, 698–701 (2003). doi:10.1038/nature02010
16. Hu, W., Jiang, J., Nakashima, H., Luo, Y., Kashimura, Y., Chen, K.-Q., Shuai, Z., Furukawa, K., Lu, W., Liu, Y., Zhu, D., Torimitsu, K.: Electron Transport in Self-Assembled Polymer Molecular Junctions. *Phys. Rev. Lett.* 96, 027801 (2006). doi:10.1103/PhysRevLett.96.027801

17. Yamada, R., Kumazawa, H., Noutoshi, T., Tanaka, S., Tada, H.: Electrical Conductance of Oligothiophene Molecular Wires. *Nano Lett.* 8, 1237–1240 (2008). doi:10.1021/nl0732023
18. Ho Choi, S., Kim, B., Frisbie, C.D.: Electrical resistance of long conjugated molecular wires. *Science*. 320, 1482–1486 (2008). doi:10.1126/science.1156538
19. Choi, S.H., Risko, C., Delgado, M.C.R., Kim, B., Brédas, J.-L., Frisbie, C.D.: Transition from Tunneling to Hopping Transport in Long, Conjugated Oligo-imine Wires Connected to Metals. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 4358–4368 (2010). doi:10.1021/ja910547c
20. Luo, L., Frisbie, C.D.: Length-Dependent Conductance of Conjugated Molecular Wires Synthesized by Stepwise “Click” Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 8854–8855 (2010). doi:10.1021/ja103239b
21. Kim, Beebe, J.M., Olivier, C., Rigaut, S., Touchard, D., Kushmerick, J.G., Zhu, X.-Y., Frisbie, C.D.: Temperature and Length Dependence of Charge Transport in Redox-Active Molecular Wires Incorporating Ruthenium(II) Bis(σ -arylacetylide) Complexes. *J. Phys. Chem. C*. 111, 7521–7526 (2007). doi:10.1021/jp068824b
22. Olivier, C., Costuas, K., Choua, S., Maurel, V., Turek, P., Saillard, J.-Y., Touchard, D., Rigaut, S.: “Chain-Like” Trimetallic Ruthenium Complexes with C7 Carbon-Rich Bridges: Experimental and Theoretical Investigations of Electronic Communication Tuning in Five Distinct Oxidation States. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 5638–5651 (2010). doi:10.1021/ja908948g
23. Wuttke, E., Pevny, F., Hervault, Y.-M., Norel, L., Drescher, M., Winter, R.F., Rigaut, S.: Fully Delocalized (Ethyne)(vinyl)phenylene Bridged Triruthenium Complexes in up to Five Different Oxidation States. *Inorg. Chem.* 51, 1902–1915 (2012). doi:10.1021/ic2022177
24. Meng, F., Hervault, Y.-M., Norel, L., Costuas, K., Dyck, C.V., Geskin, V., Cornil, J., Hng, H.H., Rigaut, S., Chen, X.: Photo-modulable molecular transport junctions based on organometallic molecular wires. *Chem. Sci.* 3, 3113–3118 (2012). doi:10.1039/C2SC20323E
25. Orthogonally modulated molecular transport junctions for resettable electronic logic gates | *Nature Communications*, <https://www.nature.com/articles/ncomms4023>
26. Divinylphenylene- and Ethynylvinylphenylene-Bridged Mono-, Di-, and Triruthenium Complexes for Covalent Binding to Gold Electrodes - *Organometallics* (ACS Publications), <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om400642j>
27. Di Piazza, E., Norel, L., Costuas, K., Bourdolle, A., Maury, O., Rigaut, S.: d-f Heterobimetallic Association between Ytterbium and Ruthenium Carbon-Rich Complexes: Redox Commutation of Near-IR Luminescence. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 6174–6176 (2011). doi:10.1021/ja2023515
28. Lanthanide Sensitization with Ruthenium Carbon-Rich Complexes and Redox Commutation of Near-IR Luminescence - *Organometallics* (ACS Publications), <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om500059d>
29. Shimidzu, T., Segawa, H.: Porphyrin arrays connected with molecular wire. *Thin Solid Films*. 273, 14–19 (1996). doi:10.1016/0040-6090(95)06764-7
30. Jurow, M., Schuckman, A.E., Batteas, J.D., Drain, C.M.: Porphyrins as Molecular Electronic Components of Functional Devices. *Coord. Chem. Rev.* 254, 2297–2310 (2010). doi:10.1016/j.ccr.2010.05.014
31. Tans, S.J., Devoret, M.H., Dai, H., Thess, A., Smalley, R.E., Geerligs, L.J., Dekker, C.: Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*. 386, 474–477 (1997). doi:10.1038/386474a0

32. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, E.: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 49, 57–61 (1982). doi:10.1103/PhysRevLett.49.57
33. Krzeminski, C.: Structure électronique et transport dans une jonction moléculaire, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00600434/document>, (2001)
34. Cui, X.D., Primak, A., Zarate, X., Tomfohr, J., Sankey, O.F., Moore, A.L., Moore, T.A., Gust, D., Harris, G., Lindsay, S.M.: Reproducible Measurement of Single-Molecule Conductivity. *Science*. 294, 571–574 (2001). doi:10.1126/science.1064354
35. Meir, Y., Wingreen, N.S.: Landauer formula for the current through an interacting electron region. *Phys. Rev. Lett.* 68, 2512–2515 (1992). doi:10.1103/PhysRevLett.68.2512
36. Tivanski, A.V., Bemis, J.E., Akhremitchev, B.B., Liu, H., Walker, G.C.: Adhesion Forces in Conducting Probe Atomic Force Microscopy. *Langmuir*. 19, 1929–1934 (2003). doi:10.1021/la026555k
37. Tivanski, A.V., Li, J.K., Walker, G.C.: Pressure-Induced Restructuring of a Monolayer Film Nanojunction Produces Threshold and Power Law Conduction. *Langmuir*. 24, 2288–2293 (2008). doi:10.1021/la7032498
38. Moreland, J., Ekin, J.W.: Electron tunneling experiments using Nb-Sn “break” junctions. *J. Appl. Phys.* 58, 3888–3895 (1985). doi:10.1063/1.335608
39. Muller, C.J., van Ruitenbeek, J.M., de Jongh, L.J.: Conductance and supercurrent discontinuities in atomic-scale metallic constrictions of variable width. *Phys. Rev. Lett.* 69, 140–143 (1992). doi:10.1103/PhysRevLett.69.140
40. Reed, M.A., Zhou, C., Muller, C.J., Burgin, T.P., Tour, J.M.: Conductance of a Molecular Junction. *Science*. 278, 252–254 (1997). doi:10.1126/science.278.5336.252
41. Vögtle, F., Stoddart, J.F., Shibusaki, M.: Stimulating Concepts in Chemistry. John Wiley & Sons (2000)
42. Xiang, D., Jeong, H., Lee, T., Mayer, D.: Mechanically Controllable Break Junctions for Molecular Electronics. *Adv. Mater.* 25, 4845–4867 (2013). doi:10.1002/adma.201301589
43. Xiang, D., Jeong, H., Lee, T., Mayer, D.: Mechanically Controllable Break Junctions for Molecular Electronics. *Adv. Mater.* 25, 4845–4867 (2013). doi:10.1002/adma.201301589
44. Tian, J.-H., Liu, B., Li, Yang, Z.-L., Ren, B., Wu, S.-T., Tao, Tian, Z.-Q.: Study of Molecular Junctions with a Combined Surface-Enhanced Raman and Mechanically Controllable Break Junction Method. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 14748–14749 (2006). doi:10.1021/ja0648615
45. Xiang, D., Wang, X., Jia, C., Lee, T., Guo, X.: Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function. *Chem. Rev.* 116, 4318–4440 (2016). doi:10.1021/acs.chemrev.5b00680
46. Park, H., Lim, A.K.L., Alivisatos, A.P., Park, J., McEuen, P.L.: Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. *Appl. Phys. Lett.* 75, 301–303 (1999). doi:10.1063/1.124354
47. Jeong, H., Song, H., Reed, M.A., Lee, T., Kim, Y., Jang, Y.H.: Observation of molecular orbital gating. *Nature*. 462, 1039 (2009). doi:10.1038/nature08639
48. van der Zant, H.S.J., Osorio, E.A., Poot, M., O’Neill, K.: Electromigrated molecular junctions. *Phys. Status Solidi B*. 243, 3408–3412 (2006). doi:10.1002/pssb.200669185
49. Kim, T.-W., Wang, G., Lee, H., Lee, T.: Statistical analysis of electronic properties of alkanethiols in metal–molecule–metal junctions. *Nanotechnology*. 18, 315204 (2007). doi:10.1088/0957-4484/18/31/315204

50. Xiang, D., Jeong, H., Lee, T., Mayer, D.: Mechanically controllable break junctions for molecular electronics. *Adv. Mater.* Deerfield Beach Fla. 25, 4845–4867 (2013). doi:10.1002/adma.201301589
51. Song, H., Kim, Y., Ku, J., Jang, Y.H., Jeong, H., Lee, T.: Vibrational spectra of metal-molecule-metal junctions in electromigrated nanogap electrodes by inelastic electron tunneling. *Appl. Phys. Lett.* 94, 103110 (2009). doi:10.1063/1.3097217
52. Morpurgo, A.F., Marcus, C.M., Robinson, D.B.: Controlled fabrication of metallic electrodes with atomic separation. *Appl. Phys. Lett.* 74, 2084–2086 (1999). doi:10.1063/1.123765
53. Li, C.Z., He, H.X., Tao, N.J.: Quantized tunneling current in the metallic nanogaps formed by electrodeposition and etching. *Appl. Phys. Lett.* 77, 3995–3997 (2000). doi:10.1063/1.1332406
54. Batch fabrication of gold–gold nanogaps by E-beam lithography and electrochemical deposition - IOPscience, <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/24/23/235302/meta>
55. Bonifas, A.P., McCreery, R.L.: Assembling Molecular Electronic Junctions One Molecule at a Time. *Nano Lett.* 11, 4725–4729 (2011). doi:10.1021/nl202495k
56. Bonifas, A.P., McCreery, R.L.: ‘Soft’ Au, Pt and Cu contacts for molecular junctions through surface-diffusion-mediated deposition. *Nat. Nanotechnol.* 5, 612 (2010)
57. Segal, D., Nitzan, A., Davis, W.B., Wasielewski, M.R., Ratner, M.A.: Electron Transfer Rates in Bridged Molecular Systems 2. A Steady-State Analysis of Coherent Tunneling and Thermal Transitions. *J. Phys. Chem. B.* 104, 3817–3829 (2000). doi:10.1021/jp993260f
58. Davis, W.B., Svec, W.A., Ratner, M.A., Wasielewski, M.R.: Molecular-wire behaviour in *p*-phenylenevinylene oligomers. *Nature.* 396, 60 (1998). doi:10.1038/23912
59. Giese, B., Amaudrut, J., Köhler, A.-K., Spormann, M., Wessely, S.: Direct observation of hole transfer through DNA by hopping between adenine bases and by tunnelling. *Nature.* 412, 318 (2001). doi:10.1038/35085542
60. Giese, B.: Long-Distance Charge Transport in DNA: The Hopping Mechanism. *Acc. Chem. Res.* 33, 631–636 (2000). doi:10.1021/ar990040b
61. Ho Choi, S., Kim, B., Frisbie, C.D.: Electrical resistance of long conjugated molecular wires. *Science.* 320, 1482–1486 (2008). doi:10.1126/science.1156538
62. Gray, H.B., Winkler, J.R.: Long-range electron transfer. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 102, 3534–3539 (2005). doi:10.1073/pnas.0408029102
63. Beratan, D., Onuchic, J., Winkler, Gray, H.: Electron-tunneling pathways in proteins. *Science.* 258, 1740 (1992). doi:10.1126/science.1334572
64. Sun, L., Diaz-Fernandez, Y.A., Gschneidner, T.A., Westerlund, F., Lara-Avila, S., Moth-Poulsen, K.: Single-molecule electronics: from chemical design to functional devices. *Chem. Soc. Rev.* 43, 7378–7411 (2014). doi:10.1039/c4cs00143e
65. Zhou, X.-Y., Wang, Y.-H., Qi, H.-M., Zheng, J.-F., Niu, Z.-J., Zhou, X.-S.: Single-molecule conductance of dipyridines binding to Ag electrodes measured by electrochemical scanning tunneling microscopy break junction. *Nanoscale Res. Lett.* 9, 77 (2014). doi:10.1186/1556-276X-9-77
66. Zhou, X.-Y., Wang, Y.-H., Qi, H.-M., Zheng, J.-F., Niu, Z.-J., Zhou, X.-S.: Single-molecule conductance of dipyridines binding to Ag electrodes measured by electrochemical scanning tunneling microscopy break junction. *Nanoscale Res. Lett.* 9, 77 (2014). doi:10.1186/1556-276X-9-77
67. Danilov, A., Kubatkin, S., Kafanov, S., Hedegård, P., Stuhr-Hansen, N., Moth-Poulsen, K., Bjørnholm, T.: Electronic Transport in Single Molecule Junctions: Control of the

- Molecule-Electrode Coupling through Intramolecular Tunneling Barriers. *Nano Lett.* 8, 1–5 (2008). doi:10.1021/nl071228o
68. Electronic Transport in Single Molecule Junctions: Control of the Molecule-Electrode Coupling through Intramolecular Tunneling Barriers - *Nano Letters* (ACS Publications), <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl071228o>
69. Cho, Y., Kim, W.Y., Kim, K.S.: Effect of Electrodes on Electronic Transport of Molecular Electronic Devices. *J. Phys. Chem. A.* 113, 4100–4104 (2009). doi:10.1021/jp810467q
70. Seminario, J.M., De La Cruz, C.E., Derosa, P.A.: A Theoretical Analysis of Metal–Molecule Contacts. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 5616–5617 (2001). doi:10.1021/ja015661q
71. Chen, J., Reed, M.A.: Electronic transport of molecular systems. *Chem. Phys.* 281, 127–145 (2002). doi:10.1016/S0301-0104(02)00616-X
72. Chen, J., Reed, M.A.: Electronic transport of molecular systems. *Chem. Phys.* 281, 127–145 (2002). doi:10.1016/S0301-0104(02)00616-X
73. Kushmerick, J.G., Holt, D.B., Pollack, S.K., Ratner, M.A., Yang, J.C., Schull, T.L., Naciri, J., Moore, M.H., Shashidhar, R.: Effect of Bond-Length Alternation in Molecular Wires. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 10654–10655 (2002). doi:10.1021/ja027090n
74. Kushmerick, J.G., Holt, D.B., Pollack, S.K., Ratner, M.A., Yang, J.C., Schull, T.L., Naciri, J., Moore, M.H., Shashidhar, R.: Effect of Bond-Length Alternation in Molecular Wires. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 10654–10655 (2002). doi:10.1021/ja027090n
75. Chen, F., Li, X., Hihath, J., Huang, Z., Tao, N.: Effect of Anchoring Groups on Single-Molecule Conductance: Comparative Study of Thiol-, Amine-, and Carboxylic-Acid-Terminated Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 15874–15881 (2006). doi:10.1021/ja065864k
76. Li, Z., Li, H., Chen, S., Froehlich, T., Yi, C., Schönenberger, C., Calame, M., Decurtins, S., Liu, S.-X., Borguet, E.: Regulating a Benzodifuran Single Molecule Redox Switch via Electrochemical Gating and Optimization of Molecule/Electrode Coupling. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 8867–8870 (2014). doi:10.1021/ja5034606
77. Ke, S.-H., Baranger, H.U., Yang, W.: Molecular Conductance: Chemical Trends of Anchoring Groups. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 15897–15904 (2004). doi:10.1021/ja047367e
78. Moreno-García, P., Gulcur, M., Manrique, D.Z., Pope, T., Hong, W., Kaliginedi, V., Huang, C., Batsanov, A.S., Bryce, M.R., Lambert, C., Wandlowski, T.: Single-Molecule Conductance of Functionalized Oligoynes: Length Dependence and Junction Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 12228–12240 (2013). doi:10.1021/ja4015293
79. Hong, W., Manrique, D.Z., Moreno-García, P., Gulcur, M., Mishchenko, A., Lambert, C.J., Bryce, M.R., Wandlowski, T.: Single Molecular Conductance of Tolanes: Experimental and Theoretical Study on the Junction Evolution Dependent on the Anchoring Group. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 2292–2304 (2012). doi:10.1021/ja209844r
80. Li, Z., Li, H., Chen, S., Froehlich, T., Yi, C., Schönenberger, C., Calame, M., Decurtins, S., Liu, S.-X., Borguet, E.: Regulating a Benzodifuran Single Molecule Redox Switch via Electrochemical Gating and Optimization of Molecule/Electrode Coupling. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 8867–8870 (2014). doi:10.1021/ja5034606
81. Van Dyck, C., Ratner, M.A.: Molecular Junctions: Control of the Energy Gap Achieved by a Pinning Effect. *J. Phys. Chem. C.* 121, 3013–3024 (2017). doi:10.1021/acs.jpcc.6b07855

82. Van Dyck, C., Geskin, V., Cornil, J.: Fermi Level Pinning and Orbital Polarization Effects in Molecular Junctions: The Role of Metal Induced Gap States. *Adv. Funct. Mater.* 24, 6154–6165 (2014). doi:10.1002/adfm.201400809
83. Pluchery, O., Zhang, Y., Benbalagh, R., Caillard, L., Gallet, J.J., Bournel, F., Lamic-Humblot, A.-F., Salmeron, M., Chabal, Y.J., Rochet, F.: Static and dynamic electronic characterization of organic monolayers grafted on a silicon surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 3675–3684 (2016). doi:10.1039/C5CP05943G
84. Wang, H., Wang, L.-J., Shi, Z.-F., Guo, Y., Cao, X.-P., Zhang, H.-L.: Application of self-assembled ‘molecular wires’ monolayers for electroanalysis of dopamine. *Electrochem. Commun.* 8, 1779–1783 (2006). doi:10.1016/j.elecom.2006.08.015
85. Rodriguez-Gonzalez, S., Xie, Z., Galangau, O., Selvanathan, P., Norel, L., Dyck, C.V., Costuas, K., Frisbie, C.D., Rigaut, S., Cornil, J.: HOMO Level Pinning in Molecular Junctions: Joint Theoretical and Experimental Evidence. *J. Phys. Chem. Lett.* (2018). doi:10.1021/acs.jpcllett.8b00575
86. VanVeller, B., Swager, T.M.: Poly(aryleneethynylene)s. In: Leclerc, rio and Morin, J.-F. (eds.) *Design and Synthesis of Conjugated Polymers*. pp. 175–203. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2010)
87. Liu, K., Wang, X., Wang, F.: Probing Charge Transport of Ruthenium-Complex-Based Molecular Wires at the Single-Molecule Level. *ACS Nano.* 2, 2315–2323 (2008). doi:10.1021/nn800475a
88. Tour, J.M., Rawlett, A.M., Kozaki, M., Yao, Y., Jagessar, R.C., Dirk, S.M., Price, D.W., Reed, M.A., Zhou, C.-W., Chen, J., Wang, W., Campbell, I.: Synthesis and Preliminary Testing of Molecular Wires and Devices. *Chem. – Eur. J.* 7, 5118–5134 (2001). doi:10.1002/1521-3765(20011203)7:23<5118::AID-CHEM5118>3.0.CO;2-1
89. Frisenda, R., Tarkuç, S., Galán, E., Perrin, M.L., Eelkema, R., Grozema, F.C., Zant, H.S.J. van der: Electrical properties and mechanical stability of anchoring groups for single-molecule electronics. *Beilstein J. Nanotechnol.* 6, 1558–1567 (2015). doi:10.3762/bjnano.6.159
90. Hortholary, C., Coudret, C.: An Approach to Long and Unsubstituted Molecular Wires: Synthesis of Redox-Active, Cationic Phenylethynyl Oligomers Designed for Self-Assembled Monolayers. *J. Org. Chem.* 68, 2167–2174 (2003). doi:10.1021/jo026735z
91. Jin, Z., Sun, X., Xu, G., Goh, S.H., Ji, W.: Nonlinear optical properties of some polymer/multi-walled carbon nanotube composites. *Chem. Phys. Lett.* 318, 505–510 (2000). doi:10.1016/S0009-2614(00)00091-9
92. Anderson Harry L., Martin Simon J., Bradley Donal D. C.: Synthesis and Third-Order Nonlinear Optical Properties of a Conjugated Porphyrin Polymer. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33, 655–657 (2003). doi:10.1002/anie.199406551
93. Long, N.J., Williams, C.K.: Metal Alkynyl σ Complexes: Synthesis and Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 2586–2617 (2003). doi:10.1002/anie.200200537
94. Barlow, S., O’Hare, D.: Metal–Metal Interactions in Linked Metallocenes. *Chem. Rev.* 97, 637–670 (1997). doi:10.1021/cr960083v
95. Guha, S., Kang, K., Porter, P., Roach, J.F., Remy, D.E., Aranda, F.J., Rao, D.V.G.L.N.: Third-order optical nonlinearities of metallotetrabenzoporphyrins and a platinum poly-yne. *Opt. Lett.* 17, 264–266 (1992). doi:10.1364/OL.17.000264
96. Khan, M.S., Kakkar, A.K., Long, N.J., Lewis, J., Raithby, P., Nguyen, P., Marder, T.B., Wittmann, F., Friend, R.H.: Synthesis and optical spectroscopy of linear long-chain di-terminal alkynes and their Pt– σ -acetylide polymeric complexes. *J. Mater. Chem.* 4, 1227–1232 (1994). doi:10.1039/JM9940401227

97. D'Amato, R., Furlani, A., Colapietro, M., Portalone, G., Casalboni, M., Falconieri, M., Russo, M.V.: Synthesis, characterisation and optical properties of symmetrical and unsymmetrical Pt(II) and Pd(II) bis-acetylides. Crystal structure of trans-[Pt(PPh₃)₂(C≡C–C₆H₅)(C≡C–C₆H₄NO₂)]. *J. Organomet. Chem.* 627, 13–22 (2001). doi:10.1016/S0022-328X(00)00791-9
98. Ren, T.: Sustainable metal alkynyl chemistry: 3d metals and polyaza macrocyclic ligands. *Chem. Commun.* 52, 3271–3279 (2016). doi:10.1039/C5CC09365A
99. Jenkins, A.D., Kennedy, J.F.: *Macromolecular Chemistry*. Royal Society of Chemistry (1984)
100. Ciferri, A.: *Polymer Liquid Crystals*. Elsevier (2012)
101. Takahashi, S., Morimoto, H., Takai, Y., Sonogashira, K., Hagihara, N.: Lyotropic Liquid-Crystalline Materials Containing Palladium and Nickel. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 72, 101–105 (1981). doi:10.1080/01406568108084044
102. Yam, V.W.-W., Chong, S.H.-F., Wong, K.M.-C., Cheung, K.-K.: Synthesis and luminescence behaviour of mixed-metal rhenium(I)–copper(I) and –silver(I) alkynyl complexes. X-Ray crystal structures of [η^2 -Re(CO)₃(bpy)(C≡C, length half m-dash]CPh}]₂ Cu]PF₆ and [η^2 -Re(CO)₃(bpy)(C≡C, length half m-dash]CPh}]₂ Ag]PF₆. *Chem. Commun.* 0, 1013–1014 (1999). doi:10.1039/A902273B
103. Yam, V.W.-W.: Molecular Design of Transition Metal Alkynyl Complexes as Building Blocks for Luminescent Metal-Based Materials: Structural and Photophysical Aspects. *Acc. Chem. Res.* 35, 555–563 (2002). doi:10.1021/ar0000758
104. Baralt, E., Boudreaux, E.A., Demas, J.N., Lenhert, P.G., Lukehart, C.M., McPhail, A.T., McPhail, D.R., Myers, J.B., Sacksteder, L., True, W.R.: Experimental, structural, and theoretical studies of diplatinum complexes containing bridging phenylethenylidene ligands including the excited-state chemistry and photophysics of photochemically generated species. *Organometallics.* 8, 2417–2430 (1989). doi:10.1021/om00112a025
105. Ferguson, J., Tobe, M.L.: Complexes of chromium(III) with a cyclic tetradentate secondary amine. *Inorganica Chim. Acta.* 4, 109–112 (1970). doi:10.1016/S0020-1693(00)93250-X
106. Gloe, K. ed: *Macrocyclic Chemistry: Current Trends and Future Perspectives*. Springer Netherlands (2005)
107. *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes* L. F. Lindoy Cambridge: Cambridge University Press 1989, pp viii +269 £45.00. SUS 69.50 ISBN 0 521 25261 X. *J. Coord. Chem.* 21, 87–87 (1990). doi:10.1080/00958979009408188
108. Grisenti, D.L., Thomas, W.W., Turlington, C.R., Newsom, M.D., Priedemann, C.J., VanDerveer, D.G., Wagenknecht, P.S.: Emissive chromium(III) complexes with substituted arylethynyl ligands. *Inorg. Chem.* 47, 11452–11454 (2008). doi:10.1021/ic801376p
109. Nishijo, J., Judai, K., Numao, S., Nishi, N.: Chromium acetylide complex based ferrimagnet and weak ferromagnet. *Inorg. Chem.* 48, 9402–9408 (2009). doi:10.1021/ic901295d
110. Cao, Z., Forrest, W.P., Gao, Y., Fanwick, P.E., Zhang, Y., Ren, T.: New Iron(III) Bis(acetylide) Compounds Based on the Iron Cyclam Motif. *Inorg. Chem.* 50, 7364–7366 (2011). doi:10.1021/ic200836v
111. Chan, P.-K., Poon, C.-K.: Structural and mechanistic studies of co-ordination compounds. Part XII. Syntheses and characterization of some dianiono(1,4,8,11-tetra-

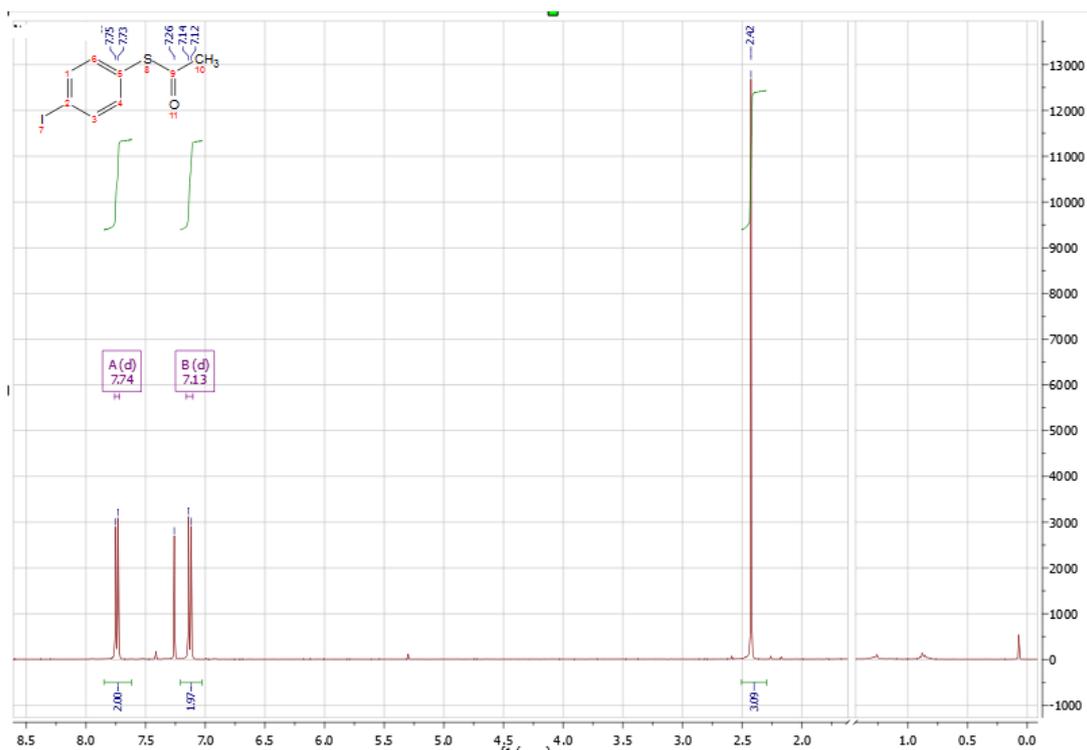
- azacyclotetradecane)-manganese(III), -iron(III), and -nickel(III) salts. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 0, 858–862 (1976). doi:10.1039/DT9760000858
112. Poon, C.-K., Che, C.-M.: Structural and mechanistic studies of coordination compounds. 27. Synthesis and characterization of some trans ruthenium(III) complexes with four different saturated macrocyclic quadridentate secondary amines. *Inorg. Chem.* 20, 1640–1643 (1981). doi:10.1021/ic50220a004
113. Schneider, J., Jia, H., Muckerman, J.T., Fujita, E.: Thermodynamics and kinetics of CO₂, CO, and H⁺ binding to the metal centre of CO₂ reduction catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 41, 2036–2051 (2012). doi:10.1039/c1cs15278e
114. Schneider, J., Jia, H., Kobiro, K., Cabelli, D.E., Muckerman, J.T., Fujita, E.: Nickel(II) macrocycles: highly efficient electrocatalysts for the selective reduction of CO₂ to CO. *Energy Environ. Sci.* 5, 9502–9510 (2012). doi:10.1039/C2EE22528J
115. L. A. Berben, thèse de doctorat, Université de Californie, 2005.
116. Sun, C., Grisenti, D.L., Forrest, W.P., VanDerveer, D.G., Wagenknecht, P.S.: Synthesis of cis and trans Bis-alkynyl Complexes of Cr(III) and Rh(III) Supported by a Tetridentate Macrocyclic Amine: A Spectroscopic Investigation of the M(III)–Alkynyl Interaction. *Inorg. Chem.* 50, 9354–9364 (2011). doi:10.1021/ic2009336
117. Nishijo, J., Enomoto, M.: A Series of Weak Ferromagnets Based on a Chromium–Acetylide–TTF Type Complex: Correlation of the Structures and Magnetic Properties and Origin of the Weak Ferromagnetism. *Inorg. Chem.* 52, 13263–13268 (2013). doi:10.1021/ic402217c
118. Nishijo, J., Judai, K., Nishi, N.: Weak Ferromagnetism and Strong Spin–Spin Interaction Mediated by the Mixed-Valence Ethynyltetrathiafulvalene-Type Ligand. *Inorg. Chem.* 50, 3464–3470 (2011). doi:10.1021/ic102384s
119. Cao, Z., Forrest, W.P., Gao, Y., Fanwick, P.E., Ren, T.: trans-[Fe(cyclam)(C₂R)₂]⁺: A New Family of Iron(III) Bis-Alkynyl Compounds. *Organometallics.* 31, 6199–6206 (2012). doi:10.1021/om300515r
120. Thakker, P.U., Aru, R.G., Sun, C., Pennington, W.T., Siegfried, A.M., Marder, E.C., Wagenknecht, P.S.: Synthesis of trans bis-alkynyl complexes of Co(III) supported by a tetradentate macrocyclic amine: A spectroscopic, structural, and electrochemical analysis of π -interactions and electronic communication in the CCMCC structural unit. *Inorganica Chim. Acta.* 411, 158–164 (2014). doi:10.1016/j.ica.2013.11.036
121. Thakker, P.U., Sun, C., Khulordava, L., McMillen, C.D., Wagenknecht, P.S.: Synthetic control of the cis/trans geometry of [M(cyclam)(CCR)₂]OTf complexes and photophysics of cis-[Cr(cyclam)(CCCF₃)₂]OTf and cis-[Rh(cyclam)(CCCF₃)₂]OTf. *J. Organomet. Chem.* 772–773, 107–112 (2014). doi:10.1016/j.jorganchem.2014.08.028
122. Xu, G.-L., Xi, B., Updegraff, J.B., Protasiewicz, J.D., Ren, T.: 1,6-Bis(ferrocenyl)-1,3,5-hexatriyne: Novel Preparation and Structural Study. *Organometallics.* 25, 5213–5215 (2006). doi:10.1021/om0607550
123. Forrest, W.P., Cao, Z., Fanwick, P.E., Hassell, K.M., Ren, T.: Bimetallic Organometallic Compounds of σ -gem-Diethynylethene (gem-DEE) Ligands: trans-Ru₂(DMBA)₄(gem-DEE)₂. *Organometallics.* 30, 2075–2078 (2011). doi:10.1021/om200029v
124. Forrest, W.P., Cao, Z., Hassell, K.M., Prentice, B.M., Fanwick, P.E., Ren, T.: Diruthenium(III,III) Bis(alkynyl) Compounds with Donor/Acceptor-Substituted geminal-Diethynylethene Ligands. *Inorg. Chem.* 51, 3261–3269 (2012). doi:10.1021/ic202720c
125. Bruce, M.I., Burgun, A., Fox, M.A., Jevric, M., Low, P.J., Nicholson, B.K., Parker, C.R., Skelton, B.W., White, A.H., Zaitseva, N.N.: Some Ruthenium Derivatives of

- Penta-1,4-diyne-3-one. *Organometallics*. 32, 3286–3299 (2013). doi:10.1021/om400208q
126. Forrest William P., Cao Zhi, Hambrick H. Rhodes, Prentice Boone M., Fanwick Phillip E., Wagenknecht Paul S., Ren Tong: Photoactive Chromium(III)–Cyclam Complexes with Axially Bound geminal-Diethynylethenes. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 5616–5620 (2012). doi:10.1002/ejic.201201235
127. Cao, Z., Fanwick, P.E., Forrest, W.P., Gao, Y., Ren, T.: New Fe(III)(cyclam) Complexes Bearing Axially Bound geminal-Diethynylethenes. *Organometallics*. 32, 4684–4689 (2013). doi:10.1021/om400683d
128. Natoli, S.N., Cook, T.D., Abraham, T.R., Kiernicki, J.J., Fanwick, P.E., Ren, T.: Cobalt(III) Bridged by gem-DEE: Facile Access to a New Type of Cross-Conjugated Organometallics. *Organometallics*. 34, 5207–5209 (2015). doi:10.1021/acs.organomet.5b00833
129. Hoffert, W.A., Kabir, M.K., Hill, E.A., Mueller, S.M., Shores, M.P.: Stepwise acetylide ligand substitution for the assembly of ethynylbenzene-linked Co(III) complexes. *Inorganica Chim. Acta*. 380, 174–180 (2012). doi:10.1016/j.ica.2011.08.051
130. Cook, T.D., Natoli, S.N., Fanwick, P.E., Ren, T.: Dimeric Complexes of Co(III)(cyclam) with a Polyyne Bridge. *Organometallics*. 34, 686–689 (2015). doi:10.1021/om501272p
131. Cook, T.D., Fanwick, P.E., Ren, T.: Unsymmetric Mononuclear and Bridged Dinuclear Co(III)(cyclam) Acetylides. *Organometallics*. 33, 4621–4624 (2014). doi:10.1021/om401231j
132. Banziger, S.D., Cook, T.D., Natoli, S.N., Fanwick, P.E., Ren, T.: Synthetic and structural studies of mono-acetylide and unsymmetric bis-acetylide complexes based on Co(III)-cyclam. *J. Organomet. Chem.* 799–800, 1–6 (2015). doi:10.1016/j.jorganchem.2015.09.001
133. Ren, T.: Diruthenium σ -Alkynyl Compounds: A New Class of Conjugated Organometallics. *Organometallics*. 24, 4854–4870 (2005). doi:10.1021/om050452q
134. Paul, F., Lapinte, C.: Organometallic molecular wires and other nanoscale-sized devices: An approach using the organoiron (dppe)Cp*Fe building block. *Coord. Chem. Rev.* 178–180, 431–509 (1998). doi:10.1016/S0010-8545(98)00150-7
135. Yang, S.-M., Chan, M.C.-W., Cheung, K.-K., Che, C.-M., Peng, S.-M.: Ruthenium Vinylidene and σ -Acetylide Complexes Containing 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononane (Me3tacn): Synthesis and Alkyne-Coupling Reactivity. *Organometallics*. 16, 2819–2826 (1997). doi:10.1021/om970046+
136. Berben, L.A., Long, J.R.: Synthesis and Alkali Metal Ion-Binding Properties of a Chromium(III) Triacetylide Complex. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 11588–11589 (2002). doi:10.1021/ja027309y
137. Custer, P.D., Garrison, J.C., Tessier, C.A., Youngs, W.J.: Anion Directed Synthesis of Paddlane and Trisilver Tweezer Complexes Based upon Silver Coordination Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 5738–5739 (2005). doi:10.1021/ja050154k
138. Garrison, J.C., Panzner, M.J., Custer, P.D., Reddy, D.V., Rinaldi, P.L., Tessier, C.A., Youngs, W.J.: Synthesis and characterization of a trigonal bipyramidal supramolecular cage based upon rhodium and platinum metal centers. *Chem. Commun.* 0, 4644–4646 (2006). doi:10.1039/B608991G
139. Kent Barefield, E.: Coordination chemistry of N-tetraalkylated cyclam ligands—A status report. *Coord. Chem. Rev.* 254, 1607–1627 (2010). doi:10.1016/j.ccr.2010.03.007

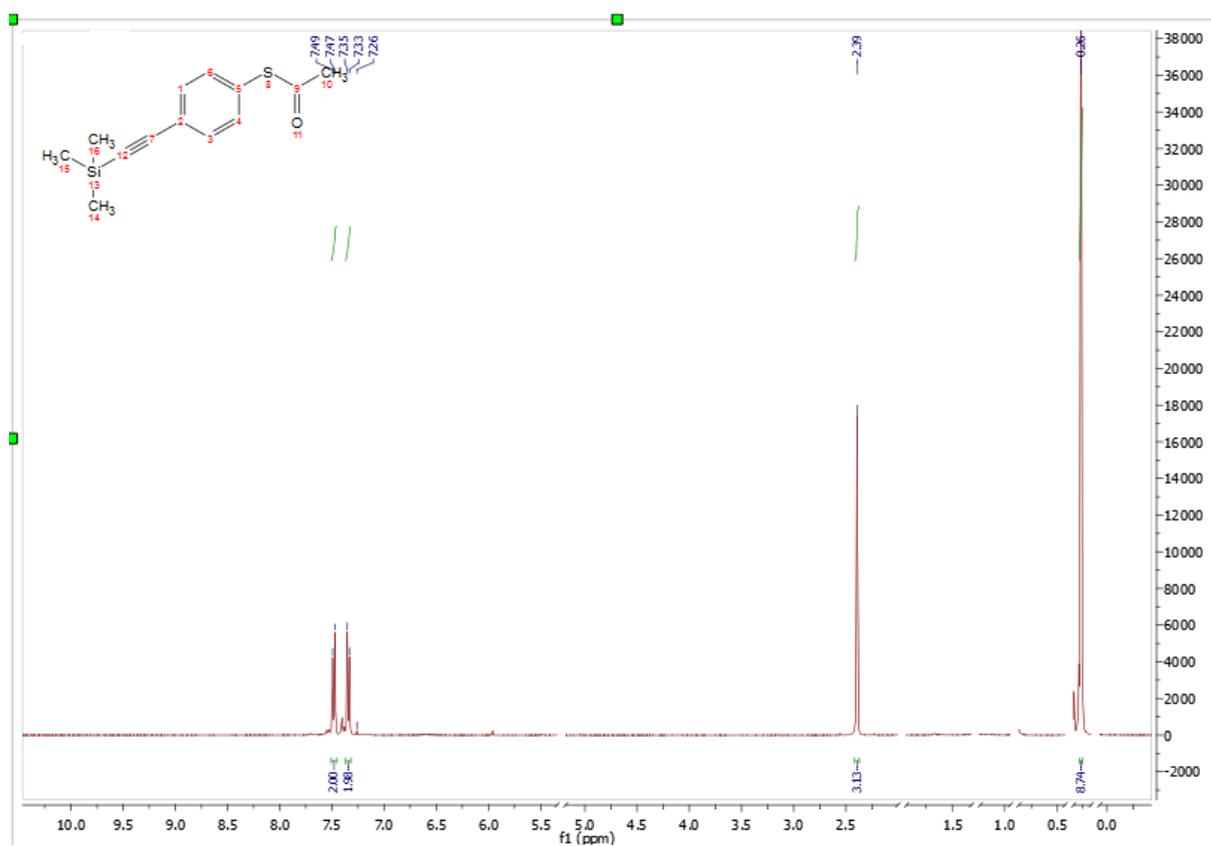
140. Tyler, S.F., Natoli, S.N., Vlaisavljevich, B., Fanwick, P.E., Ren, T.: Turning a New Leaf on Metal-TMC Chemistry: NiII(TMC) Acetylides. *Inorg. Chem.* 54, 10058–10064 (2015). doi:10.1021/acs.inorgchem.5b01883
141. de Visser, S.P., Rohde, J.-U., Lee, Y.-M., Cho, J., Nam, W.: Intrinsic properties and reactivities of mononuclear nonheme iron–oxygen complexes bearing the tetramethylcyclam ligand. *Coord. Chem. Rev.* 257, 381–393 (2013). doi:10.1016/j.ccr.2012.06.002
142. Curtis, N.F.: The advent of macrocyclic chemistry. *Supramol. Chem.* 24, 439–447 (2012). doi:10.1080/10610278.2012.688123
143. House, D.A., Hay, R.W., Akbar Ali, M.: The preparation and characterisation of chromium(III) complexes of C-meso- and C-racemic-5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (tet a and tet b). *Inorganica Chim. Acta.* 72, 239–245 (1983). doi:10.1016/S0020-1693(00)81726-0
144. Tyler, S.F., Judkins, E.C., Song, Y., Cao, F., McMillin, D.R., Fanwick, P.E., Ren, T.: Cr(III)-HMC (HMC = 5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) Alkynyl Complexes: Preparation and Emission Properties. *Inorg. Chem.* 55, 8736–8743 (2016). doi:10.1021/acs.inorgchem.6b01285
145. Thakker, P.U., Aru, R.G., Sun, C., Pennington, W.T., Siegfried, A.M., Marder, E.C., Wagenknecht, P.S.: Synthesis of trans bis-alkynyl complexes of Co(III) supported by a tetradentate macrocyclic amine: A spectroscopic, structural, and electrochemical analysis of π -interactions and electronic communication in the CCMCC structural unit. *Inorganica Chim. Acta.* 411, 158–164 (2014). doi:10.1016/j.ica.2013.11.036
146. Schenker, R., Mock, M.T., Kieber-Emmons, M.T., Riordan, C.G., Brunold, T.C.: Spectroscopic and Computational Studies on [Ni(tmc)CH₃]OTf: Implications for Ni–Methyl Bonding in the A Cluster of Acetyl-CoA Synthase. *Inorg. Chem.* 44, 3605–3617 (2005). doi:10.1021/ic0483996
147. Chan, Y.-H., Lin, J.-T., Chen, I.-W.P., Chen, C.: Monolayers of Diphenyldiacetylene Derivatives: Tuning Molecular Tilt Angles and Photopolymerization Efficiency via Electrodeposited Ag Interlayer on Au. *J. Phys. Chem. B.* 109, 19161–19168 (2005). doi:10.1021/jp0529366
148. Bosnich, B., Poon, C.K., Tobe, M.L.: Complexes of Cobalt(III) with a Cyclic Tetradentate Secondary Amine. *Inorg. Chem.* 4, 1102–1108 (1965). doi:10.1021/ic50030a003
149. Altomare, A., Burla, M.C., Camalli, M., Cascarano, G.L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A.G.G., Polidori, G., Spagna, R.: SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement. *J. Appl. Crystallogr.* 32, 115–119 (1999). doi:10.1107/S0021889898007717
150. Sheldrick, G.M.: A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. A.* 64, 112–122 (2008). doi:10.1107/S0108767307043930
151. Manna, J., John, K.D., Hopkins, M.D.: The Bonding of Metal-Alkynyl Complexes. In: Stone, F.G.A. and West, R. (eds.) *Advances in Organometallic Chemistry*. pp. 79–154. Academic Press (1995)
152. Beurskens, P. T.; Beurskens, G.; deGelder, R.; Garcia-Granda, S.; Gould, R. O.; Smits, J. M. M. The DIRDIF2008 Program System; Crystallography Laboratory, University of Nijmegen: The Netherlands, 2008.
153. Sheldrick, G.M.: A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. A.* 64, 112–122 (2008). doi:10.1107/S0108767307043930

Annexes

Annexe1 : Spectre RMN¹H du composé 1

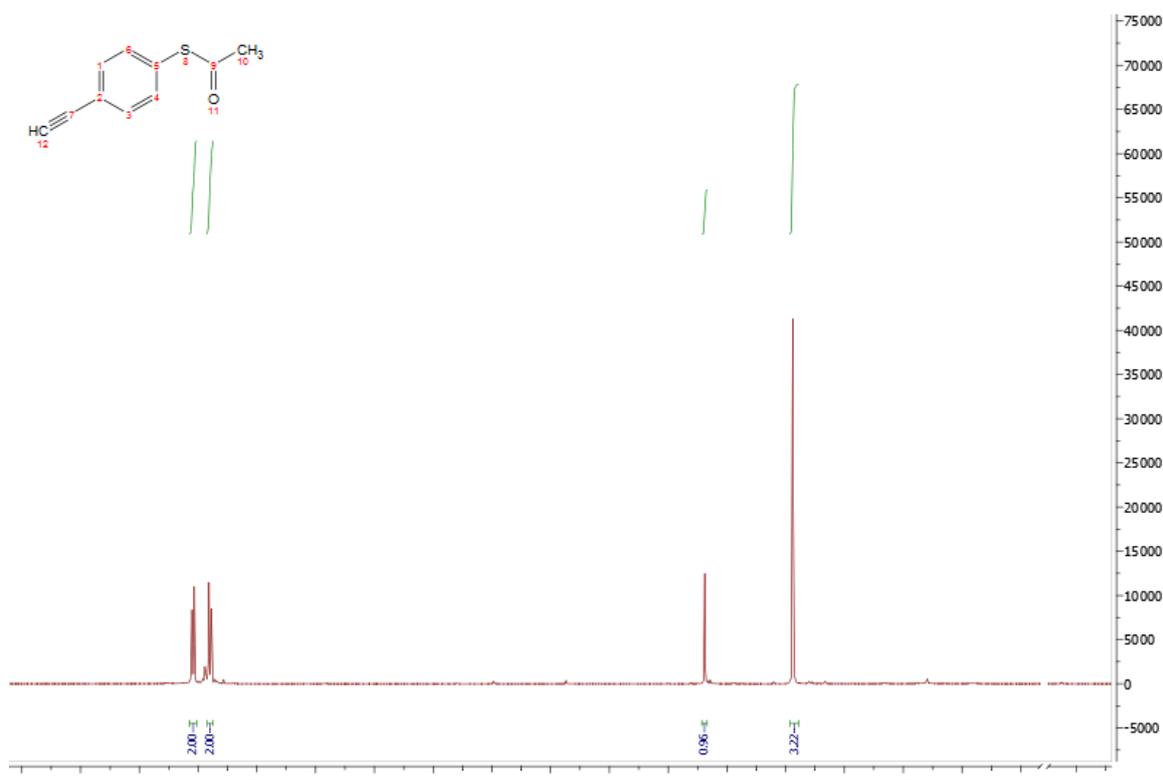


Annexe2 : Spectre RMN¹H du composé 2

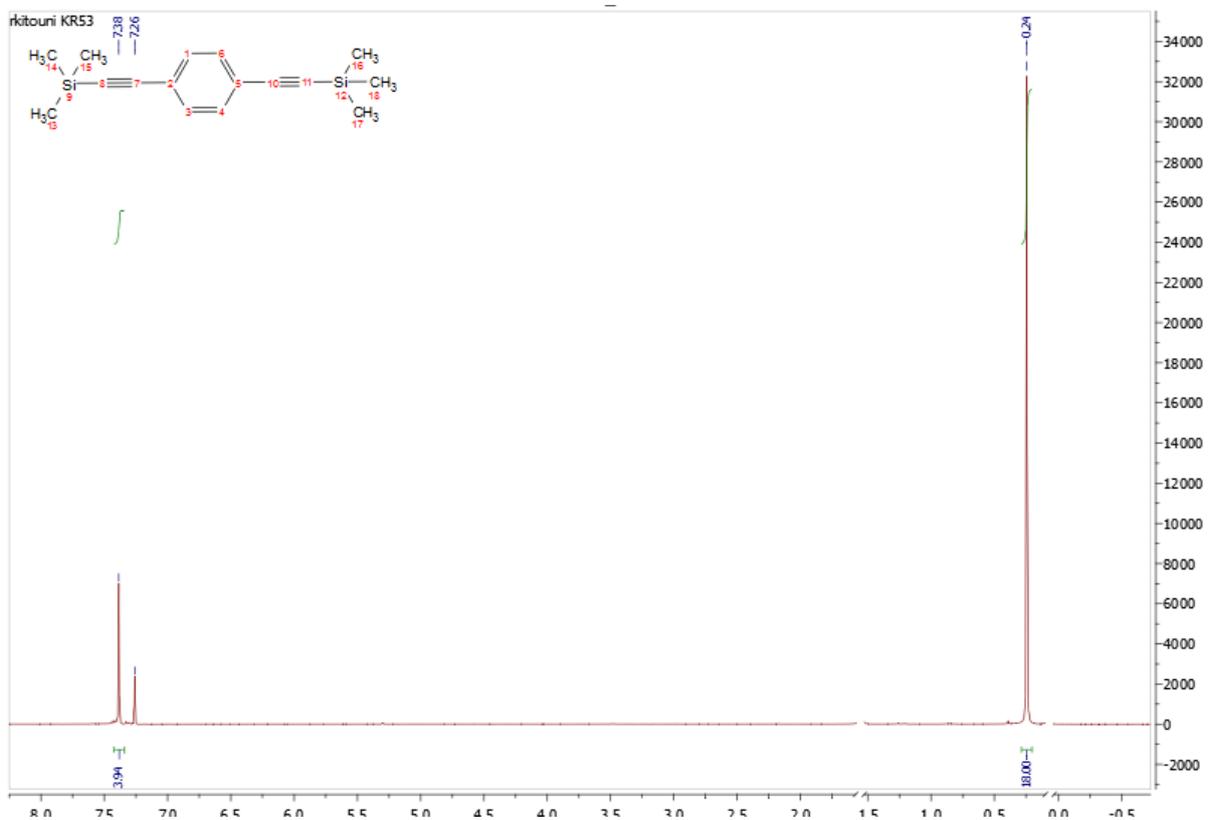


Annexes

Annexe3 : Spectre RMN¹H du composé 3

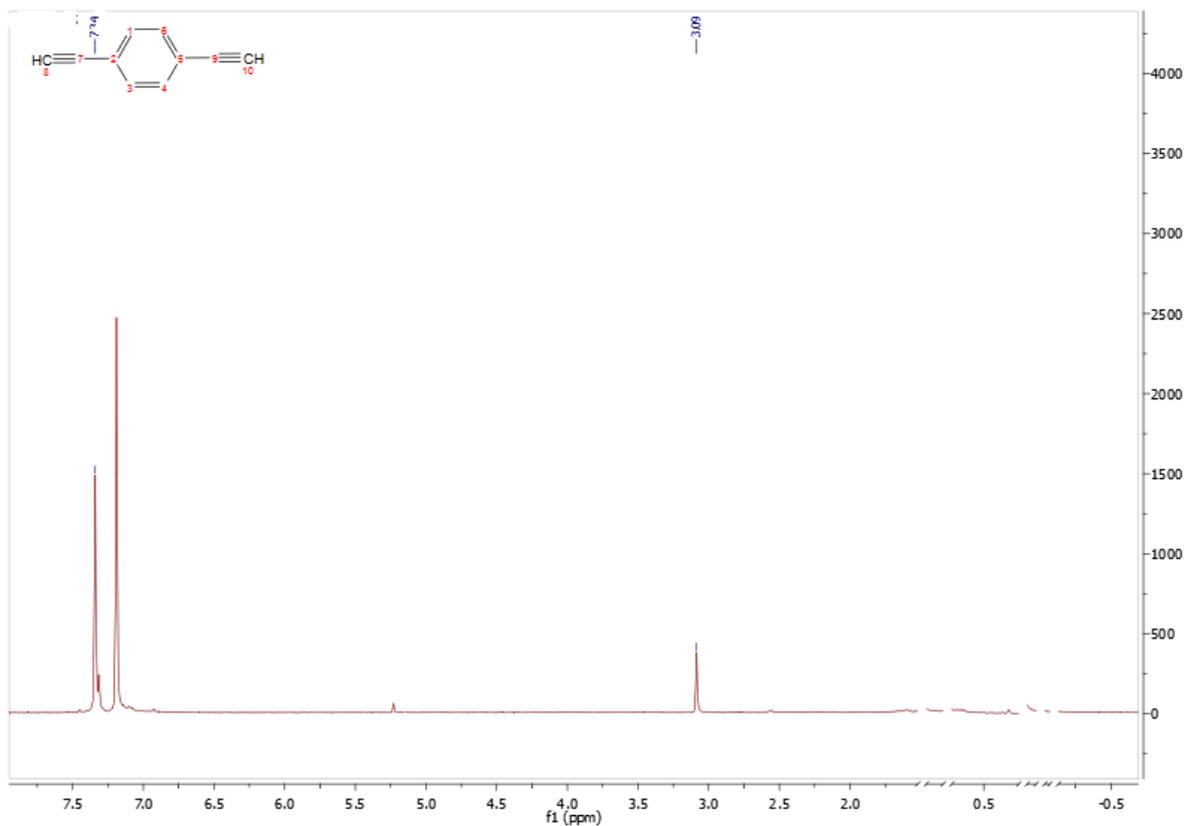


Annexe4 : Spectre RMN¹H du composé 5

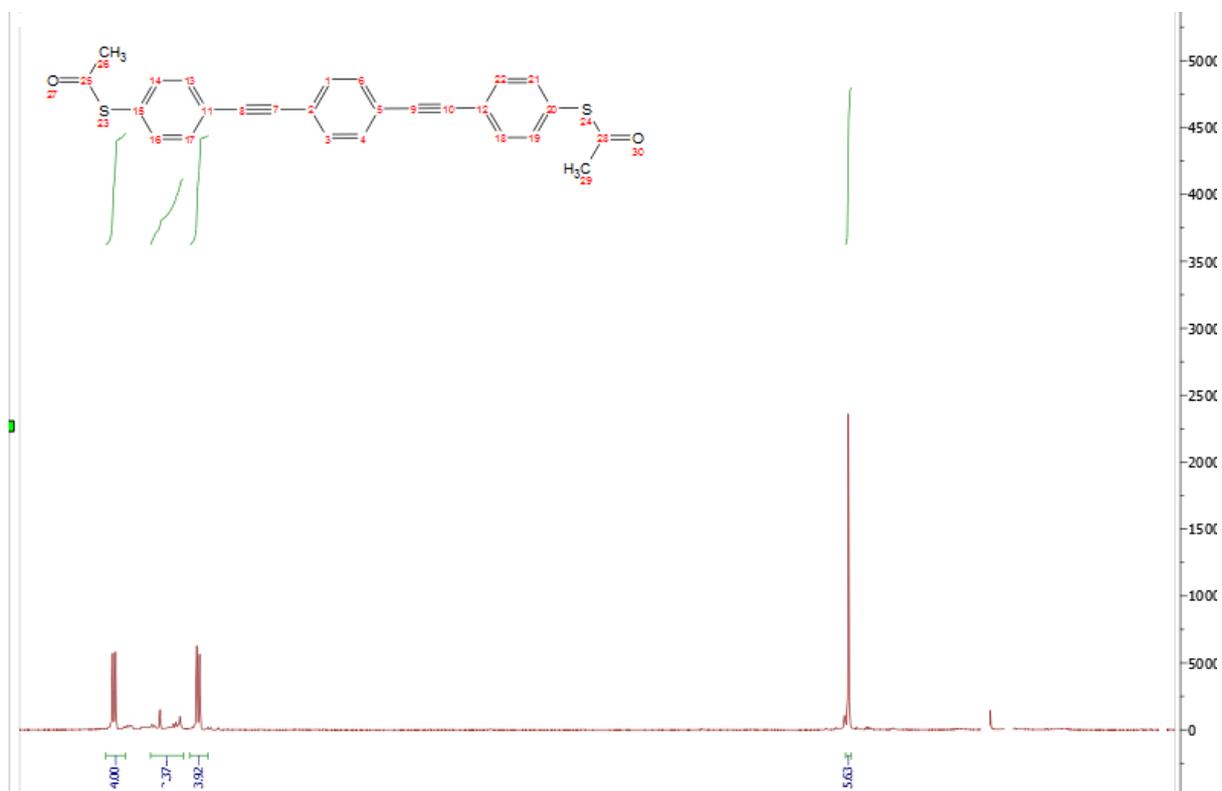


Annexes

Annexe5 : Spectre RMN¹H du composé 6

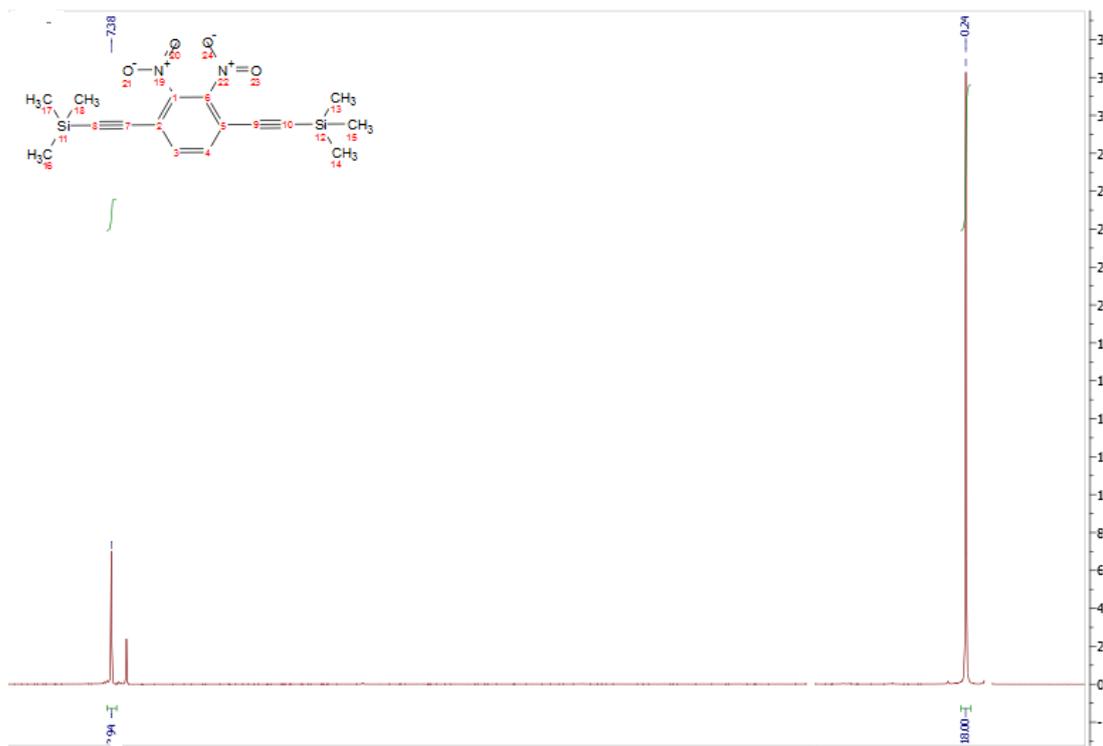


Annexe6 : Spectre RMN¹H du composé 7

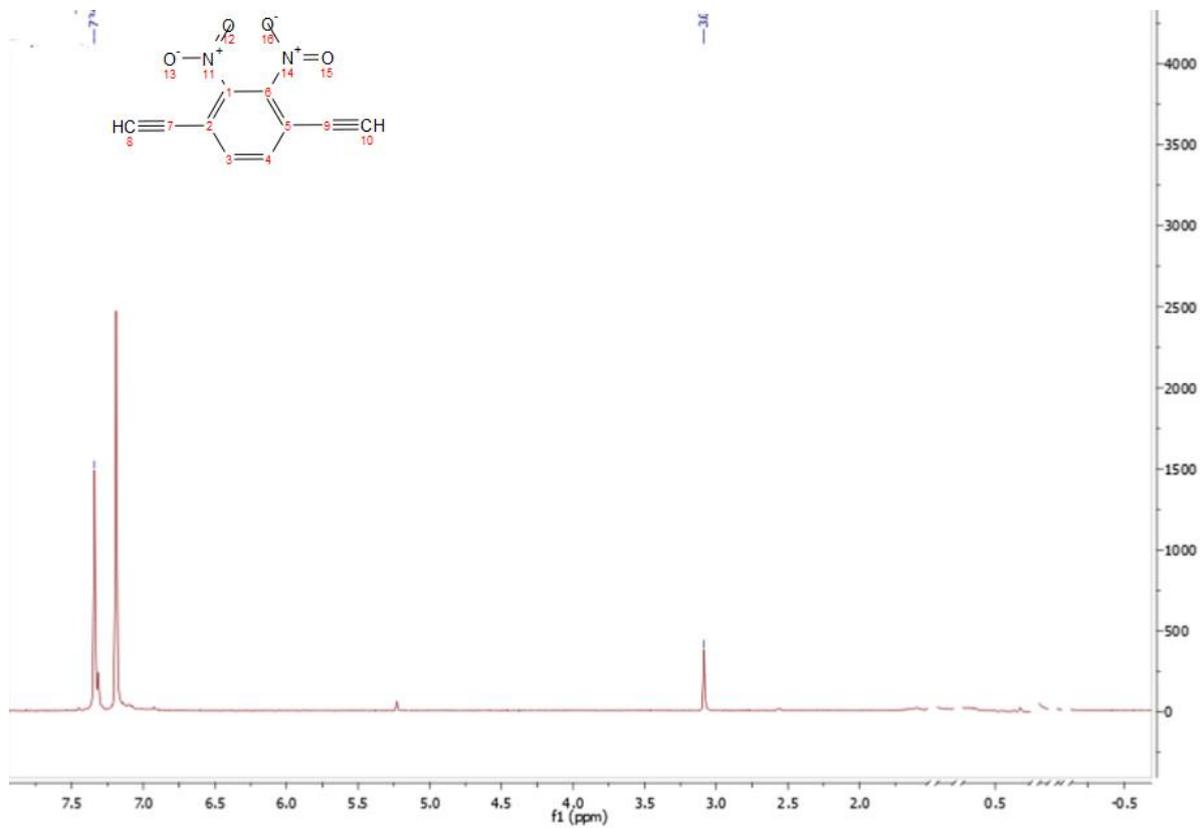


Annexes

Annexe7 : Spectre RMN¹H du composé 8

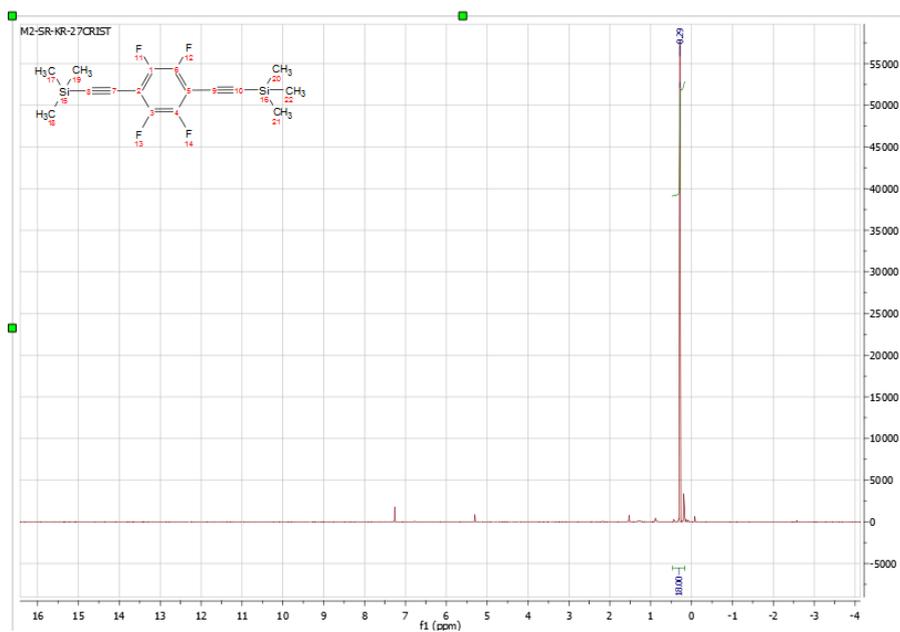


Annexe 8 : Spectre RMN¹H du composé 9

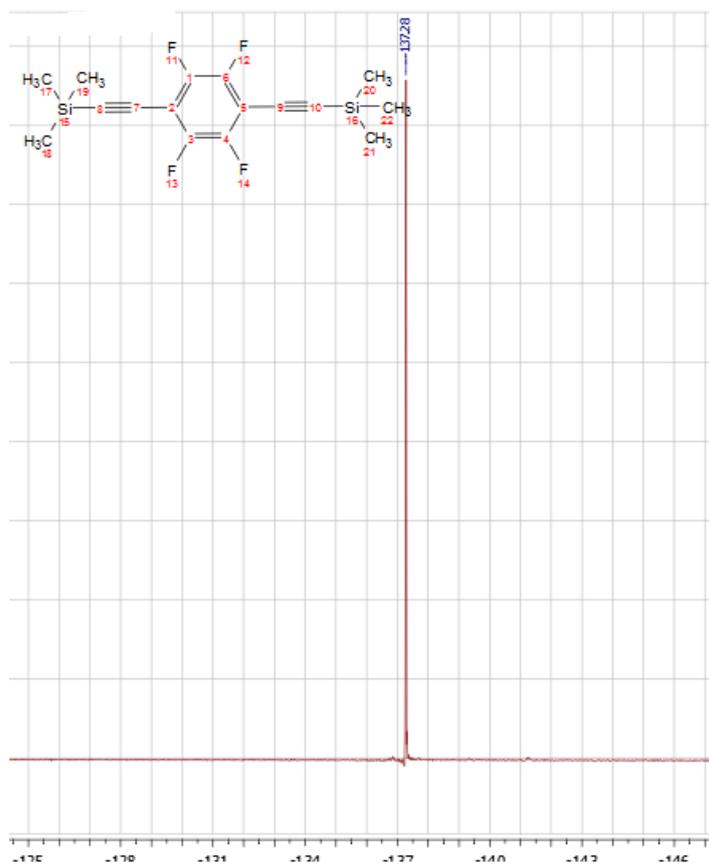


Annexes

Annexe 9 : Spectre RMN¹H du composé 13

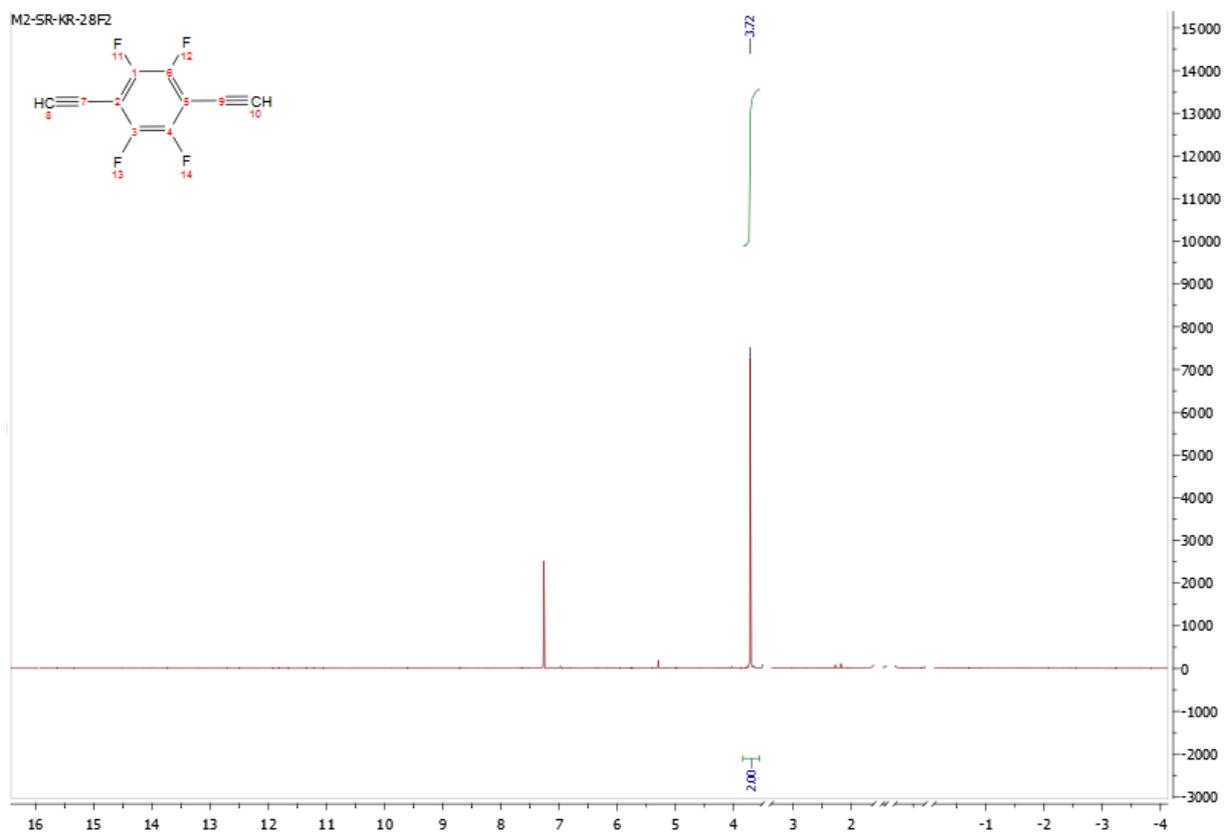


Annexe 10 : Spectre RMN¹⁹F du composé 13

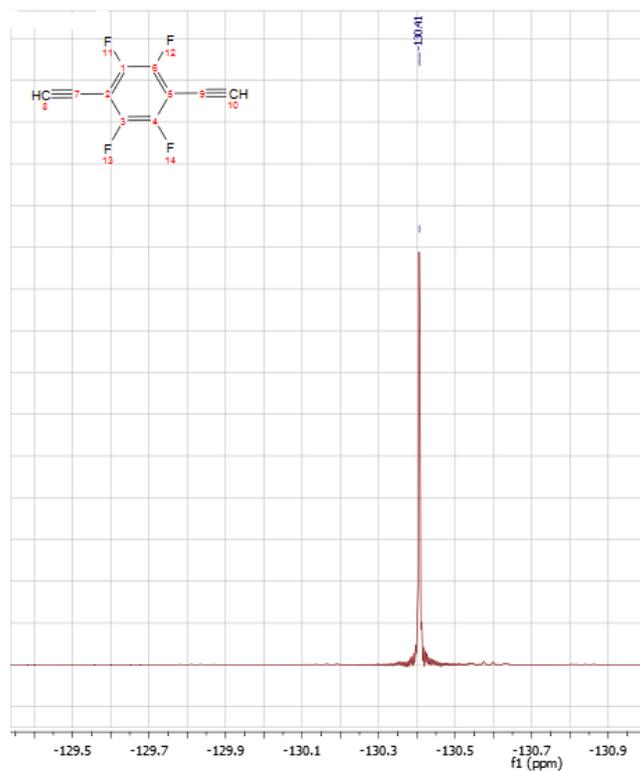


Annexes

Annexe 11 : Spectre RMN¹H du composé 14

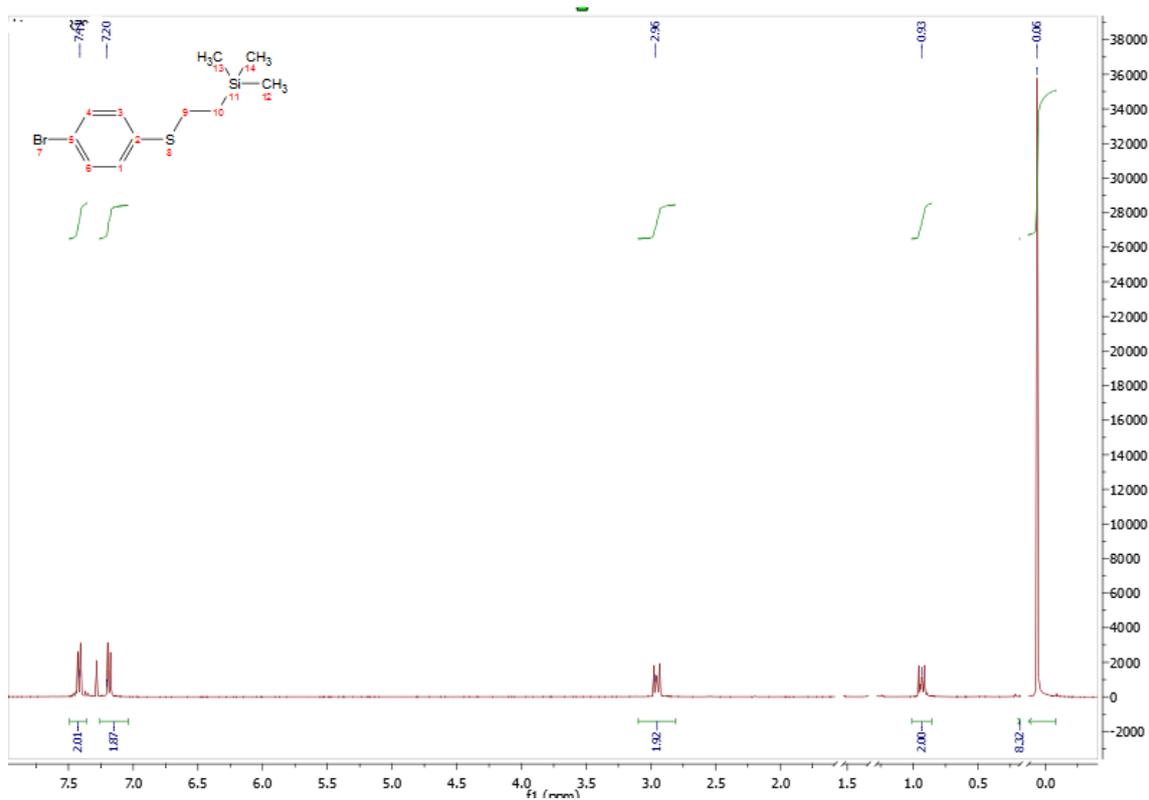


Annexe 12 : Spectre RMN¹⁹F du composé 14

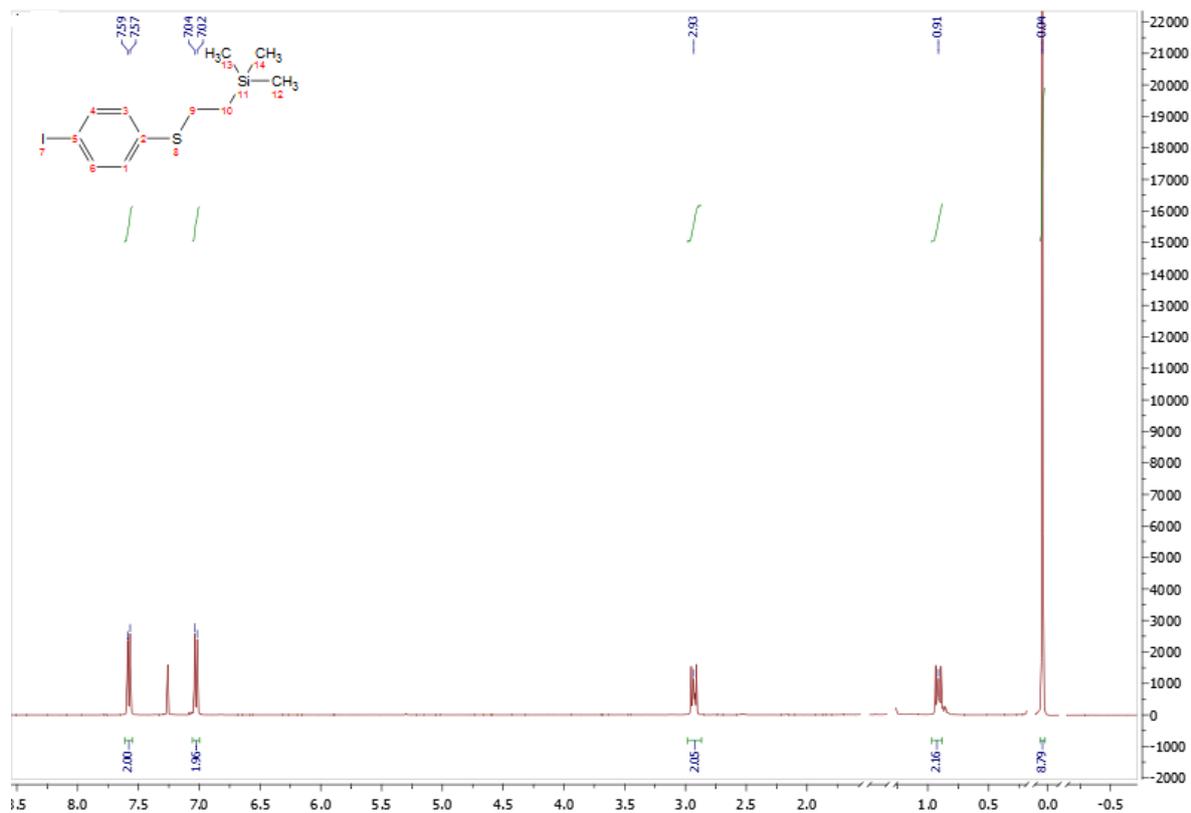


Annexes

Annexe 13 : Spectre RMN¹H du composé 15

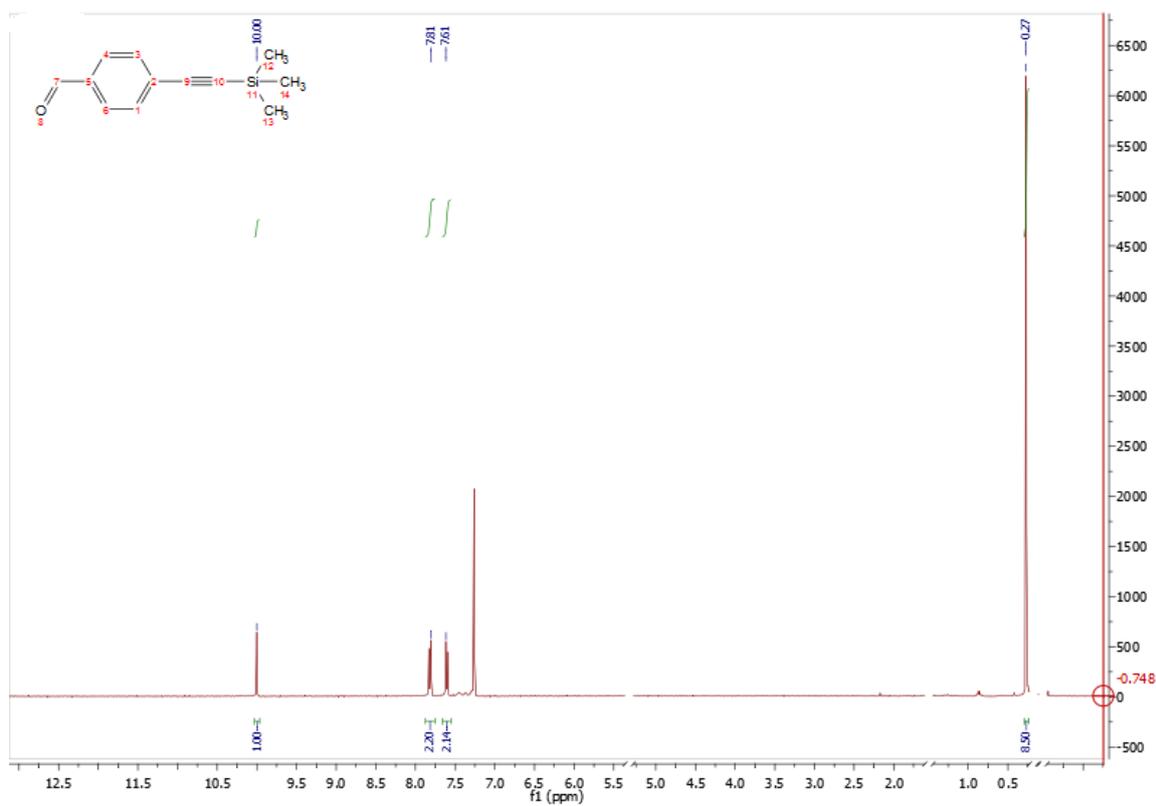


Annexe 14 : Spectre RMN¹H du composé 16

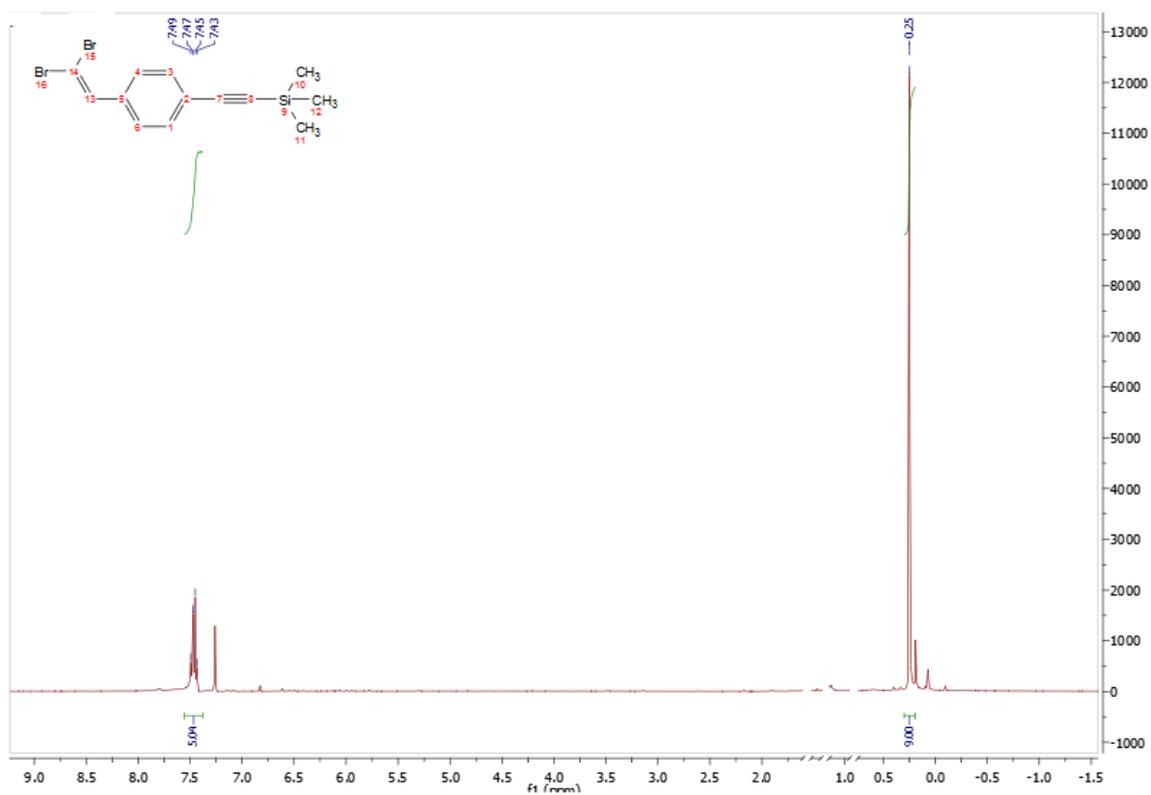


Annexes

Annexe 15 : Spectre RMN¹H du composé 17

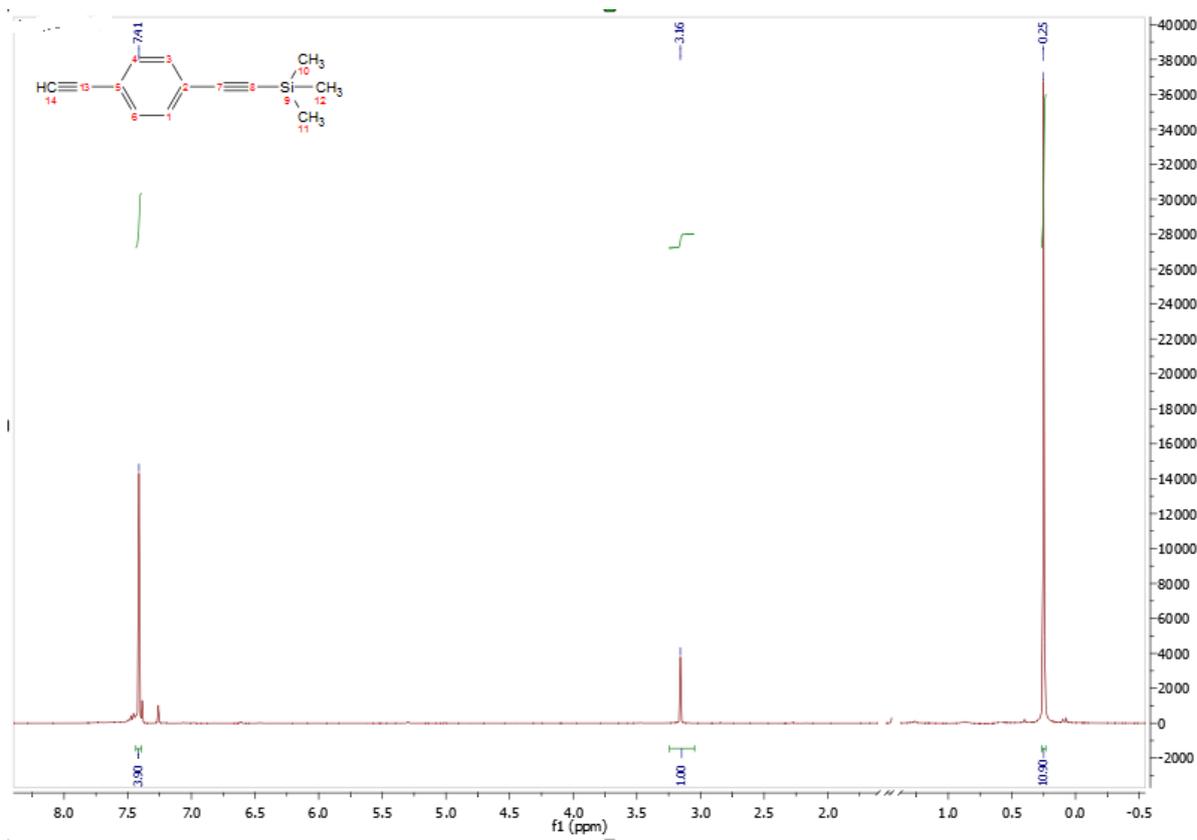


Annexe 16 : Spectre RMN¹H du composé 18



Annexes

Annexe 17 : Spectre RMN¹H du composé 19



Publication

Résumé

Ce travail a été consacré à la synthèse et la caractérisation des fils moléculaires de type OPE, ainsi qu'à celles des complexes acétylures métalliques à ligand cyclam.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous avons abordé la synthèse de fils moléculaires de type OPE (oligo (phénylène étylène)), possédant différents cœurs, impliquant une diversité des niveaux d'énergie HOMO-LUMO, caractérisant les molécules. L'objet de ce travail collaboratif, a été la rationalisation de l'effet d'épinglage « pinning effect », du niveau d'énergie de l'orbitale HOMO, se produisant dans les jonctions moléculaires, au sein des fils moléculaires, en utilisant les techniques CP-AFM et MCBJ, ainsi que des calculs théoriques. Ces techniques ont démontré la provenance de l'effet d'épinglage comme étant une forte hybridation entre les orbitales du groupe d'ancrage, et celles des atomes métalliques. L'insertion d'espaces saturés se présente comme moyen simple d'atténuer l'effet d'épinglage, par réduction du fort couplage, établi entre les fils moléculaires et l'électrode.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté les travaux réalisés sur la synthèse de trois complexes acétylures métalliques, à ligand cyclam. Il est connu que cette catégorie de complexes possède des propriétés conductrices, voltamétriques et magnétiques. Leur flexibilité électronique leur confère des caractéristiques moléculaires spécifiques, qui pourraient être mise à profit, notamment pour les applications dans le domaine de l'industrie électronique.

Mots clé : fils moléculaires OPE, mesure de conductivité, effet d'épinglage, complexes acétylures métalliques à ligand cyclam.

Abstract

This work is devoted to the synthesis and characterization of OPE-type molecular threads as well as metal alkynyl with cyclam ligand complexes.

In the first part of this manuscript, we presented the synthesis of OPE (Oligo(phenylene ethylene)) molecular wires with different central cores in order to obtain various wire with different HOMO-LUMO energy levels. Our (collaborative) goal is to check and rationalize the pinning effect factor occurring in molecular junctions with these molecular wires using CP-AFM and MCBJ conductivity techniques and theoretical calculations. This technique demonstrated the origin of the pinning effect as being a strong hybridization between the orbitals of the anchoring group and those of the metal atoms. The insertion of saturated spacers is a simple way of reducing the pinning effect, by reducing the strong coupling established between the molecular wires and the electrode.

In the second part we present the synthesis of the three metal alkynyl with cyclam ligand complexes. This kind of complexes possessing conductive, voltammetric and magnetic properties, their electronic flexibility conferring on them specific molecular characteristics that we can use it for applications in electronics industries.

Key words : OPE molecular wire, conductivity measurement, Pinning effect, metal alkynyl supported by cyclam.

المخلص

هذا العمل مخصص للاصطناع و تحديد بنية الخيوط الجزئية من النوع OPE وكذلك معقدات الألكينات ذات المعادن الانتقالية المحمولة على مترابطة السيكلام.

في الجزء الأول من هذا البحث، تناولنا اصطناع أربع خيوط جزئية من النوع OPE ، بعدة وحدات مركزية للحصول على مستويات طاقة قوية للمحطات الجزئية HOMO-LUMO في هذه السلسلة من المركبات.

ان الغرض من هذا العمل التعاوني هو ترشيد تأثير التعليق على مستوى الطاقة المدارية الذي يحدث في الوصلات الجزئية بما في ذلك هذه المركبات وذلك باستخدام تقنيات CP.AFM و MCBJ والحسابات النظرية. أثبتت هذه التقنيات أصل تأثير التعليق باعتبارها تهجين قوي بين المدارات من مجموعة رسو ومدارات ذرات المعدن. إن إدخال الفواصل المشبعة هو طريقة بسيطة للحد من تأثير التثبيت ، وذلك عن طريق تقليل اقتران قوي بين الأسلاك الجزئية والاقطاب.

أما الجزء الثاني من هذا البحث قدمنا اصطناع ثلاث معقدات الالكينات المعدنية المحمولة على مترابطة السيكلام ، وهذا النوع المعقدات تمتلك خصائص الناقلية وفولتومترية ومغناطيسية، المرونة الالكترونية لهذه الجزئيات تمنحها خصائص مميزة يمكننا الاستفادة منها في صناعة الالكترونيات.

الكلمات الاستدلالية:

الخيوط الجزئية OPE، قياس الناقلية، تأثير التعليق ، المعقدات معدن ألكين المحمولة من السيكلام.