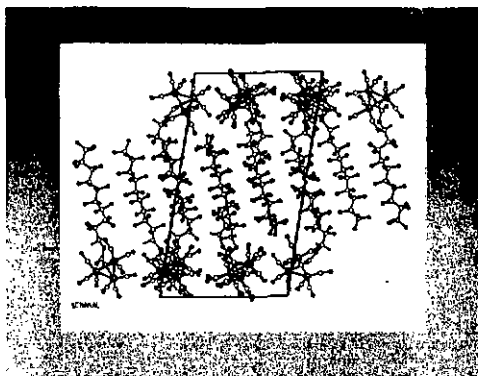


Université de Neuchâtel

Institut de Chimie



# Assemblage de clusters trinocléaires du cobalt

Thèse

présentée à la Faculté des Sciences par

Sébastien Vaucher

chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel  
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences

Août 1998

# IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

**Assemblages de clusters trinuécléaires du cobalt**

de M. Sébastien Vaucher

---

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

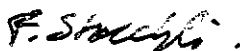
La Faculté des sciences de l'Université de  
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

MM. R. Deschenaux (directeur de thèse), R. Steiger et  
R. Taborelli (Université de Lausanne)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 21 décembre 1998

Le doyen:



F. Stoeckli

Ce travail à été effectué dans les laboratoires de chimie organique III de l'institut de chimie de l'université de Neuchâtel entre février 1995 et août 1998.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse le Professeur Robert Deschenaux pour m'avoir proposé de relever ce défi qu'est la réalisation d'une thèse, pour la grande liberté qu'il a su m'accorder tout au long de ces trois années, pour le temps qu'il a consacré à mon travail et pour m'avoir permis de concilier travail et famille.

Je remercie le Professeur Rolf Steiger et le Docteur Mauro Taborelli pour avoir accepté d'expertiser ce travail. Et pour leurs remarques constructives.

Je remercie le Docteur Antonia Neels pour son acharnement et sa persévérance qui ont permis malgré des mesures difficiles, d'obtenir des structures cristallographiques.

Je remercie le Docteur Martine Collaud-Cohen pour le temps, les efforts et l'ingéniosité consacrés aux mesures AFM.

Je remercie le Docteur Mauro Taborelli, pour sa patience, sa collaboration considérable et les discussions scientifiques et humaines.

Merci Elisabeth, Maria, Maria-Teresa, Florence, Michael, François, Thierry, Bertrand, Martin, Vladek, Sonia, Séverine, Steve, Blaise, Claudio.

Je remercie encore et surtout Lucy, Eliott, et ceux qui ont fait que vous soyez heureux et épanouis durant mes absences...

à Philippe,

à mes parents,

à celle qui partage ma vie.

*« Sans humour pas de création,  
car la création et l'humour ont ceci en commun,  
c'est l'irrespect des modèles et des formes qui ont précédés.  
Toute création est un processus de subversion. »*

Nicolas Bouvier

<b>1</b>	<b>But du travail</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Introduction</b>	<b>3</b>
2.1	Composés organométalliques du cobalt	4
2.1.1	Aperçu historique	4
2.1.2	Description du cluster de cobalt le plus simple : l'octacarbonyle de dicobalt	5
2.1.3	Synthèses du coeur tétraédrique trinocléaire du cobalt	7
2.1.4	Substituants apicaux perfluorés	12
2.1.5	Dérivation des composés $(CO)_3Co_2CY$	13
2.2	Propriétés des clusters de tricobalt	14
2.2.1	Propriétés électrochimiques	14
2.2.2	Absorption infrarouge	14
2.3	Clusters de cobalt trinocléaires au sein d'organisés	16
2.3.1	Organisation des clusters de tricobalt par liaisons de coordination	16
2.3.2	Organisation des clusters de tricobalt par liaisons hydrogènes	19
2.3.3	Organisation des clusters de tricobalts à l'interface eau-air	20
2.3.4	Organisation des clusters de tricobalt par liaisons covalentes	22
2.3.5	Utilisation des clusters de tricobalt en catalyse biphasique	23
2.4	Conclusion du chapitre 2	26
<b>3</b>	<b>Synthèses</b>	<b>31</b>
3.1	Activation du carbone apical halogéné	32
3.2	Clusters porteurs de la fonction thiol	33
3.2.1	Synthèse directe des clusters portant une fonction thiol	34
3.2.2	Conversion d'halogénures d'alkyle en thiols	35
3.3	Dérivé acide carboxylique	38
3.4	Dérivé perfluoré	39
3.5	Dérivés silylés	40
3.6	Conclusion du chapitre 3	43
<b>4</b>	<b>Assemblage de clusters de cobalt par l'intermédiaire de l'interaction soufre-or</b>	<b>45</b>
4.1	Assemblage spontané de monocouches	46
4.2	Adsorption des composés du soufre sur l'or	49
4.3	Fonctionnalisation de surfaces d'or (111) par le biais des alcanethiolates	53
4.4	Assemblage de clusters de cobalts sur des surfaces macroscopiques d'or (111)	55
4.4.1	Assemblage	55
4.4.2	Caractérisations	56
4.4.3	Composé 20	56
4.4.4	Composé 17	66
4.4.5	Problème d'ordre stérique	69
4.4.6	Modélisation	74
4.4.7	Conclusion concernant l'assemblage sur l'or macroscopique	76
4.5	Utilisation d'or colloïdal comme substrat	77
4.5.1	L'or colloïdal	77
4.5.2	Synthèse de colloïdes d'or recouverts d'une couche de clusters de cobalt	78
4.5.3	Echanges de thiols en système biphasique	81
4.5.4	Analyse des colloïdes polaires par $^{13}C$ -NMR	84
4.5.5	Cinétique d'échange	86
4.5.6	Introduction du composé 20 par échange	86
4.5.7	L'échange d'un alcanethiol par le composé 19	87
4.6	Conclusion du chapitre 4	92

<b>5</b>	<b><i>Assemblage spontané de clusters de cobalt</i></b>	<b>97</b>
5.1	Structures cristallographiques	98
5.2	Considérations géométriques	107
5.3	Caractère amphiphile	109
5.4	Désordre	112
5.5	Empilement	115
5.6	Influence de la température sur l'arrangement moléculaire du composé 25	117
5.6.1	Résultats	117
5.6.2	Discussion	122
5.6.3	Conclusion	127
5.7	Spectroscopie infra-rouge	128
5.7.1	Résultats	128
5.7.2	Conclusion	129
5.8	Conclusion du chapitre 5	130
<b>6</b>	<b><i>Conclusion générale</i></b>	<b>135</b>
6.1	Perspectives	136
<b>7</b>	<b><i>Partie expérimentale</i></b>	<b>139</b>
7.1	Généralité	139
7.1.1	Solvants et produits	139
7.1.2	Préparation des substrats d'or(111)	139
7.1.3	Or colloïdal	139
7.1.4	Analyses relatives à la synthèse	141
7.1.5	Cristallographie	141
7.1.6	Spectroscopie Auger (AES)	141
7.1.7	XPS :	141
7.1.8	Cinétique 1H-RMN	142
7.1.9	Cinétique UV	142
7.1.10	Analyses par STM	142
7.1.11	AFM sur les couches d'or	143
7.1.12	AFM sur les cristaux	143
7.1.13	Microscopie à lumière polarisée	143
7.1.14	DSC	143
7.2	Synthèses	144
	Procédure générale pour l'acylation	144
<b>8</b>	<b><i>Annexe</i></b>	<b>165</b>
8.1	Calcul de la distance interfoliaire	165
8.2	Calcul de l'aire moléculaire à l'aide de la face ab	166
8.3	Calcul de l'angle de tilt théorique	167
8.4	Incréments de longueur et de volume associés aux groupes CF <sub>2</sub> et CF <sub>3</sub>	168
8.5	Calcul de l'aire moléculaire d'un cluster de tricobalt substitué	169
8.6	Paramètres cristallographiques du composé 25	170

## 1 But du travail

L'étude des systèmes moléculaires organisés, comme les cristaux liquides, les micelles, les monocouches, les multicouches et les liposomes est un domaine de la chimie supramoléculaire en pleine expansion. Les systèmes supramoléculaires généralement étudiés sont constitués de molécules purement organiques auxquelles s'ajoutent parfois des cations métalliques.

L'objectif de ce travail vise à étendre les connaissances dans ce domaine, en utilisant des molécules contenant des agrégats d'atomes métalliques (clusters) dans l'état d'oxydation formel 0. Ceci pourrait permettre d'ajouter un caractère métallique aux

systèmes organisés. Ce travail doit permettre de montrer *s'il est possible de faire naître spontanément des structures supramoléculaires à partir d'unités moléculaires contenant des liaisons métal-métal*. Pour cela, nous avons choisi de travailler avec des dérivés des clusters de tricobalt. Avec leurs trois atomes de cobalt liés entre eux, ces fragments, relativement stables, sont de bons candidats pour l'introduction de liaisons intermétalliques Co-Co.

L'étude et la compréhension des mécanismes intervenant au cours de l'assemblage spontané des molécules (croissance des cristaux, formation des membranes, organisation des cristaux liquides) d'une part, et de la chimie de synthèse des clusters organométalliques du cobalt d'autre part, doivent permettre la conception de molécules dérivées des clusters de tricobalt portant l'information nécessaires à leur organisation spontanée.

Dans une deuxième étape, il s'agit de développer des voies de synthèses permettant d'obtenir ces unités dans les meilleures conditions.

Enfin, il agit d'analyser les structures supramoléculaires obtenues à partir de ces briques de construction.

## 2 Introduction

Dans ce chapitre, nous commençons par présenter un bref historique de la chimie des composés organométalliques. Nous décrivons ensuite le composé  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  qui occupe une position centrale dans la chimie organométallique du cobalt et la synthèse des composés constitués de trois atomes de cobalt qui interviennent dans ce travail ainsi que leurs propriétés. Pour terminer, nous passons en revue les architectures existantes construites à partir de ces entités trinuécléaires du cobalt.

## 2.1 Composés organométalliques du cobalt

### 2.1.1 Aperçu historique

Le monoxyde de carbone donne des composés d'addition avec les métaux tels que le nickel, le cobalt, le fer et bien d'autres métaux des 6e, 7e et 8e groupes. Dans ces composés appelés *métaux carbonyles*, le monoxyde de carbone se trouve directement lié au métal par l'intermédiaire de l'atome de carbone. Lorsque ces composés comprennent au moins une liaison intermétallique significative, on parle de *clusters organométalliques*<sup>1</sup>.

C'est par la découverte du tétracarbonyle de nickel  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , en 1888, que Mond, Langer et Quinke fondent la chimie des carbonyles métalliques<sup>2</sup>.

En 1910, Mond synthétise l'octacarbonyle de dicobalt  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ <sup>3</sup> sans préfigurer du rôle économique important qui lui est promis, grâce à ses propriétés catalytiques mises en évidence 30 ans plus tard. Ce catalyseur a trouvé rapidement sa place à l'échelle industrielle dans le procédé "OXO" à partir des années 50. Au milieu des années 70, l'industrie chimique en consommait 25'000 tonnes pour la production d'aldéhydes par l'action du monoxyde de carbone et de l'hydrogène sur les composés éthyléniques (processus de catalyse homogène d'hydroformylation)<sup>4</sup>.

A partir des années 80, les clusters organométalliques ont été considérés comme des entités pouvant donner naissance à de nouveaux matériaux<sup>5-7</sup>. Une direction nouvelle a dès lors été prise dans la chimie organométallique. La singularité de leurs propriétés électroniques, différentes de celles des composés mononucléaires, réside principalement dans leurs orbitales qui, d'une part jouent le rôle de réservoir d'électrons, et, d'autre part, ont à leur disposition une vaste gamme d'électrons de valence.

Une conséquence de la polynucléarité est la dégénérescence des états électroniques atomiques d'autant plus marquée que le nombre d'atomes métalliques liés contenus dans le cluster augmente. En effet, lorsque l'on approche des atomes les uns des autres, les états électroniques qui sont discrets pour un atome isolé, dégèrent puisque, selon le principe de Pauli, un même état énergétique ne peut pas

être occupé par plus d'un électron. Pour un nombre élevé de noyaux, on aboutit à la structure de bandes électroniques des solides. Les propriétés électroniques d'un agrégat sont donc fonction du nombre d'atomes le composant. En jouant sur ce nombre d'atomes, on peut, à partir d'atomes métalliques, construire un isolant, un semi-conducteur ou un conducteur. Un intérêt de l'assemblage de clusters métalliques est de déterminer dans quelle mesure l'assemblage moléculaire modifie les propriétés électroniques.

### 2.1.2 Description du cluster de cobalt le plus simple : l'octacarbonyle de dicobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Le  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  intervient dans la plupart des synthèses des clusters trinucéaires du cobalt utilisés dans ce travail. Avant d'examiner quelques points de sa réactivité, il convient de rappeler que la structure de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  est fonction de la température. A température ambiante, la proportion de molécules porteuses de carbonyles pontants est

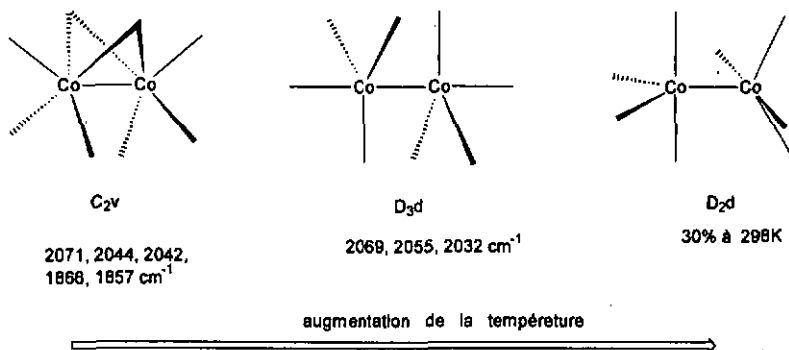


Figure 1: évolution de la structure de la molécule d'octacarbonyle de cobalt en fonction de la température : de symétrie  $\text{C}_{2v}$  à basse température, elle passe progressivement à une symétrie  $\text{D}_{2d}$  qui affecte 30 % des molécules dans les conditions standards.

minoritaire alors qu'elle est majoritaire à basse température (Figure 1).

Le  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  donne principalement lieu à des réactions de réduction et de disproportionation gouvernées par les acides et les bases de Lewis.

- La réduction par les métaux alcalins fournit l'anion  $\text{Co}_3(\text{CO})_{10}^-$  dans le diéthylique éther<sup>8</sup> mais l'anion  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  dans le THF<sup>9</sup> (Figure 2).

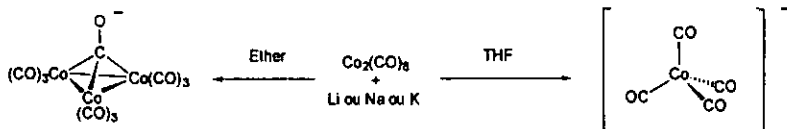


Figure 2 : le caractère donneur du solvant influe sur la réactivité et sur les produits obtenus lors de la réduction de l'octacarbonyle de cobalt par les métaux alcalins.

- La faiblesse de la liaison métal-métal au sein de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  permet sa disproportionation en présence de bases ou d'acides de Lewis. Des bases- $\sigma$  modérément dures et susceptibles de coordonner aussi les cations  $\text{Co}^{2+}$  comme l'ammoniaque, la pyridine ou la bipyridine réagissent en quantité stoechiométrique avec  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  dans des solvants apolaires pour donner des composés du type  $\text{Co}^{2+}(\text{B}_{\text{Lewis}})_4[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]_2$  constitués par deux anions trinocléaires du cobalt. Toutefois, lorsque la base est en large excès ou que le solvant est lui-même une base de Lewis, comme le THF, la disproportionation de l'octacarbonyle de cobalt donne naissance au tétracarbonyle cobaltate  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ , et au  $\text{Co}^{2+}$  pour former des composés complexes du type  $\text{Co}^{2+}(\text{B}_{\text{Lewis}})_{4-6}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ .
- La disproportionation de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  par l'action d'un acide de Lewis varie en fonction de la force de ce dernier. Un acide fort va interagir sur cette molécule préférentiellement avec l'oxygène d'un des ligands carbonyles pour former une liaison  $\text{A}_{\text{Lewis}}-\text{O}$  alors qu'un acide de Lewis faible va se diriger vers le cobalt et former une liaison  $\text{A}_{\text{Lewis}}-\text{Co}$  (Figure 3)<sup>10</sup>.

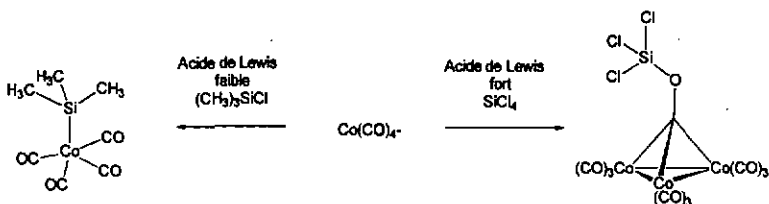


Figure 3 : influence de la disproportionation de l'octacarbonyle de cobalt sous l'effet d'un acide de Lewis.

### 2.1.3 Synthèses du coeur tétraédrique trinucéaire du cobalt $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CY}$

La partie métallique des molécules utilisées au cours de notre travail est représentée dans la Figure 4. Elle est formée d'un triangle de trois atomes de cobalt surmonté par un atome de carbone appelé carbone apical. L'accès à cette structure tétraédrique peut être réalisée de diverses façons :

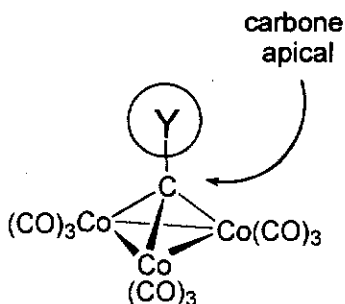
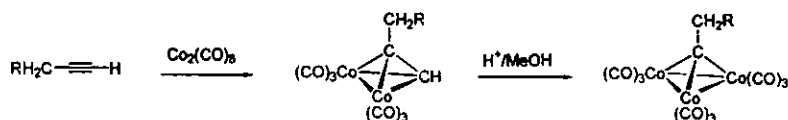


Figure 4 : coeur tétraédrique du cluster trinucéaire du cobalt utilisé au cours de notre travail, constitué de trois atomes métalliques coiffés par une atome de carbone en position apicale.

- a) Synthèse des clusters de tricobalt à partir des alcynes : synthèse historique des tricobalts.

L'addition de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  sur les alcynes terminaux  $\text{RCH}_2\text{CCH}$  génère un intermédiaire  $\text{RCH}_2\text{C}_2\text{HCo}_2(\text{CO})_3$  (Figure 5). Ce dernier, chauffé avec un acide fort dans du méthanol à reflux, subit une protonation suivie d'un réarrangement pour fournir les clusters trinucéaires rouges pourpres  $\text{RCH}_2\text{CCO}_3(\text{CO})_9$ , accompagnés d'acides organiques saturés et insaturés. Par cette synthèse, qui est à l'origine des clusters de tricobalt, on accède à des composés substitués par des restes variables.

- b) Synthèse des clusters de tricobalt à partir des trihaloalcanes géminaux : accès aux



R = alkyle, aryle.

Figure 5 : synthèse de l'entité tétraédrique à partir d'alcynes terminaux.

dérivés halogénés sur le carbone apical<sup>11-13</sup>.

Dans ces synthèses, les trois halogènes géminaux du fragment  $\text{X}_3\text{CR}$  (R = alkyl, aryle) sont formellement substitués par des fragments  $\text{Co}(\text{CO})_3$  par réaction de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ou de l'anion  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  (Figure 6). Cette voie synthétique est certainement la plus utilisée, car elle permet, outre la synthèse directe d'une grande variété de composés  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CR}$ , d'obtenir à partir de  $\text{CX}_4$ , les clusters du type  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CX}$  (X = Cl, Br, I) portant un halogène sur le carbone apical. Ces molécules ont été largement utilisées comme produits de départ pour des dérivations au niveau du carbone apical par des acylations classiques (voir plus loin § 2.1.5).

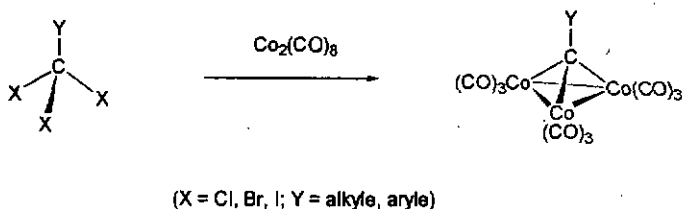


Figure 6 : synthèse de l'entité tétraédrique à partir de composés 1,1,1 trihalogénés.

c) Synthèse des clusters de tricobalt à partir de l'anion  $\text{Co}_3(\text{CO})_{10}^-$  : introduction d'hétéroatomes sur le carbone apical.

L'anion  $\text{Co}_3(\text{CO})_{10}^-$  constitue un intermédiaire intéressant pour la préparation des composés  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COE}$  (E = hétéroatome). Par exemple, les composés du silicium et du bore  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COSiR}_3$  et  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBH}_2\text{NMe}_3$  sont obtenus par réaction de  $\text{Me}_3\text{BH}_2\text{I}$  et  $\text{R}_3\text{SiCl}$  (R = phényle, méthyle) avec le sel de lithium de l'anion trinucéaire<sup>14</sup>. L'entité tétraédrique proprement dite est formée par réaction de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  avec une base de Lewis (pyridine, alcool, éther) dans un solvant de faible constante diélectrique (hexane) ou par réaction de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  sur des acides de Lewis comme les alkyles silanes dans l'éther. Une autre source de l'anion trinucéaire est la réaction de  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  sur  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  dans le THF, l'éther, ou le diisopropyl éther.

D'autres composés du silicium peuvent être obtenus par réaction des silanes disubstitués  $\text{H}_2\text{SiR}_2$  dans du toluène à température ambiante<sup>15</sup> : lorsqu'un hydrure est substitué par  $\text{Co}(\text{CO})_4$  (comparable à un halogène<sup>16</sup>), le silicium devient plus acide et la deuxième attaque est dirigée sur l'oxygène d'un carbonyle pour fournir, après plusieurs étapes,  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COSiR}_2(\text{Co})(\text{CO})_4$ . Deux exemples supplémentaires concernant les carbonyles de cobalt illustrent encore l'influence de la relation acidité-réactivité pour le silicium :

- les trialkylsilanes  $\text{HSiR}_3$  avec leur seul site réactif fournissent exclusivement des espèces  $\text{Si-R}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ , car le silicium est trop peu acide et se lie uniquement avec l'atome de cobalt.

- les chlorosilanes  $\text{Si}(\text{CH}_3)_n\text{Cl}_{4-n}$  ( $n = 0-3$ ) fournissent dans l'éther l'anion trinuéaire O-silylé  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COSi}(\text{CH}_3)_n\text{Cl}_{3-n}$  lorsque  $n = 0$  ou 1 mais  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$  pour  $n=3$ <sup>10</sup>. On voit que la substitution graduelle des halogènes par des méthyles agit dans le sens d'une diminution du caractère acide du silicium.

d) Synthèse des clusters de tricobalt par ouverture des éthers cycliques en présence d'un acide de Lewis approprié ( $\text{BH}_3\text{-THF}$ <sup>16</sup>,  $\text{MeSiCl}_3$ <sup>10</sup>).

Dans cette réaction (Figure 7), l'acide de Lewis joue, en plus de son rôle de catalyseur, celui de protecteur de la fonction hydroxyle libérée. Ceci inhibe le mécanisme indésirable de polymérisation<sup>15</sup>. Bien que cette réaction n'ait été rapportée que pour le THF, elle s'applique vraisemblablement à l'oxacyclopropane et l'oxacyclobutane qui fournissent par ouverture du cycle, sous l'action de  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  dans l'éther à 0°C, les composés acylés  $\text{HO}(\text{CH}_2)_{2-3}(\text{CO})\text{Co}(\text{CO})_4$  correspondants<sup>17</sup>. Ces produits sont des intermédiaires qui, s'ils étaient en présence d'un des acides de Lewis susmentionnés, devraient certainement conduire aux clusters de tricobalt hydroxylés.

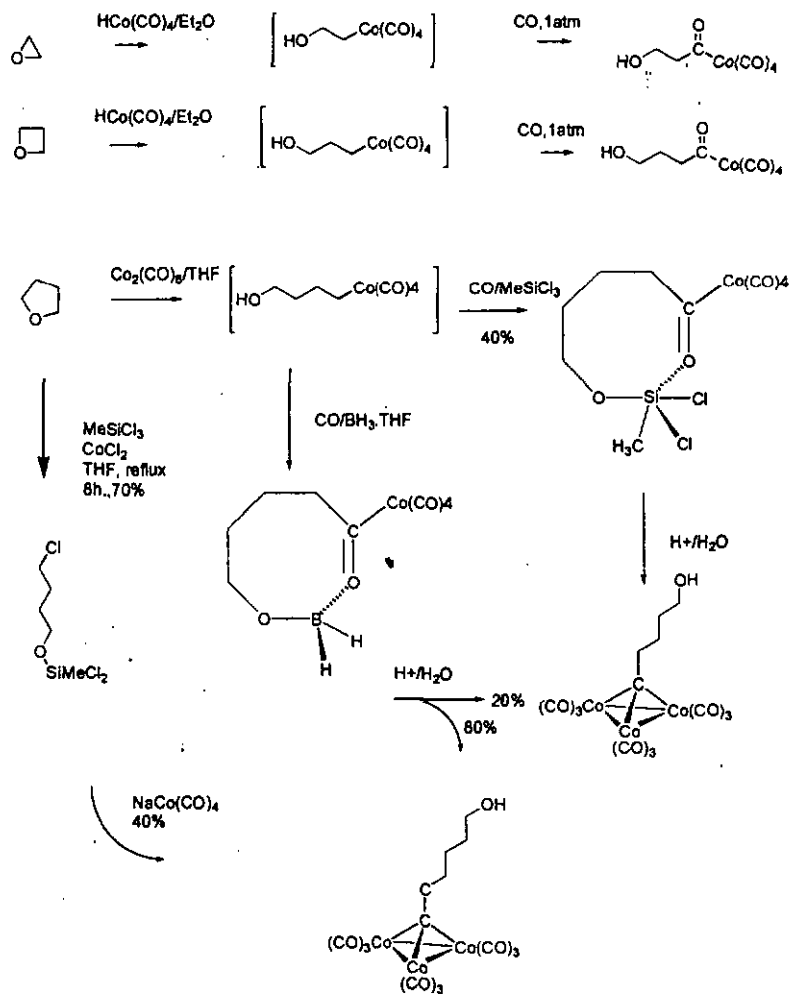


Figure 7 : synthèse des clusters de tricobalt  $\omega$ -hydroxylés en une étape, à partir des oxacycloalkanes.

Les voies synthétiques (a) et (b) présentée au début de cette partie (p.7 et 8) sont les plus classiques utilisées dans la littérature. La voie (c) (p.8) est certainement la méthode permettant l'introduction d'hétéroatomes sur le carbone apical. La voie (d) (p.9) est une réaction qui a suscité peu d'intérêt mais qu'il est justifié de signaler, car

elle permet l'accès en une étape aux clusters trinocléaires  $\omega$ -hydroxylés avec un rendement de 40%.

#### 2.1.4 Substituants apicaux perfluorés

L'intérêt des clusters de tricobalt portant une chaîne perfluorée est leur solubilité dans les perfluorocarbures, ce qui potentiellement permet de les utiliser comme catalyseurs en catalyse biphasique apolaire (§2.3.5). Des composés  $\text{Co}_2(\text{CO})_9\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{F}, \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{CF}_3$ ) présentant une chaîne perfluorée sur le carbone apical ont été reportés<sup>18</sup>. Ils sont obtenus avec un rendement de 15-70% par la réaction entre un dérivé perfluoroalkyle tétracarbonyle cobalt et l'anion tétracarbonyle cobaltate ou de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  dans un solvant donneur (éther, THF)(Figure 8). Il est à noter que si les alkyles cobalt sont très instables et se décomposent déjà au dessous de la température ambiante, leurs homologues perfluorés peuvent, être distillés à pression atmosphérique sans décomposition notable<sup>9</sup>.

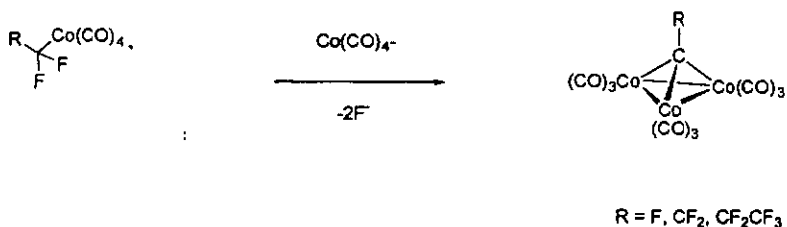


Figure 8 : synthèse directe des clusters porteurs d'une chaîne perfluorée sur le carbone apical.

## 2.1.5 Dérivation des composés $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CX}$

Dans le paragraphe qui suit, nous allons approfondir la chimie du carbone apical des composés halogénés obtenus par la voie de synthèse (b) (§ 2.1.3, p.7).

Le coeur tétraédrique, une fois formé, peut être dérivé chimiquement. La chimie du carbone apical halogéné des composés  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) à été particulièrement développée<sup>19</sup>. Sous l'action d'un acide de Lewis comme le chlorure d'aluminium, l'halogène apical activé subit une carbonylation en un intermédiaire acylium qui, après réaction avec un nucléophile (Nu), donne naissance au dérivé  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCONu}$  (Figure 9). Cette réaction, dans laquelle une partie des clusters sert

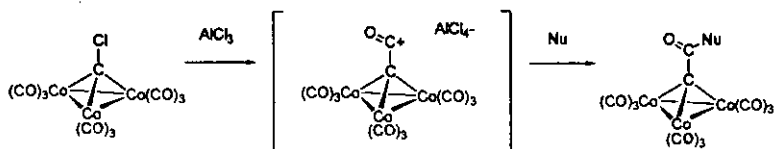


Figure 9 : dérivation des clusters porteurs d'un halogène en position apicale par le biais du chlorure d'aluminium.

de source de CO, s'apparente formellement aux acylations classiques de Friedel-Crafts. Elle rappelle aussi les réactions des iodures d'alkyles ainsi que des bromures et des chlorures activés qui, dans des conditions douces (pression atmosphérique et température ambiante), forment avec l'ion tétracarbonyle cobaltate des dérivés acylés du cobalt<sup>20</sup> (Ces derniers peuvent dans une deuxième étape réagir avec un nucléophile tels une amine, un alcool ou un alcoolate pour fournir respectivement l'amide ou l'ester correspondant).



## 2.2 Propriétés des clusters de tricobalt $(CO)_9Co_3CY$

### 2.2.1 Propriétés électrochimiques

Les clusters  $(CO)_9Co_3CY$  ( $Y =$  halogène, alkyle, aryle) subissent une réduction mono-électronique dans un domaine qui varie de  $-0.7$  à  $+0.9$  V (par rapport à l'électrode standard au calomel) pour donner un anion radicalaire relativement stable. L'électron supplémentaire est vraisemblablement introduit dans l'orbitale métal-métal antiliante affaiblissant la cohésion du noyau trinucéaire (pour d'autres auteurs<sup>21</sup>, les orbitales HOMO et LUMO sont non-liantes et localisées sur un atome métallique ; ni la réduction ni l'oxydation ne devraient donc perturber la géométrie du complexe).

Ces clusters ne survivent pas à l'oxydation multi-électronique qui a lieu vers  $+1.5$  V et se dégradent en produits mal définis. La présence de ligands  $[Co_3CY(CO)_9_nL_n]$  ( $L=PR_3$ ,  $P(OR)_3$ , CNR) permet aussi une réduction réversible pour  $n = 1$ , mais celle-ci devient d'autant plus difficile (et l'oxydation facile) à mesure que les CO sont substitués par des bases de Lewis.

La stabilité de l'anion radicalaire pour les composés non substitués a permis des mesures RPE, alors que pour les composés portant des ligands, leur dissociation facile ainsi que leur décomposition n'ont pas permis d'études par cette technique.

### 2.2.2 Absorption infrarouge

L'analyse du spectre d'absorption infrarouge est un outil important de la chimie des organométalliques ; il permet principalement d'établir la nature des liaisons M-CO selon que l'atome de carbone est lié à un, deux, ou trois atomes métalliques, la zone de fréquence où apparaissent les pics d'absorptions varie.

Pour les clusters de type  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CY}$ , le spectre d'absorption des CO dans l'infrarouge est peu sensible au reste Y et présente invariablement 4 à 5 bandes dans la région des CO liés à un seul atome de cobalt.

$$\text{CO}_{\text{ext}}(\text{cm}^{-1}) = 2106, 2057, 2042, 2023 \text{ pour } \text{Y}=\text{H}$$

Dans notre étude, nous utilisons cette spectroscopie uniquement afin de déterminer la présence des clusters.

## 2.3 Clusters de cobalt trinocléaires au sein d'organisés

La formation spontanée d'assemblages organisés joue un rôle important dans nombre de systèmes chimiques d'intérêt actuel. Un assemblage spontané est un assemblage ordonné d'unités covalentes ou ioniques organisées par l'action des diverses forces intermoléculaires, qui gouvernent les interactions non-covalentes.

L'organisation de cristaux liquides ou de conducteurs de faibles dimensionalités (comme les agrégats de phthalocyanines), par exemple, repose sur des entités chimiques interagissant de façon non covalente. L'action des forces intermoléculaires est aussi à la base des cristaux moléculaires pour lesquels l'assemblage se déroule par reconnaissance moléculaire mutuelle ou via l'intermédiaire d'une tierce molécule comme un contre-ion ou le solvant.

Peu d'assemblages spontanés existent dans lesquels des clusters métalliques sont utilisés comme unités de construction. Nous avons rassemblé, dans la partie qui suit, les rares exemples de la littérature où apparaissent des architectures moléculaires complexes comprenant plusieurs unités de clusters de tricobalt.

Comme nous allons le voir, l'incorporation des clusters de cobalt au sein de systèmes organisés peut se faire par liaisons de coordination ou par liaisons hydrogènes. Nous avons aussi incorporé dans cette revue quelques structures covalentes contenant plusieurs clusters de tricobalts

### 2.3.1 Organisation des clusters de tricobalt par liaisons de coordination

Ces systèmes font directement appel aux principes de la chimie inorganique des complexes de coordination : l'association entre un cation métallique et un ligand. C'est par l'intermédiaire de ce ligand que l'on introduit ici l'unité  $(CO)_9Co_3C$ .

Trois types de ligands ont été utilisés.

#### 2.3.1.1 Les carboxylates<sup>22-26</sup>

Le cluster de tricobalt porteur d'une fonction acide carboxylique en position apicale est un produit classique de la chimie des tricobalts, facilement accessible par l'hydrolyse de l'intermédiaire acylium en l'absence de nucléophile, ou par le traitement d'un ester avec l'acide sulfurique concentré. La fonction carboxylate est un ligand

commun et par son intermédiaire, les clusters de cobalt trinocléaires ont été incorporés dans des ensembles supramoléculaires par coordination sur divers métaux : Cd(II), Co(II), Cu(II), Mn(II)<sup>23</sup>, Zn(II)<sup>26</sup>, Mo(II)<sup>27</sup>, W(II/III)<sup>24</sup>, Ti(IV)<sup>22</sup>, Zr(IV)<sup>22,28</sup>. Pour le zinc et le cobalt, les ligands se coordinent sur les sommets d'un tétraèdre  $[M_4O]^{6+}$  (Figure 10). Dans le cas du titane, la géométrie des complexes varie selon le type d'alkoxyde de titane utilisé comme précurseur.

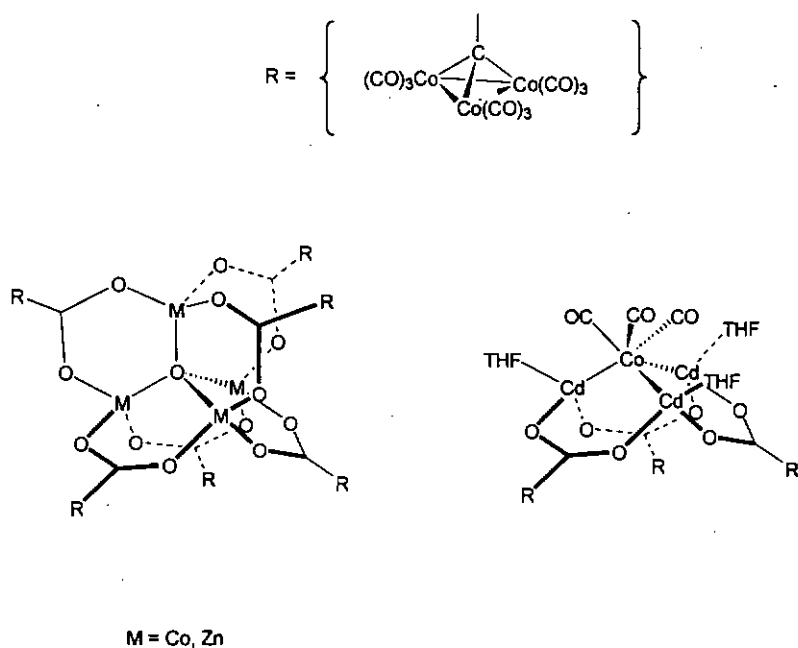


Figure 10 : structures supramoléculaires obtenues par coordination de carboxylates de tricobalt

### 2.3.1.2 Les alcóolates

L'alcóolate est un ligand monodenté. Les structures de la Figure 11 apparaissent d'elles mêmes lors de certaines disproportionations de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . L'anion trinocléaire  $\text{Co}_3(\text{CO})_{10}$  est formé in situ et vient coordiner deux sites du Co(II) formé au cours de la réaction, les quatre autres sites étant occupés par des bases de Lewis.

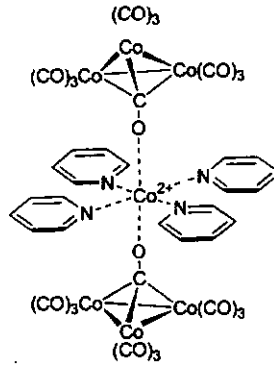


Figure 11 : assemblage obtenu par coordination de l'anion trinuéculaire  $\text{Co}_3(\text{CO})_{10}^-$ .

### 2.3.1.3 Les acétylacétonates

Les clusters portant une fonction acétylacétonate sont un autre type de ligands bidentés qui coordinent les métaux Co(II), Cu(II), Al(III), Co(III) (Figure 12). On ne peut pas parler au sens strict du terme d'un assemblage de clusters de tricobalt mais plutôt d'un greffage puisque la formation des clusters est ultérieure à celle des

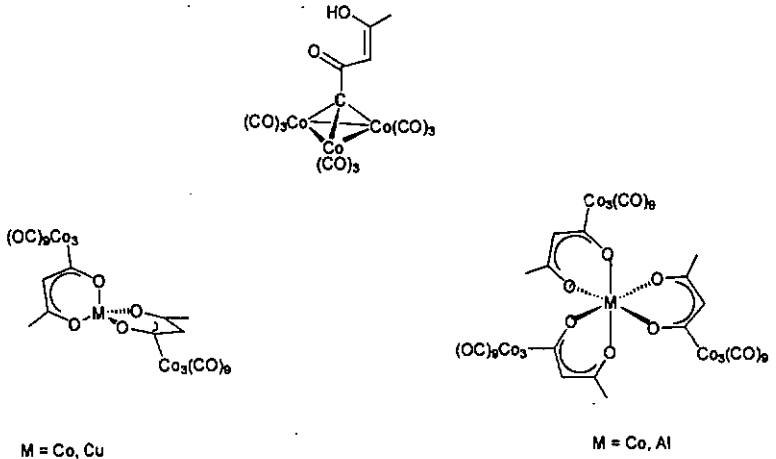


Figure 12 : complexes obtenus pour des clusters porteurs de fonctions acétylacétonate.

complexes effectuée à partir des ligands parents trichlorés  $\text{Cl}_3\text{C}(\text{CO})\text{CH}_2(\text{CO})\text{CH}_3$ .

### 2.3.2 Organisation des clusters de tricobalt par liaisons hydrogènes

La nature hydrophobe du cluster de cobalt a été démontrée par son inclusion dans la cavité hydrophobe de la  $\gamma$ -cyclodextrine<sup>29</sup>. Lorsqu'il est pourvu d'une fonction polaire comme une fonction alcool (§2.1.3c), il possède à la fois une partie polaire et une partie apolaire qui en font un amphiphile.

Un arrangement micellaire cylindrique inverse a été démontré pour des clusters porteurs d'une chaîne alkyle  $\omega$ -hydroxylée<sup>30</sup>. Dans cet arrangement cylindrique, les clusters sont situés à l'extérieur tandis que les chaînes pointent vers le centre où les fonctions hydroxyles sont regroupées par l'action des liaisons hydrogènes (Figure 13).

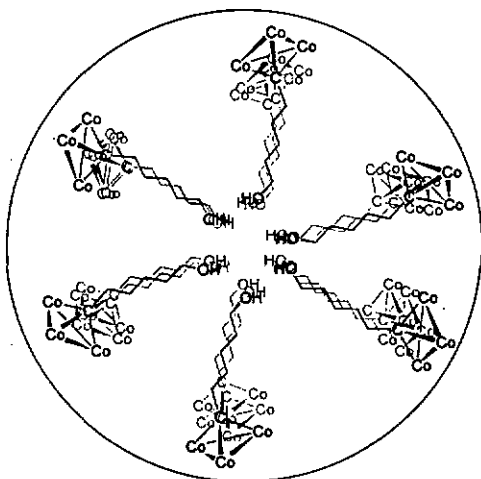


Figure 13 : arrangement schématique d'une colonne hexagonale avec les hydroxyles au centre et les clusters en périphérie. Les ligands CO sont omis par soucis de clarté.

### 2.3.3 Organisation des clusters de tricobalts à l'interface eau-air<sup>31</sup>

Des clusters portant une chaîne cholestérique sur le carbone apical et dont un ligand CO a été remplacé par un ligand portant une fonction nitrile polaire ont été organisés en film monomoléculaire à l'interface air-eau. A l'intérieur de ce film, les molécules adoptent probablement une structure antiparallèle interdigitée (Figure 14).

Cet exemple et celui du paragraphe précédent montrent qu'avec l'introduction d'une fonction polaire, le cluster de tricobalt substitué possède un caractère amphiphile, générateur d'organisation moléculaire.

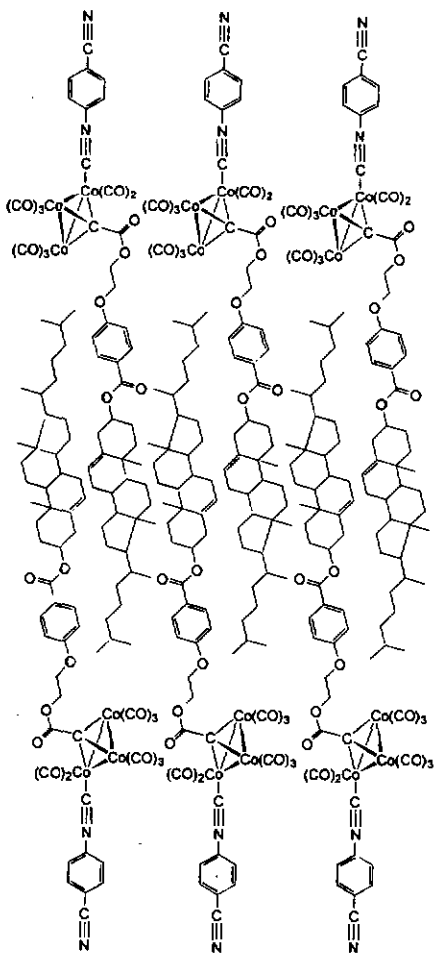


Figure 14 : proposition de structure lamellaire interdigitée obtenue à partir d'un cluster de tricobalt amphiphile à l'interface eau-air <sup>31</sup>.

### 2.3.4 Organisation des clusters de tricobalt par liaisons covalentes

La polymérisation peut être considérée comme un processus d'assemblage moléculaire particulier puisque les monomères finissent aboutés par des liaisons covalentes.

Deux essais de polyaddition à partir de monomères contenant des clusters de tricobalt ont été reportés. Le premier, à partir de la fonction vinyle terminale, n'a pas donné lieu à la polymérisation attendue pour ce type de composés. Des monomères dérivés de l'acide acrylique contenant le cluster de tricobalt ont permis, par contre, d'aboutir à des copolymères de type polyméthacrylates<sup>32</sup>(Figure 15).

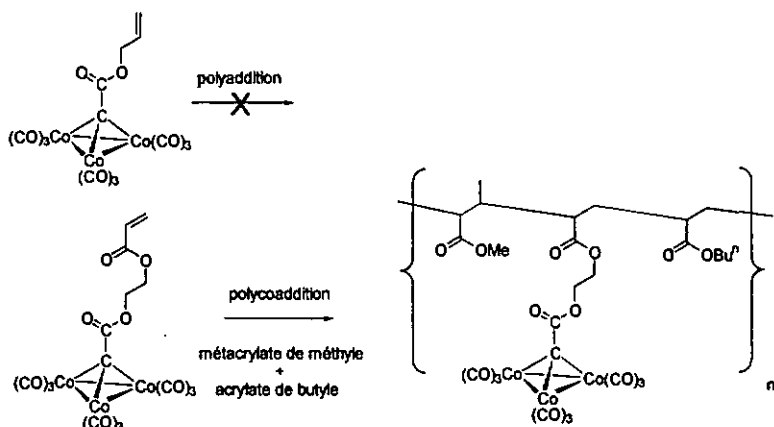


Figure 15 : monomères utilisés pour des essais de polyaddition. Alors que la polyaddition des fonctions allylester échoue, la polycoaddition à partir de proportions variables de monomère acrylique et méthacrylique fournit des copolymères contenant les clusters de tricobalt.

Un autre type de polymérisation est la condensation des clusters de tricobalt porteurs d'une fonction trisilanol  $-\text{Si}(\text{OH})_3$ . L'encombrement stérique caractérise la chimie du carbone apical. Cette écran permet la stabilisation d'espèces réactives. Lorsque le carbone apical est porteur d'un groupement trichlorosilane, les halogènes peuvent être hydrolysés simultanément en tri-silanols geminaux stabilisés sans qu'ils ne polymérisent entre eux. Le fait que la grande réactivité du groupement tri-silanol soit

amoindrie par la présence des ligands carbonyles a permis d'intégrer les clusters de tricobalt dans des architectures covalentes mixtes (Figure 16).

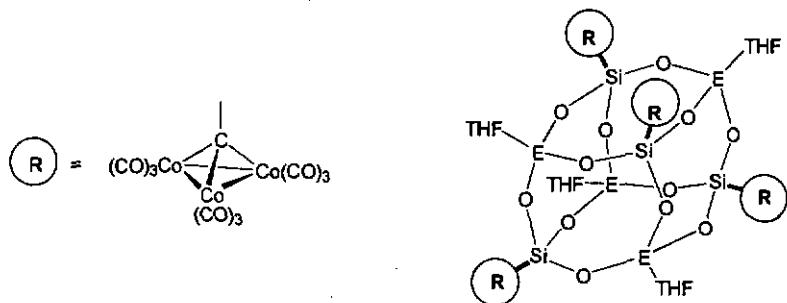


Figure 16 : exemple d'une structure d'hétérosiloxane obtenue par polycocondensation de clusters de tricobalt porteurs d'un groupe trisilanol et de composés organométalliques  $E(CH_3)_3$  ( $E = Al, Ga, In$ ). L'activité catalytique de tels systèmes peut être modulée en variant la base de Lewis coordonnée sur E (ici THF).

Les clusters porteurs de l'entité trisilanol ont été engagés avec des alkoxyxilanes dans des réactions de cocondensation avec des composés organométalliques  $E(CH_3)_3$  ( $E = Al, Ga, In$ ). Dans du THF, on aboutit à la formation d'hétérosiloxanes de type  $[Co_3(CO)_9CSiO_3E\cdot THF]_4$ <sup>33</sup>, dont les propriétés catalytiques ont été démontrées pour la réaction d'hydroformylation<sup>34,35</sup>.

### 2.3.5 Utilisation des clusters de tricobalt en catalyse biphasique

La catalyse biphasique<sup>36</sup> est un des domaines d'application des molécules amphiphiles. Par catalyse biphasique, on entend un système où le catalyseur possède des propriétés telles qu'il ne soit pas forcément soluble dans le milieu réactionnel ou qu'il puisse en être extrait à l'issue de la réaction.

les avantages principaux de la catalyse biphasique sont :

- le fait que le catalyseur peut être séparé et régénéré facilement
- la grande sélectivité des produits résultant de la quasi homogénéité du milieu réactionnel.

Ces avantages engendrent un abaissement des coûts et la diminution des sous-produits indésirables. Autant d'atouts qui font que la demande concernant des catalyseurs biphasiques pouvant être utilisés à l'échelle industrielle est croissante.

En général, ce type de réaction met toujours en jeu une phase polaire couplée à une phase apolaire. Pour ce type de réaction, un grand nombre de catalyseurs a été développé. Des essais ont été faits notamment pour un système polaire/apolaire (éthylène glycol/toluène) utilisant comme catalyseur un tricobalt substitué par des fonctions polaires. Ces derniers sont issus de la substitution du dérivé trichlorosilane du cluster de tricobalt par des chaînes polyethers qui permettent leur solubilité dans un milieu polaire comme le polyéthylène glycol<sup>37</sup> (Figure 17).

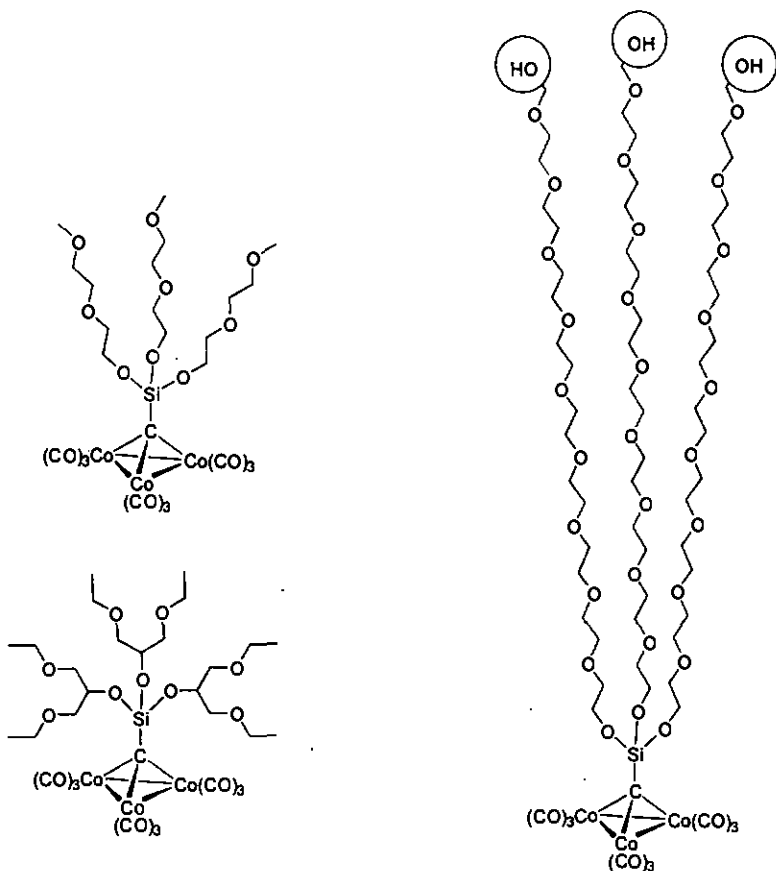


Figure 17: dérivés du cluster de tricobalt utilisés comme catalyseurs d'hydroformylation dans le système biphasique éthylène glycol/toluène.

Parmi les nouvelles méthodes industrielles, le développement de catalyseurs solubles en milieu perfluoré permet de travailler dans des systèmes biphasiques apolaires, permettant d'éviter des conditions dans lesquelles beaucoup de catalyseurs se décomposent.

Vu l'intérêt pour ces réactions, on peut penser que la demande en catalyseurs conçus pour de ce type de réactions biphasiques apolaires est appelée à croître dans un avenir proche.

## **2.4 Conclusion**

Nous avons vu, dans ce chapitre, différentes voies synthétiques établies permettant d'obtenir des clusters de tricobalt. La structure électronique particulière de ces clusters de même que leurs propriétés catalytiques et électrochimiques ont été soulignées. Ces clusters ont fait l'objet de nombreuses études en tant qu'entités moléculaires mais peu de travaux concernent la façon dont ces unités interagissent entre elles. A cet égard, nous avons présenté les exemples existants à notre connaissance, de structures contenant plusieurs fois l'unité tricobalt. Dans la plupart de ces structures, le cluster de tricobalt est un substituant qui ne joue pas de rôle direct dans l'assemblage de la structure. Mais, les interactions moléculaires relatives aux clusters de tricobalt proprement dit, doivent pouvoir être exploitées comme outils pour l'élaboration contrôlée d'architectures moléculaires.

## Bibliographie

- 1) Bertrand, J.A.; Cotton, F.A.; Dollase, W.A. *Inorg.Chem.* **1963**, *2*, 1166
- 2) Mond, L.; Langer, G.; Quinke, F. *J.Chem.Soc.Ind.* **1890**, 479
- 3) Mond, L.; Hirtz, H.; Cowap, M.D. *J.Chem.Soc.* **1910**, 798
- 4) Falbe, J. *J.Organomet.Chem.* **1975**, *94*, 213
- 5) Shriver, D.F.; Kaesz, H.D.; Adams, R.D. *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*; VCH: New-York, 1990;
- 6) Schmid, G. *Clusters and Colloids* ; 1994;
- 7) Erti, G. *Metal Clusters in Catalysis*; 1986; pp 577
- 8) Fieldhouse, S.A.; Freeland, B.H.; Mann, C.D.M.; O'Brien, R.J. *Chem.Comm.* **1970**, 181
- 9) McClellan, W.R. *J.Am.Chem.Soc.* **1961**, *83*, 1598
- 10) Nicholson, B.K.; Simpson, J. *J.Organomet.Chem.* **1978**, *155*, 237
- 11) Bor, G.; Marko, L.; Marko, B. *Chem.Ber.* **1962**, *95*, 333
- 12) Bor, G.; Marko, L.; Marko, B. *Acta Chim.Acad.Sci.Hung.* **1961**, *27*, 395
- 13) Dent, W.T.; Duncanson, L.A.; Guy, R.G.; Reed, H.W.B.; Shaw, B.L. *Proc.Chem.Soc.* **1961** , 169
- 14) Mann, C.D.M.; Cleland, A.J.; Fieldhouse, S.A.; Freeland, B.H.; O'Brien, R.J. *J.Organomet.Chem.* **1970**, *24*, C61
- 15) Chalk, A.J. *Chem.Comm.* **1970**, 847

- 16) Basil, J.D.; Aradi, A.A.; Bhattacharyya, N.K.; Rath, N.P.; Eigenbrot, C.; Fehner, T.P. *Inorg.Chem.* 1990, 29, 1260
- 17) Heck, R.F. *J.Am.Chem.Soc.* 1963, 85, 1460
- 18) Booth, B.L.; Haszeldine, R.N.; Inglis, T. *J.Chem.Soc.-Dalton Trans.* 1975, 1449
- 19) Seyferth, D. In *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 14*; Stone, F.G.A., West, R., Eds.; Academic Press: London, 1976; pp 97-144.
- 20) Huebel, W. In *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*; Wender, I., Pino, P., Eds.; 1968;
- 21) Schilling, B.E.R.; Hoffmann, R. *J.Am.Chem.Soc.* 1979, 101, 3456
- 22) Lei, X.J.; Shang, M.Y.; Fehner, T.P. *Organometallics* 1997, 16, 5289
- 23) Lei, X.J.; Shang, M.Y.; Fehner, T.P.; Werner, R.; Haase, W.; Hautot, D.; Long, G.J. *J.Organomet.Chem.* 1997, 541, 57
- 24) Calvoperez, V.; Fehner, T.P.; Rheingold, A.L. *Inorg.Chem.* 1997, 35, 7289
- 25) Sturgeon, R.L.; Olmstead, M.M.; Schore, N.E. *Organometallics* 1991, 10, 1649
- 26) Cen, W.; Haller, K.J.; Fehner, T.P. *Inorg.Chem.* 1991, 30, 3120
- 27) Cen, W.; Lindenfeld, P.; Fehner, T.P. *J.Am.Chem.Soc.* 1992, 114, 5451
- 28) Cen, W.; Ladna, B.; Fehner, T.P.; Miller, A.E.; Duofeng, Y. *J.Organomet.Chem.* 1993, 449, 19
- 29) Shimada, M.; Harada, A.; Takahashi, S. *J.Organomet.Chem.* 1992, 428, 199
- 30) Basil, J.D.; Aradi, A.A.; Bhattacharyya, N.K.; Rath, N.P.; Eigenbrot, C.; Fehner, T.P. *Inorg.Chem.* 1990, 29, 1260
- 31) Masoni, C. *Clusters organométalliques amphiphiles: synthèse, caractérisation et organisation supramoléculaire par la techniques de Langmuir-Blodgett*; Université de Neuchâtel: 1994; pp 1-166.

- 32) Johnson, B.F.G.; Blake, A.J.; Brown, A.J.; Parsons, S.; Taylor, P. *J.Chem.Soc.-Chem.Commun.* 1995, 2117
- 33) Carpenter, J.P.; Lukehart, C.M.; Stock, S.R.; Wittig, J.E. *Chem.Mater.* 1995, 7, 201
- 34) Ritter, U.; Winkhofer, N.; Murugavel, R.; Voigt, A.; Stalke, D.; Roesky, H.W. *J.Am.Chem.Soc.* 1996, 118, 8580
- 35) Murugavel, R.; Chandrasekhar, V.; Roesky, H.W. *Account.Chem.Res.* 1996, 29, 183
- 36) Cornils, B.; Hermann, W.A. *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*; Wiley-VCH: New-York, 1998; pp 539-581.
- 37) Ritter, U.; Winkhofer, N.; Schmidt, H.G.; Roesky, H.W. *Angew.Chem.* 1996, 35, 524

### 3 Synthèses

Cette partie décrit la synthèse de quatre types de dérivés nouveaux du cluster de tricobalt  $[(CO)_9Co_3COOR]$  pouvant être utilisés comme briques de construction pour des architectures moléculaires. Dans ses quatre types, R représente alternativement :

- a) une chaîne alkyle terminée par une fonction thiol (-SH)
- b) un acide carboxylique (-COOH),
- c) une chaîne alkyle perfluorée,
- d) une chaîne alkyle terminée par une fonction trialkoxysilane  $[-Si(OR')_3]$   
(R' = alkyle).

### 3.1 Activation du carbone apical halogéné

Les clusters substitués que nous avons synthétisés sont, à l'exception des dérivés silylés, issus de la chimie du carbone apical halogéné (Schéma 1). Dans ces réactions, une partie des dérivés chlorés 1 est carbonylée en un ion acylium 2 sous l'action du chlorure d'aluminium. Ce processus peut être qualifié de « cannibalisme moléculaire » puisqu'une partie des cluster 1 sert de source de CO. L'adjonction d'un nucléophile (Nu) sur cet intermédiaire fournit les clusters substitués du type 3.

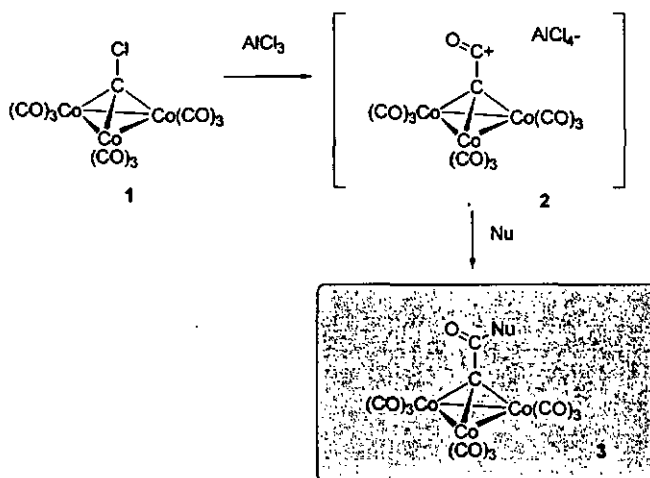


Schéma 1

Pour cette réaction, le dichlorométhane est le solvant de choix, car le chlorure d'aluminium n'y est pas soluble, contrairement à l'intermédiaire acylium<sup>1</sup>. On peut donc travailler avec un excès de chlorure d'aluminium et filtrer cette solution pour éliminer toute trace d'acide de Lewis excédentaire. En procédant ainsi, on minimise les risques que le chlorure d'aluminium soit à l'origine de réactions indésirables.

### 3.2 Clusters porteurs de la fonction thiol

Nous avons essayé différentes voies synthétiques dans le but d'obtenir un cluster de tricobalt trinuécléaire pourvu d'une fonction thiol terminale (Figure 1).

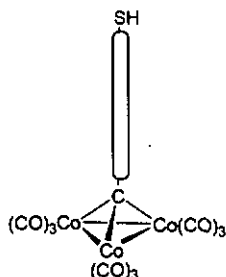


Figure 1

La chimie des thiols est bien documentée<sup>2,3</sup>. Une de leurs caractéristiques principales est la tendance à l'oxydation. L'oxydation des thiols par l'oxygène atmosphérique est notoire de même que leur catalyse par des cations métalliques comme le cobalt<sup>2</sup>, les rayonnements UV et les espèces radicalaires. Les thiols sont en outre sujet à l'autooxydation, catalysée elle, par les bases.

La sensibilité du cluster envers les bases et les nucléophiles dicte également la marche à suivre.

La synthèse d'un cluster de cobalt dinucléaire portant une fonction thiol libre a été rapportée récemment par Castro et al<sup>4</sup> (Figure 2). Ce produit, quoiqu'isolé avec un excellent rendement, présente une faible stabilité. Même si, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ce type de cluster dinucléaire est susceptible de fournir les clusters trinuécléaires par chauffage dans le méthanol acide. Cette voie n'a toutefois pas été explorée dans le présent travail.

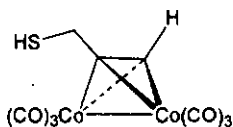


Figure 2



dithiols en quantité équimolaire par rapport à l'acylium, on s'attend, par contre, à pouvoir isoler le cluster 5.

Les voies a) et b) ont montré que la fonction thiol ne peut pas être introduite de manière directe par la méthode d'acylation. Il faut donc protéger cette fonction lors de l'introduction de la chaîne alkyle ou l'introduire ultérieurement. Pour cela, nous nous sommes tournés vers les halogénures d'alkyles comme précurseurs pour la fonction thiol.

### 3.2.2 Conversion d'halogénures d'alkyle en thiols

Nous avons exploré plusieurs voies permettant d'aboutir à un thiol à partir d'un halogénure d'alcane. On distingue trois étapes de synthèse :

- I. -la transformation de l'halogénure en thiol protégé,
- II. -l'introduction de la chaîne sur le cluster par acylation,
- III. -la déprotection et libération de la fonction thiol si nécessaire.

La stratégie synthétique générale comprend les trois étapes dans l'ordre I, II, III l'introduction de la chaîne sur le cluster par acylation suivie de l'introduction de la fonction thiol par substitution de l'halogénure. La séquence II, I, III a été essayée, mais a abouti systématiquement à l'échec.

Pour la transformation des halogénures en thiols, les réactions ont été choisies de façon à pouvoir générer la fonction thiol par hydrolyse acide ou par réduction, puisque l'hydrolyse basique libère l'espèce thiolate qui attaque et dégrade le cluster.

#### 3.2.2.1 Thiouréea activée (voie c)

La condensation des halogénures d'alkyle avec les thiourées pour former des thiopseudourées (forme tautomère avec la double liaison sur un atome d'azote), qui par hydrolyses en milieu aqueux alcalin ou par des amines permet d'obtenir les thiols correspondants. Cette méthode n'est, à priori, pas compatible avec le cluster de cobalt puisqu'elle fait intervenir une hydrolyse basique. Cependant, Klayman et al<sup>5</sup> (Figure 3) ont montré qu'en se servant d'une N-acyl thiourée (1-acétyl-2-thiourée) dans l'éthanol, ils obtiennent directement le thiol correspondant. L'effet électroattracteur du groupe N-acétyle diminue la nucléophilie du soufre de la fonction thiocarbonyle et favorise ainsi la

scission de la liaison C-S après formation de l'intermédiaire tétraédrique. Cette variante permet de travailler en présence d'espèces sensibles à l'eau ou aux bases comme le cluster.

Cette voie synthétique n'a cependant pas permis d'isoler le thiol 5.

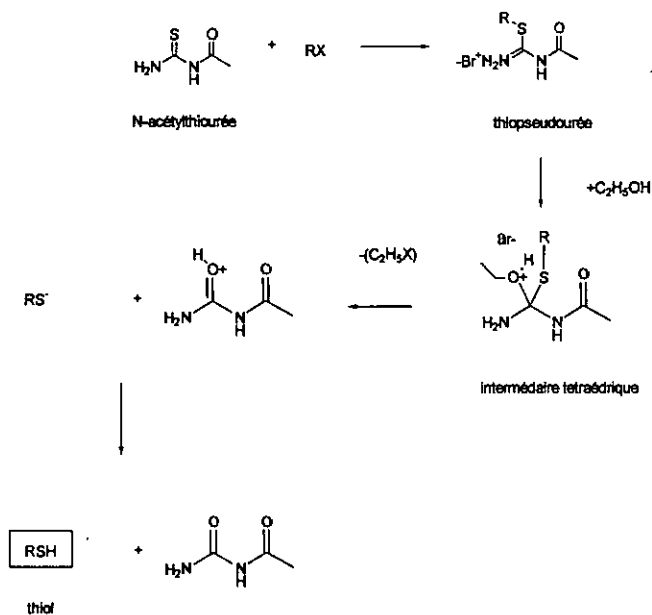


Figure 3 : conversion d'halogénures d'alkyle en thiol par le biais de N-acyl thiourées selon Klayman<sup>5</sup>.

### 3.2.2.2 Sel de Bunte<sup>2,6</sup> (voie d)

Les halogénures d'alkyle réagissent avec le thiosulfate de sodium en milieu éthanolique pour former un sel de type S-alkyl thiosulfate de sodium 8, ou sel de Bunte. L'hydrolyse acide d'un tel sel libère un thiol. La mise en oeuvre de cette méthode a abouti à une détérioration complète du cluster.

### 3.2.2.3 Thiol acétate (voie a)

Les halogénures d'alkyle réagissent quantitativement avec les sels d'acide thiolacétiques pour fournir des thiol acétates<sup>3,7-10</sup>. Le thiol libre peut être généré par hydrolyse basique<sup>3,11</sup>, hydrolyse acide<sup>11</sup>, ou par réduction avec des hydrures de lithium aluminium<sup>2</sup>. Cette méthode offre la possibilité de conserver les thiols protégés,

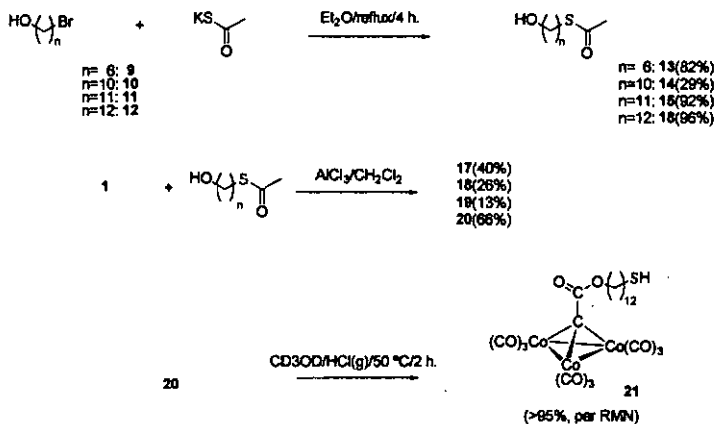


Schéma 3

minimisant les risques d'oxydation des thiols. L'espèce nucléophile réactive dans cette réaction est la thiolacétate. Cette dernière attaque et dégrade le cluster. En faisant réagir la thiolacétate de potassium sur les halogénoalcools 9-12, on obtient les intermédiaires 13-16 (Schéma 3). Ces derniers sont acylés par l'ion acylium 2 (Schéma 1) pour fournir les clusters 17-20 substitués par une fonction thiol terminale protégée. Le thiol peut être libéré au besoin par réduction ou par hydrolyse acide comme pour le composé 21 (Schéma 3).

Cette voie est celle qui à été utilisée pour la synthèse des précurseurs de thiols étudiés dans ce travail.

### 3.3 Dérivé acide carboxylique

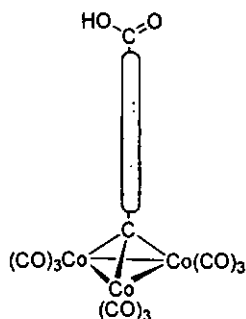


Figure 4

L'intérêt de la synthèse d'un cluster de tricobalt contenant une fonction carboxylique terminale (Figure 4) réside dans le fait que ce type de molécules est potentiellement utilisable pour des organisations à l'interface air-eau, ou sur des surfaces d'alumine  $Al_2O_3$ . Ce type de molécules pourrait également être introduit dans des membranes.

Masoni a déjà essayé sans succès la synthèse de la molécule 23<sup>12</sup>. Un examen des conditions expérimentales a montré que l'acide 16-hydroxyhexadécanoïque n'étant pas soluble dans le dichlorométhane, le contact entre les partenaires de réaction est quasi nul. En revanche, en solubilisant le nucléophile dans du THF, la réaction se déroule parfaitement (Schéma 4).

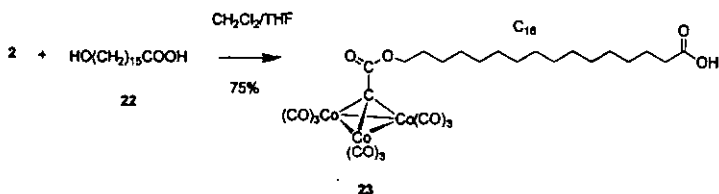


Schéma 4

### 3.4 Dérivé perfluoré

Pour permettre l'acylation de l'alcool perfluoré **24**, une variante de la réaction impliquant l'ion acylium **2** à été utilisée (Schéma 5). Comme dans le cas du dérivé carboxylique, la clef du succès réside dans la miscibilité des réactifs : lorsque le nucléophile est mis en solution dans un mélange de perfluorohexane de dichlorométhane et d'heptane, nous obtenons le composé **25**.

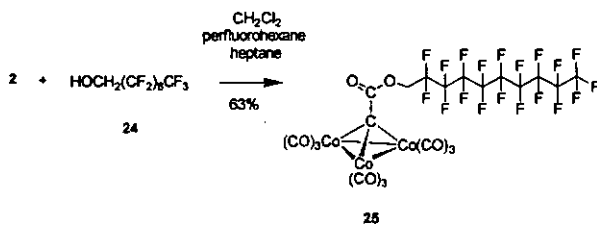


Schéma 5

### 3.5 Dérivés silylés

La synthèse de clusters de cobalt portant un fonction silylée polymérisable (Figure 5) permet d'intégrer le cluster de cobalt dans la chimie des siloxanes, (polysiloxanes, sol-gel, fonctionalisation de surface de silicium et de verre). L'introduction d'une fonction  $-\text{Si}(\text{OR})_3$  se fait généralement par addition du silane correspondant sur une oléfine via la réaction d'hydrosilylation (Schéma 6). Cette réaction se déroule en présence de catalyseurs dont les plus communément usités sont les composés du platine(II). Pour nos réactions, nous avons choisi de travailler sans solvant avec le catalyseur 1,5-cyclooctadiène Pt(II).

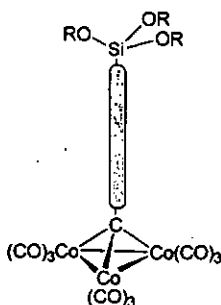


Figure 5

Dans la réaction d'hydrosilylation proprement dite, les carbonyles de cobalt se comportent également en catalyseurs efficaces (même à pression atmosphérique et à  $0^{\circ}\text{C}$ , d'excellents rendements ont été obtenus par Chalk et Harrods avec une concentration de carbonyle de cobalt l'ordre de  $1\text{mM}$  pour l'addition de trialkyle- trialkoxy- et triarylsilane sur des oléfines terminales) mais ils engendrent des réactions d'isomérisation de la double liaison de l'oléfine<sup>13</sup>.

Ces désagrégements nous ont conduit à reconsidérer complètement la synthèse et à effectuer l'hydrosilylation avant même la formation du cluster.

En faisant réagir le chlorure de trichloracétyle avec les composés **26** et **27** du type  $\omega$ -alcène  $\alpha$ -ol on obtient les esters **28** et **29** que l'on hydrosilyle avec du triéthoxysilane. Les intermédiaires **30** et **31** sont purifiés par distillation. Les clusters métalliques **32** et **33** sont formés par réaction de la partie trihalogénée avec le  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . A ce stade, la purification devient un problème certain car les trialkoxyalkylsilanes sont habituellement purifiés par distillation. Dans notre cas, cette méthode n'est pas appropriée puisque le cluster se dégrade avant que le produit ne distille. La littérature fait état d'une seule référence relative à la séparation par chromatographie analytique des trialkoxyalkylsilanes, par la méthode d'exclusion stérique<sup>14</sup>.

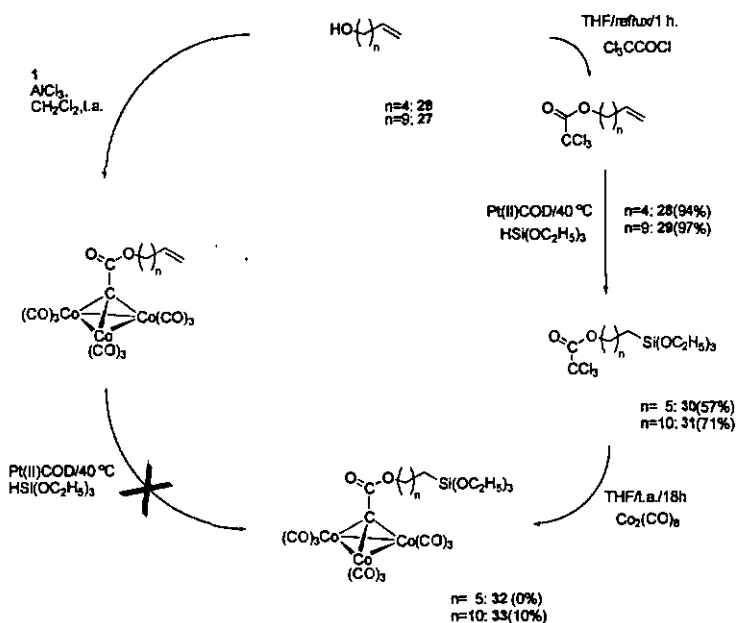


Schéma 6

Nous avons opté pour une purification rapide par chromatographie sous pression sur un phase classique de silicagel 60. Cette méthode n'est pas adaptée car on perd beaucoup de produit par adsorption chimique. Elle a tout de même permis d'isoler le produit 33. Le produit 32 est resté totalement fixé sur la phase stationnaire et n'a pas pu être isolé par chromatographie.

Nous avons également réalisé la synthèse du cluster 34 (Schéma 7) porteur d'un hydrogène apical. Ce cluster réagit avec le trichlorosilane pour former l'intermédiaire 35 qui, par hydrolyse, fournit le trisilanol 36, pour lequel, l'atome de silicium est introduit directement sur le carbone apical.

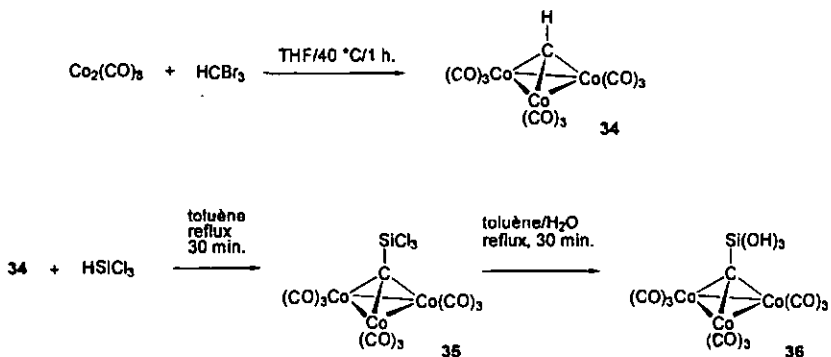


Schéma 7

### 3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé la synthèse de quatre types différents de clusters utilisables pour la construction d'édifices supramoléculaires. Il s'agit respectivement des molécules contenant les fonctions terminales thiol, acide carboxylique, perfluoroalcane et trialkoxysilane.

La synthèse de chacune de ces familles de composé a permis de dégager des points importants:

-pour la synthèse des thiols, la protection par la fonction acétyle pour éviter l'attaque nucléophile du thiolate sur le cluster de cobalt est indispensable.

-pour les acides carboxyliques et les perfluoroalcane, il est nécessaire de trouver un système de solvants permettant la solubilisation des nucléophiles sans quoi on obtient pas les produits désirés.

-pour les dérivés du silicium, il s'agit d'introduire le cluster de cobalt dans la dernière étape. De cette manière, il est possible de purifier les intermédiaires par distillation sans que le cluster se dégrade.

## Bibliographie

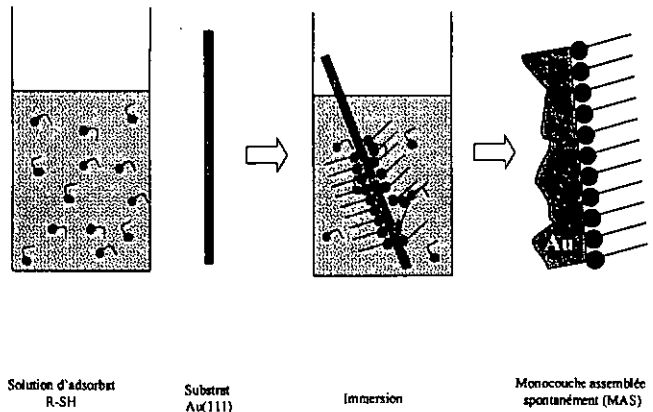
- 1) Gore, P.H. In *Friedel-Crafts and related reactions*; Olah, G.A., Ed.; Wiley & Sons, Interscience: New-York, 1964;
- 2) Patai, S. *The Chemistry Of The Thiol Group*; Wiley & Sons: London, 1974;
- 3) Houk, J.; Whitesides, G.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 6825
- 4) Castro, J.; Moyano, A.; Miquel, A.P.; Riera, A. *Synthesis* 1997, 518
- 5) Klayman, D.L.; Shine, R.J.; Bower, J.D. *J. Org. Chem.* 1972, 37, 1532
- 6) Kice, J.L. *J. Org. Chem.* 1963, 957
- 7) Kumar, P.; Gupta, K.C. *Chem. Lett.* 1996, 8, 635
- 8) Zong, K.; Brittain, S.T.; Wurm, D.B.; Kim, Y.T. *Synt. Comm.* 1997, 27, 157
- 9) Miyauchi, H.; Kozuki, K.; Tanio, T.; Ohashi, N. *Bioorg. Med. Chem.* 1996, 4, 263
- 10) Roth, M.; Dubs, P.; Goetschi, E.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Act.* 1971, 54, 710
- 11) Chapman, J.H.; Owen, L.N. *J. Chem. Soc.* 1950, 1, 579
- 12) Masoni, C. *Clusters organométalliques amphiphiles: synthèse, caractérisation et organisation supramoléculaire par la techniques de Langmuir-Blodgett.*; Université de Neuchâtel: 1994; pp 1-166.
- 13) Harrod, J.F.; Chalk, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 1133
- 14) Miller, J.D.; Ishida, H. *Anal. Chem.* 1985, 57, 283

## **4 Assemblage de clusters de cobalt par l'intermédiaire de l'interaction soufre-or**

Dans ce chapitre, nous allons voir ce que sont les monocouches obtenues par assemblage spontané, et en particulier, celles obtenues par le biais de l'interaction soufre-or. Nous exposerons ensuite comment nous avons appliqué cette interaction pour tenter l'assemblage de clusters de cobalt sur des surfaces d'or macroscopiques et microscopiques.

#### 4.1 Assemblage spontané de monocouches

Par monocouche assemblée spontanément (MAS), on entend un assemblage ordonné d'une couche de molécules adsorbées sur une surface solide (Figure 1). L'organisation de ces systèmes bidimensionnels est le résultat d'une synthèse chimique spontanée à l'interface lorsque le système tend vers l'équilibre.



**Figure 1 :** formation de monocouches par assemblage spontané (MAS). On immerge un substrat [ici Au (111)] dans une solution contenant l'adsorbat désiré (ici un alcanethiol : R-SH). L'affinité de l'adsorbat pour le substrat mène à la formation spontanée d'une couche monomoléculaire d'adsorbat à la surface du substrat.

Les systèmes utilisés pour la réalisation des MAS sont constitués d'un couple formé par une surface solide (substrat) et un agent possédant une affinité particulière pour cette surface (surfactant, tensioactif ou adsorbat).

L'adsorbat est généralement formé d'une chaîne alkyle (queue) terminée par une fonction (tête), responsable de l'affinité envers le substrat solide (Figure 2). L'adsorbat réagit avec un substrat, généralement la surface d'un solide amorphe ou cristallin.

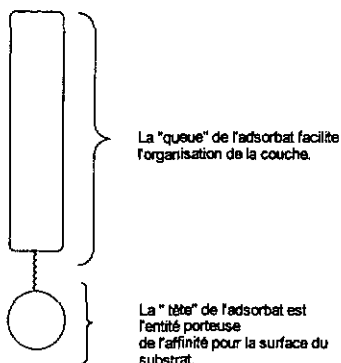


Figure 2: représentation schématique de la structure générale d'un adsorbat permettant d'obtenir des MAS.

Dans les couples adsorbat-substrat connus on trouve par exemple (Figure 3), outre le système alcanethiol-or développé plus loin, les alkyles chlorosilanes ( $\text{RSiCl}_3$ ; R = alkyle) qui s'assemblent sur le verre, le silicium et  $\text{SiO}_2$ <sup>1,2</sup>, ou les acides gras ( $\text{RCOOH}$ , R = alkyle) qui s'organisent sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AgO}$  et le verre<sup>3-7</sup>. De même, les alcènes terminaux réagissent sur une surface de silicium hydrogénée par hydrosilylation pour

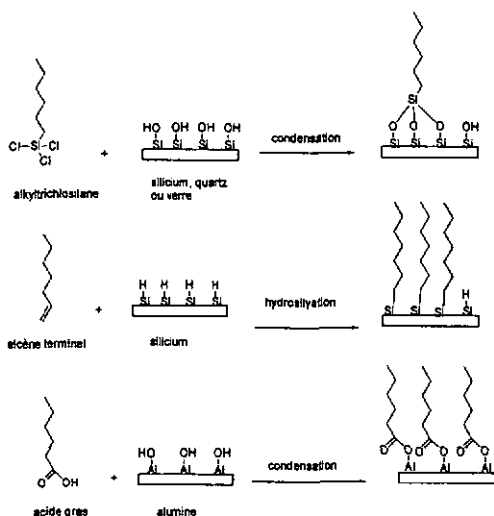


Figure 3: exemples de couples adsorbat/substrat menant à la formation de MAS.

former une monocouche d'alcane sur le silicium<sup>8,9</sup>. Par extension, on notera encore les systèmes organisés en multicouches comme ceux obtenus à partir des alkyl-diphosphonates de Zirconium (IV) ou les sulfonates de guanidinium s'organisent en couches en absence de support solide<sup>10</sup>.

Du point de vue mécanistique, la *chimisorption* de l'adsorbat sur la surface est le premier événement qui intervient dans la formation des MAS. L'adsorbat interagit avec la surface via sa tête réactive et se fixe de façon covalente ou coordinative sur la surface. La nature de l'organisation de la monocouche dépend du type de substrat. Sur les surfaces amorphes (verre, alumine), il ne préexiste pas de structure pouvant influencer l'organisation des surfactants et les forces intermoléculaires sont seules responsables de l'organisation. Sur les surfaces cristallines, par contre, la structure de la MAS obéit en plus aux contraintes de la structure du substrat. Pour les amphiphiles simples (une chaîne alkyle et une tête fonctionnelle), l'étendue des forces intermoléculaires est modulée, dans ce cas, par l'espacement entre les têtes. Cette distance est définie au cours du processus de chimisorption et est fonction de la nature de la liaison avec l'adsorbat. En définitive, la structure d'une MAS est déterminée à la fois par les contributions de la chimisorption et les interactions non-covalentes intra et inter-adsorbats (van der Waals, stériques, répulsives, électrostatiques). L'association des forces intermoléculaires entre les chaînes et des interactions avec la surface combinées avec les effets entropiques déterminent aussi bien la conformation individuelle des chaînes au sein de l'assemblage que leur positionnements mutuels.

L'engouement pour l'étude des MAS au cours de cette décennie est principalement dû aux retombées potentielles dans la science pure et appliquée<sup>11</sup>. L'assemblage spontané de monocouches a suscité un intérêt aussi bien au sein de la chimie, du génie chimique que de la science des matériaux. La densité et la stabilité de leur structure permet d'envisager des applications variées aussi différentes que la prévention de la corrosion ou les capteurs biochimiques. De plus, les possibilités de varier aussi bien la tête que la queue de l'adsorbat offre un outil pour l'étude fondamentale des phénomènes influencés par les interactions intermoléculaires, molécule-substrat, et molécules-solvant comme, par exemple, la croissance de structure, le mouillage, l'adhésion, la lubrification et la corrosion.

## 4.2 Adsorption des composés du soufre sur l'or

Parmi les monocouches obtenues par assemblage spontané, celles formées d'alcane-thiolates sur l'or sont incontestablement celles qui ont fait l'objet des discussions les plus détaillées. C'est pour cela que nous avons décidé de travailler avec ce type d'adsorption.

Les composés du soufre et du sélénium montre une grande affinité pour les surfaces des métaux de transition. Ils se lient aussi bien sur l'or que sur l'argent, le cuivre, le platine, le mercure, le fer, ainsi que sur certains semiconducteurs comme l'arséniure de gallium<sup>12</sup> ou le tellure de cadmium<sup>13</sup>. Parmi les composés du soufre capables de former des monocouches sur l'or, on trouve les sulfures de di-n-alkyle, les disulfures de di-n-alkyle, les thiophénols, les mercaptopyridines, les mercaptoaniline, les thiophènes, les cystéines, les xanthogénates, les thiocarbamates, les dithiocarbamates, les thiourées ou encorc les mercaptoimidazoles (Figure 4).

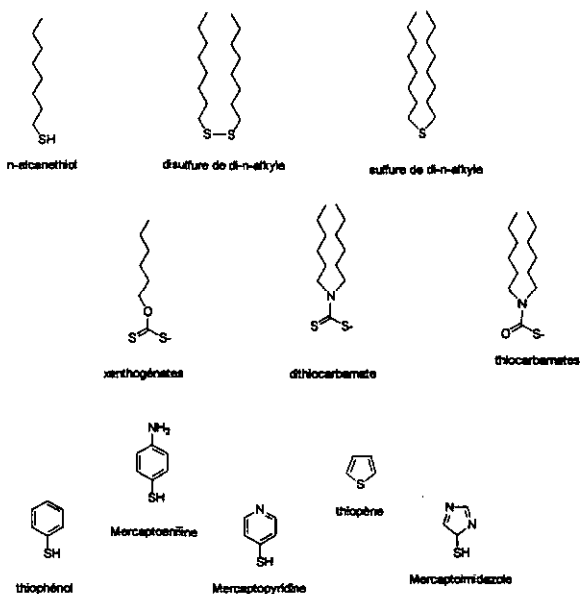


Figure 4 : représentation schématique de quelques fonctions comportant du soufre permettant d'obtenir des monocouches par assemblage spontané.

La popularité des surfaces d'or en tant que substrat est due, à l'origine, au fait que l'or a longtemps été considéré comme ne possédant pas d'oxyde de surface stable<sup>14</sup>. Même si cela a été démenti par la suite puisque des couches de 17Å d'oxyde Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été obtenues par l'action conjointe d'un rayonnement UV et de l'ozone à 25°C<sup>15a</sup>, ces surfaces restent très étudiées.

La chimisorption des alcanethiols et des sulfures de di-n-alkyles sur des substrats d'or produisent l'or Au(I) et le thiolate (RS<sup>-</sup>). Pour les alcanethiols, la réaction est une addition oxydative de la liaison S-H sur la surface d'or<sup>16</sup>, suivie d'une élimination

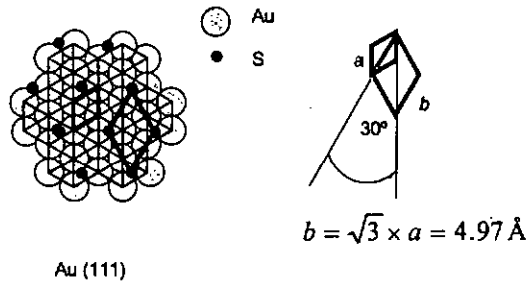


Figure 5 : représentation de la structure d'une face Au(111) (en gris) et de la super-structure des thiols adsorbés sur ces faces (en noir). Les deux mailles sont homothétiques, reliée par un facteur  $\sqrt{3}$  et décalées de 30°

réductrice d'hydrogène.



Dans le deuxième cas, il s'agit probablement d'une addition oxydative de la liaison S-S sur la surface d'or.

La présence de thiolates a été confirmée par XPS<sup>17-19</sup>, spectrométrie infrarouge (FTIR)<sup>20,21</sup>, électrochimie ainsi que par spectroscopie Raman.

Des études de diffraction d'électrons à haute<sup>22,23</sup> et à basse<sup>24</sup> énergies sur des monocouches d'alcanethiolates sur les surfaces Au(111) montrent que la symétrie des

<sup>a</sup>Pour cela, il est préférable d'éviter un nettoyage des substrats d'or par le mélange oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

atomes de soufre est hexagonale avec une distance S...S de 4.97 Å et une aire moléculaire de 21.4 Å<sup>2</sup>(Figure 5).

La diffraction d'hélium et la microscopie de force atomique (AFM) ont confirmé que la structure formée par le docosanethiol sur l'or (111) est corrélée avec le réseau de l'or et est de type  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$

Mêmes si des études plus récentes ont montré que cette représentation est trop simpliste<sup>25</sup>, elle sert néanmoins de base utile pour la modélisation des MAS.

La cinétique d'adsorption des alcanethiols sur les faces d'or (111) témoigne de la présence de deux phénomènes : une étape rapide (quelques minutes) à l'issue de laquelle les angles de contacts sont proches de leur valeur limite et l'épaisseur de la couche atteint 80-90% de son maximum, suivie d'une étape lente (plusieurs heures) durant laquelle l'angle de contact et l'épaisseur atteignent leur valeur finale<sup>26</sup>. Le premier phénomène qui est très sensible à la concentration du thiol (environ une minute pour une concentration de 1 mM, et 100 minutes pour une concentration de 1 µM), correspond à une adsorption de Langmuir limitée par la diffusion<sup>27</sup>. Cette cinétique est également ralentie lorsque la longueur des chaînes augmente, probablement du fait de l'accroissement des interactions de van der Waals<sup>26</sup>.

Tandis que la spectroscopie photoélectronique des couches électroniques profondes par excitation aux rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy :XPS) a confirmé ce mécanisme en deux étapes<sup>28</sup>. Une analyse détaillée suggère que la deuxième étape est essentiellement une cristallisation au cours de laquelle les chaînes hydrocarbonées passent d'un état désordonné à un état cristallin bidimensionnel<sup>29</sup>.

La microscopie à effet tunnel<sup>30</sup> a montré la mobilité des atomes d'or à la surface lorsque celle-ci est baignée dans une solution d'alcanethiol. Ceci met en évidence que la décomposition de la réaction d'adsorption en deux étapes est une simplification de la réalité et qu'en fait le phénomène d'adsorption/désorption joue un rôle prépondérant dans la réalisation de la monocouche. Les alcanethiols engendrent un processus de corrosion de l'or et des mesures par absorption atomique montrent la présence d'atomes d'or dans la solution d'alcanethiol surnageant<sup>16</sup>. L'adsorption des alcanethiols sur l'or aboutit à un équilibre dynamique. Ceci permet de remplacer une monocouche déjà formée (A) par une autre monocouche (B), en introduisant par exemple un substrat d'or couvert d'une monocouche de thiol A dans une solution de thiol B<sup>31</sup>(Figure 6).

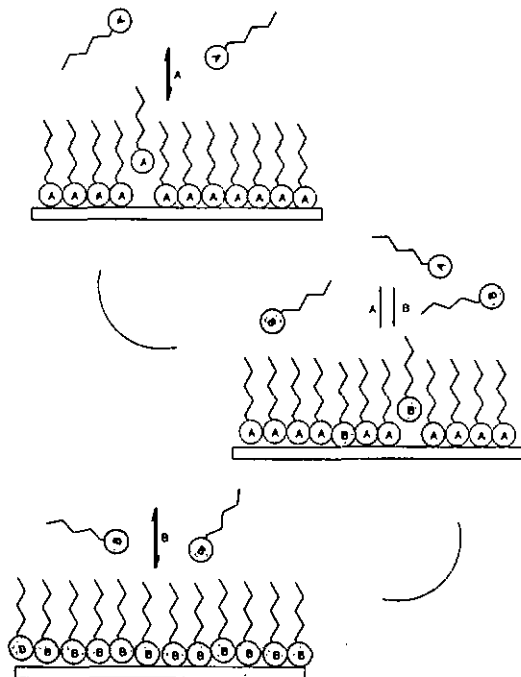


Figure 6: représentation du phénomène d'échange. Lorsqu'une monocouche adsorbée de thiol A est immergée dans une solution de thiol B, on assiste à la substitution progressive de A par B à la surface.

### 4.3 Fonctionnalisation de surfaces d'or (111) par la blais des alcanethiolates

Le mécanisme d'adsorption des composés du soufre exposé au paragraphe précédent peut être utilisé comme outil pour l'organisation d'une entité fonctionnelle définie. Autrement dit, en ajoutant un reste alcanethiol à une entité chimique donnée, on permet potentiellement son assemblage sur l'or.

Les monocouches réalisées à partir d'alcanethiolates porteurs de fonctions terminales possèdent une surface externe composée des fonctions terminales. La nature de ces dernières permet le contrôle des propriétés physiques (angle de contact) et chimiques (pour des modifications ultérieures). Parmi les nombreuses fonctions terminales reportées, on peut mentionner :  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOCH}_3$ ,  $\text{CONH}_2$  (Figure 7).

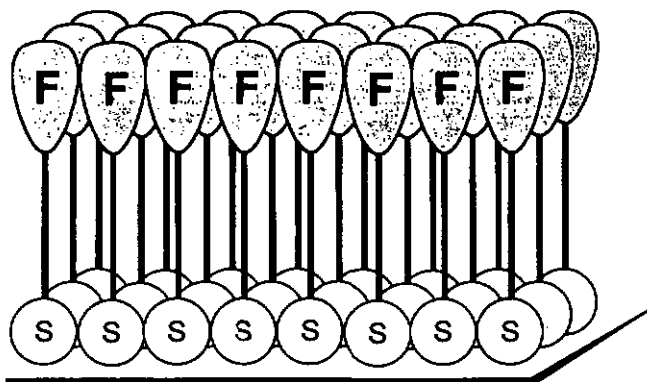


Figure 7 : monocouche obtenue par assemblage spontané d'alcanethiol porteurs d'une fonction F terminale:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOCH}_3$ ,  $\text{CONH}_2$ .

Les fonctions terminales  $\text{OH}$  et  $\text{COOH}$  permettent des transformations chimiques aisées. La fonction carboxylate peut être activée en chlorure d'acide ; la réaction avec des

nucléophiles (amine, alcool ou thiol) donne naissance à des structures en bicouches liées de façon covalente.

Les fonctions hydroxyles terminales d'une MAS peuvent réagir avec :

- l'octadécyltrichlorsilane et former une bicouche
- $\text{POCl}_3$  pour générer une surface de phosphates
- l'anhydride trifluoroacétique pour former l'ester correspondant
- l'épichlorhydrine pour aboutir à des fonctions époxydes
- l'acide chlorosulfonique pour fournir une surface de sulfates.

L'introduction de fragments complexes comme les entités ferrocényl, biotinyl, 2,2-bipyridyl, tetrathiafulvalénecarboxylate et tetraphénylporphyrine font de ces monocouches des systèmes de choix pour l'étude des phénomènes de surface comme le transfert d'électron ou la reconnaissance moléculaire. Si la réalisation d'assemblages spontanés à partir de molécules simples comme les alcanes linéaires est relativement bien établie, il en va autrement de l'aptitude à synthétiser des monocouches à partir de molécules complexes qui est encore à ses premiers balbutiements.

#### **4.4 Assemblage de clusters de cobalts sur des surfaces macroscopiques d'or (111)**

Dans les trois premiers paragraphes de ce chapitre, nous avons vu ce qu'était une monocouche assemblée spontanément, ainsi que les principes généraux relatifs à ce processus d'organisation.

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, l'organisation des thiols sur l'or est sans doute un des d'assemblages spontanés le mieux caractérisé. Nous avons, pour cette raison, choisi de l'exploiter pour tenter d'organiser les clusters de cobalt sur une surface d'or (111). Dans cette optique, nous avons synthétisé les molécules 17-20 (§3.2.2.3). Ces molécules sont des alcanethiols protégés auxquels on a ajouté le cluster de tricobalt en bout de chaîne (Figure 8).

Rappelons que la protection de la fonction thiol par un groupement acétyle ( $-C(O)CH_3$ ) est essentielle dans les molécules 17-20 car elle permet, avant tout, d'éviter la présence de nucléophiles puissants comme les thiols libres ou les thiolates qui attaquent et dégradent le cluster de cobalt (cf. § 3.2.2.3). Cette protection empêche également l'oxydation indésirable des thiols lors du stockage. Initialement, le groupe protecteur acétyle a été choisi car la fonction thiol peut être libérée quantitativement *in situ* par l'addition de HCl (gazeux) dans la solution d'éthanol utilisée pour l'adsorption. Mais comme nous allons le voir plus loin cette déprotection n'est pas nécessaire et la molécule protégée s'adsorbe également à la surface de l'or.

##### **4.4.1 Assemblage**

Pour étudier l'organisation des molécules 17-20, nous avons procédé à des expériences d'adsorption en utilisant des conditions similaires à celles utilisées pour les n-alcanethiols (cf. Chapitre 7). Deux méthodes ont été utilisées : dans la première (méthode a) la molécule est engagée dans une solution 1M HCl dans l'éthanol de sorte que la fonction thiol est libérée *in situ*, dans la deuxième (méthode b) la molécule est engagée sans activateur.

#### 4.4.2 Caractérisations

Trois techniques d'analyses ont été utilisées pour la caractérisation de la surface des échantillons après l'adsorption (cf Chapitre 7):

- i. la microscopie à effet tunnel en balayage (STM).
- ii. la spectroscopie électronique Auger (AES)
- iii. la spectroscopie photoélectronique des couches électroniques profondes par excitation aux rayons X (XPS)

#### 4.4.3 Composé 20

Les méthodes a et b ont été utilisées pour le thiol acétylé 20 (Figure 8).

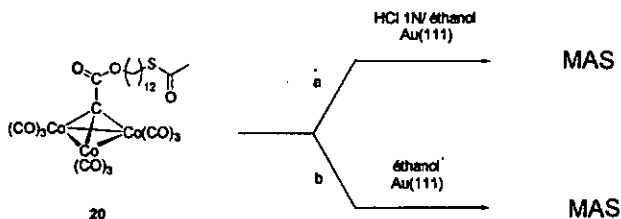


Figure 8 : représentation schématique des deux méthodes utilisées pour la réalisation des MAS. Dans la méthode a, on déprotège *in situ* la fonction thiol par éthanolyse acide. Dans la méthode b la fonction thiol de l'adsorbât réagit sous sa forme acétylée avec la surface d'or.

##### 4.4.3.1 Résultats des mesures Auger

Le spectre AES de 20 adsorbé sur l'or d'une de même que le spectre AES d'une couche épaisse de cobalt métallique et celui d'une SAM de dodécane-thiol sur l'or sont rassemblés sur la Figure 9.

Méthode	Composé	Substrat	Temps	C/Au	Co/Au	S/Au	O/Au	Co/C
a	20	Au (111)	1h	1.48	0.26	1.06	0.15	0.17
		sur mica		$\pm 0.08$	$\pm 0.04$	$\pm 0.02$	$\pm 0.03$	$\pm 0.03$
b	20	Au (111) sur mica	4h	1.34	0.40	1.25	0.18	0.30

Tableau 1 : intensités relative des signaux AES avec et sans activateur (resp. a et b). Pour Co et Au, les lignes utilisées pour le calcul des rapports d'intensités sont Co : 780eV ; Au : 69eV.

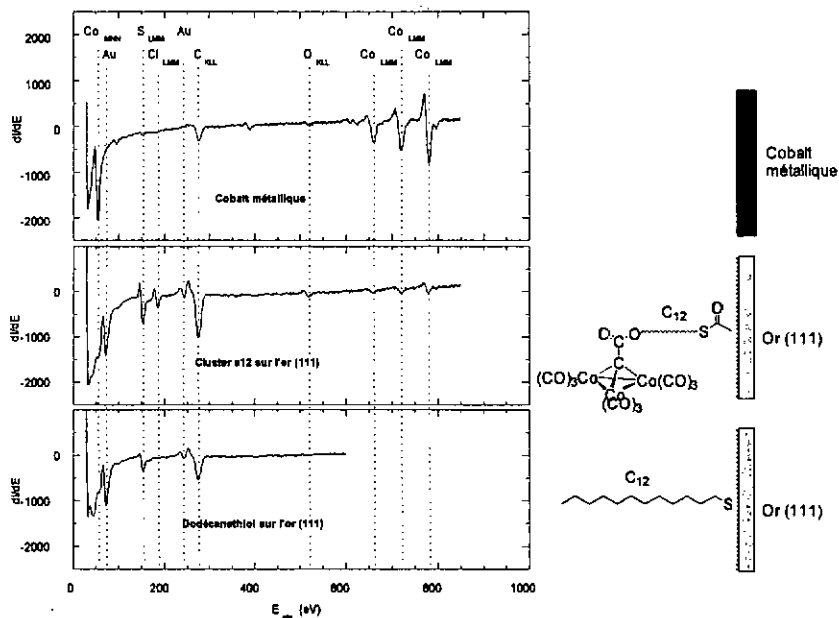


Figure 9 : spectres AES (en mode différentiel) d'une MAS de 20 sur l'or (au centre) comparé à une couche de 300 nm de cobalt métallique massif (en haut) et à une monocouche de dodécane-thiol sur l'or (en bas).

Le spectre AES de référence a été mesuré sur un échantillon de cobalt massif (300 nm) évaporé sur du mica. Sur ce spectre, on distingue principalement les lignes

LMM (780,720,660 eV) et la ligne MNN(54 eV) du cobalt. La ligne KLL(275 eV) du carbone, due à des impuretés, est également présente.

Les spectres AES obtenus pour l'adsorption de 20 sur l'or par les méthodes a ou b (spectre de b pas représenté) montrent de manière significative la présence des lignes Auger LMM du cobalt, de même que la ligne LMM du soufre, la ligne NOO (69 eV) de même qu'une autre ligne (239 eV) pour l'or et la ligne KLL de l'oxygène. De plus on note la présence de la ligne LMM du chlore (180 eV) dans l'échantillon issu de la méthode a.

#### 4.4.3.2 Discussion

La faible intensité relative des lignes LMM du cobalt obtenus pour 20 par les méthodes a ou b par rapport à celles obtenues pour le cobalt massif est en accord avec une concentration plus faible des atomes de cobalt à la surface de l'or que dans le cobalt massif. L'intensité du signal Auger est donné par la relation :

$$I = I_0 N \sigma f \mu \lambda T \sin\phi \operatorname{cosec}\theta$$

Avec

$I_0$  : Courant d'électrons incident

$N$  : Concentration d'atomes A

$\sigma$  : Probabilité d'ionisation dans les couches internes

$f$  : Bruit de fond

$\mu$  : Probabilité d'émission de l'électron Auger

$\lambda$  : Libre parcours moyen de l'électron Auger

$T$  : Constante du spectromètre

$\phi$  : Angle d'émission (par rapport à la normale)

$\theta$  : Angle du faisceau électronique incident

On voit le nombre important de paramètres à considérer pour que la comparaison quantitative entre deux échantillons de natures différentes comme le cobalt massif et des clusters adsorbés sur une surface d'or soit sensée. Nous nous bornerons donc à une considération qualitative. Une interprétation quantitative sur des bases théoriques de ce rapport d'intensités en terme de concentration nécessite des paramètres que nous ne possédons pas pour les clusters adsorbés sur l'or. Une quantification expérimentale

requiert un calibrage précis sur des étalons de même nature que l'échantillon, ce que nous ne possédons pas non plus pour les clusters adsorbés sur l'or.

L'intensité comparable des lignes LMM du cobalt pour les échantillons obtenus par les méthodes a et b montre que par la méthode b, bien que l'on ne libère pas le thiol, l'adsorption se déroule malgré tout. Ce résultat indique que l'activation par HCl n'est pas nécessaire. Il est intéressant de voir que l'on peut se passer de HCl car il est probable qu'en plus de son rôle d'activateur de la fonction thiol, il altère la surface de l'or.

Si l'hydrolyse catalysée par HCl est une réaction abondamment utilisée en chimie organique, c'est que la plupart des réactions organiques restent indifférentes à la présence de l'ion chlorure. Il n'en va pas de même pour les métaux, car l'ion chlorure, de par son pouvoir complexant, modifie sensiblement le potentiel d'oxydation des métaux et se révèle être un agent actif de la corrosion. Le potentiel standard de réduction de la demi-réaction  $\text{Au(III)} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au(0)}$  vaut 1.42 V (par rapport à l'électrode standard à hydrogène) alors qu'en présence de chlorure ( $\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au(0)}$ ), sa valeur chute de près de 0.5 V, et passe à 0.994 V. De même pour  $\text{Au(I)}$ ,  $\text{Au(I)} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Au(0)}$  vaut 1.68 V et chute de près de 1.1 V pour atteindre la valeur de 0.61 V en présence de cyanures ( $\text{AuCN}_2^- + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Au(0)}$ ).

Nos observations par AES des MAS obtenues par la méthode a montrent bien la présence de chlore sur les échantillons activés. Pour confirmer l'interférence de la solution d'activation sur le phénomène d'adsorption des thiols sur l'or, nous avons effectué une expérience test. Dans cette expérience, une MAS de dodécane-thiol ordonnée est immergée uniquement dans la solution d'activation (HCl 1N dans l'éthanol) en absence de thiol. On observe par STM dans la monocouche initialement compacte la désorption locale des thiols accompagnée de la créations de trous. La morphologie de la surface de l'or mise à nu est altérée par rapport à la surface d'or initiale avant adsorption. HCl induit donc des effets indésirables, imputables en partie à l'influence de l'ion chlorure sur la surface d'or. D'autre part, la concentration élevée de protons défavorise la présence de l'espèce thiolate s'adsorbant sur l'or.

#### 4.4.3.3 Conclusion sur les spectres Auger de 20

Comme nous venons de le voir, la méthode b mène à une concentration similaire de cobalt adsorbé sur l'or que la méthode a et l'activation par HCl ne s'avère pas nécessaire. Pour cette raison, nous avons travaillé de préférence via la méthode b<sup>b</sup>. Le mécanisme d'adsorption des thiols protégés sur l'or n'as pas été déterminé. On peut supposer une adsorption sans rupture de la protection mais on doit également considérer la possibilité d'une hydrolyse catalysée par des traces d'eau.

Les mesures AES nous montrent la présence, faible mais significative, des lignes LMM du cobalt sur la surface de l'or. Nous pouvons affirmer que le cobalt est présent à la surface de l'or mais nous ne pouvons pas tirer de conclusions quantitatives. Il serait intéressant de déterminer l'état d'oxydation du cobalt mais les lignes LMM du cobalt sont faibles et pas assez bien définies pour déterminer ces déplacements chimiques.

Des mesures STM systématiques ont été entreprises sur ces couches en appliquant une tension élevée (1.5 V) et en limitant le courant à quelques pA. : Même dans ces conditions limites, la surface n'a pas pu être imagée de façon reproductible. Aucune information structurale n'a pu être tirée de ces mesures ( c.f. § 7.1)

---

<sup>b</sup> Au cas ou une déprotection in situ de la fonction thiol serait impérative, l'utilisation d'un autre acide fort non oxydant, ne libérant pas d'halogénures et ne contenant pas de soufre, serait peut-être plus appropriée ; comme l'acide trifluoroacétique par exemple.

#### 4.4.3.4 Résultats des mesures XPS

Afin de vérifier l'intégrité des clusters adsorbés, les monocouches de **20** ont été examinées par spectroscopie photoélectronique (XPS) (c.f.§ 7.1.7). La spectroscopie XPS permet plus facilement des mesures de déplacements chimiques que les mesures Auger car les lignes XPS sont plus étroites et mieux définies que les lignes Auger.

Au cours d'une mesure XPS, on ionise les couches internes des atomes de la surface d'un échantillon en irradiant à l'aide d'une source de rayons X idéalement monochromatique, tandis qu'on analyse simultanément l'énergie cinétique des électrons libérés. A partir de la différence entre l'énergie des photons X et l'énergie cinétique des électrons libérés, on calcule l'énergie de liaison qu'il a fallu vaincre pour que les électrons puissent être arrachés.

$$E_{\text{cin}} = hv - E_B^F - e\Phi_{\text{sp}}$$

Avec

$hv$  : Energie des photons incidents

$E_B^F$  : Energie de liaison par rapport au niveau de Fermi

$e\Phi_{\text{sp}}$  : travail d'extraction du spectromètre

Les énergies de liaison des électrons des couches internes sont reliées directement à la charge atomique pour un élément donné. En général, un accroissement de l'énergie de liaison correspond à un accroissement de la charge positive de l'atome. Cependant, les variations des énergies de liaisons ne sont pas toujours uniquement causées par des changements de la charge atomique ; parfois, elles sont partiellement dues à des changements d'énergie de relaxation associés à l'ionisation interne des atomes. Pour des composés différents, mais de structures semblables à proximité des noyaux ionisés, les énergies de liaisons peuvent néanmoins être interprétées en terme de charges atomiques.

Les spectres de survol obtenu avec les sources  $\text{Mg } K_{\alpha}$  et  $\text{Al } K_{\alpha}$  (Figure 10) présentent les lignes  $4f_{7/2}$ ,  $4f_{5/2}$ ,  $4d_{5/2}$ ,  $4d_{3/2}$  et  $4p_{3/2}$  de l'or,  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$  du cobalt,  $1s$  du carbone et  $1s$  de l'oxygène. On note l'absence de la ligne  $2p$  du soufre vers 162 eV. De plus, sur le spectre obtenu avec  $\text{Mg } K_{\alpha}$ , on trouve des lignes qui ne figurent pas sur le

spectre obtenu avec  $Al K_{\alpha}$ . Ces lignes sont les lignes de  $4f_{7/2}$  et  $3f_{5/2}$  de l'or obtenues par excitation avec la raie  $O K_{\alpha}$  (due a une couche de MgO sur l'anode de Mg).

Pour le cobalt, les résultats obtenus, ainsi que ceux de la littérature, sont rassemblés dans le Tableau 2 et les spectres sont représenté dans la Figure 11. Les lignes  $2p_{3/2}$  ( $797.8 \pm 0.5$  eV) et  $2p_{1/2}$  ( $782.0 \pm 0.5$  eV) du cobalt présentent un épaulement décalé de 5 eV vers les plus hautes énergies de liaison.

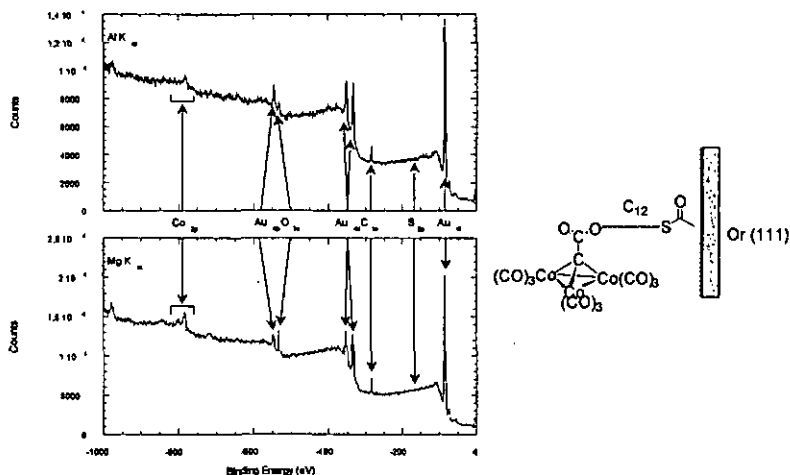


Figure 10 : spectres XPS complets du composé 20 adsorbé sur l'or (111) avec une source  $Mg K_{\alpha}$  (en bas) et  $Al K_{\alpha}$  (en haut).

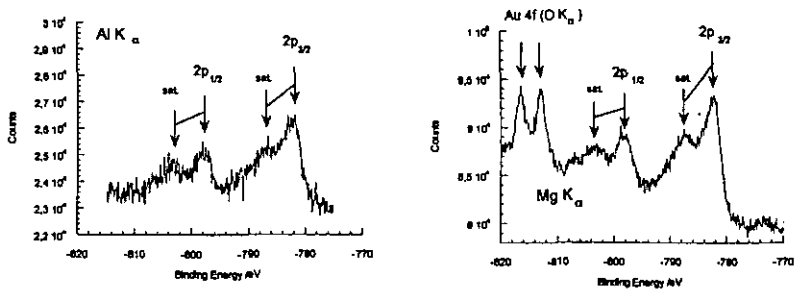


Figure 11 : spectres XPS du composé 20 déposé sur une surface d'or (111). Pour le spectre de gauche, utilisé une anode d'aluminium et pour le spectre de droite une anode de magnésium.



### 4.4.3.5 Discussion

#### 4.4.3.5.1 Déplacement chimique

Alors que le déplacement chimique des signaux XPS est en général fonction de la charge atomique, la littérature (Tableau 3) montre que le cobalt présente un comportement singulier : les énergies de liaisons du Co(III) sont situées entre celles du Co(II) et celles du Co(0). La raison à cela est que le Co(III), de par son caractère fortement polarisant, attire les électrons voisins de sorte que sa charge apparente est plus faible que celle du Co(II). La littérature montre également que les signaux associés aux électrons des niveaux  $2p_{1/2}$  et  $2p_{3/2}$  du cobalt sont des pics simples pour Co(0) et Co(III) mais qui montrent un épaulement marqué pour Co(II).

Les valeurs des énergies des liaisons des électrons  $2p$  du cobalt obtenues pour les monocouches de 20 sont élevées. De plus, chaque pic apparaît sous la forme d'un

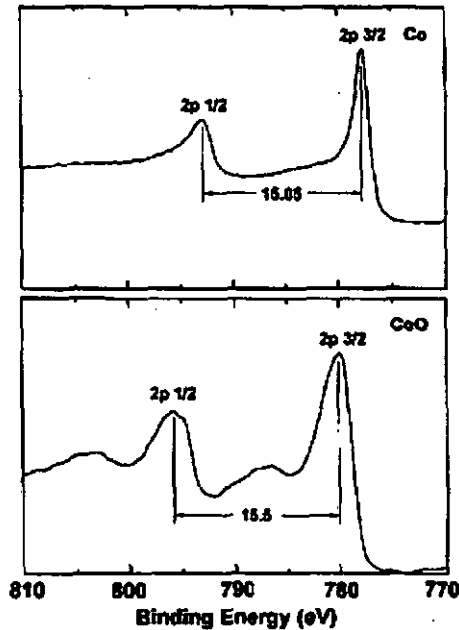


Figure 12 : lignes XPS des électrons  $2p_{3/2}$  du cobalt(II) et du cobalt métallique. On remarque la présence d'un pic satellite pour le cobalt(II).

doublet. Ces résultats suggèrent que les atomes de cobalt dans nos échantillons sont dans un état qui s'apparente au Co(II). Des satellites décalés de 5 eV vers les hautes énergies (786.9 et 803.0 eV) sont également présents dans le spectre des composés du Co(II) (Figure 12). Bonnelle<sup>36</sup> explique cette formation de satellites comme suit : parallèlement au mécanisme d'ionisation normal, l'absorption d'un photon peut causer une excitation multiélectronique au cours de laquelle un électron est émis tandis qu'un autre est promu, par exemple, d'une orbitale 3d dans une orbitale 4s. Dans ce mécanisme, l'énergie du photon absorbé est répartie entre l'énergie cinétique de l'électron émis et l'énergie nécessaire à l'excitation du deuxième électron. La diminution de l'énergie cinétique se traduit par l'apparition d'un pic satellite décalé par conséquent vers les plus hautes énergies de liaisons. L'amplitude de ce décalage est l'expression indirecte de l'énergie qui a été utilisée pour la promotion du deuxième électron de son état fondamental dans un état excité.

La probabilité de cette transition dépend de la présence d'un état excité accessible par une transition monopolaire (sans changement de moment cinétique), ce qui est le cas du Co(II). Or il n'est pas exclu que le cluster de tricobalt possède un état excité situé 5 eV au dessus de l'état fondamental (correspondant au décalage du satellite par rapport au pic principal) et puisse donner naissance à ces satellites.

La présence d'un satellite pourrait aussi être expliquée en faisant l'hypothèse d'une double ionisation, par laquelle un atome de cobalt déjà ionisé absorbe un second photon X et libère un deuxième électron. Un tel mécanisme est peu probable du fait de la faible section efficace du processus de photoémission. Autrement dit, la probabilité  $P_1$  qu'un atome donné absorbe un photon et libère un électron est faible ; par conséquent, la probabilité  $P_2$  que le même atome absorbe un deuxième photon et libère un second électron est pour ainsi dire nulle.

#### 4.4.3.5.2 Absence de soufre

L'absence de la ligne 3p du soufre peut être expliquée par le fait que les échantillons ont été préparés la veille de la mesure. Lampert<sup>37</sup> a montré que les monocouches de thiols adsorbés sur l'or se dégradent dans l'atmosphère et que le signal du soufre diminue considérablement.

#### 4.4.3.5.3 Présence de l'oxygène

Les spectres XPS montrent des signaux pour l'oxygène et pour le carbone. Le spectre XPS d'une MAS d'undécane-thiol ne présente par contre pas de trace d'oxygène et comporte moins de carbone<sup>37</sup>.

#### 4.4.3.6 Conclusion

Les résultats XPS confirment la présence de cobalt à la surface de l'or déjà mise en évidence par AES. La présence de satellites sur les lignes 2p du cobalt indique soit que la structure électronique du cluster de tricobalt possède une transition permise vers un état excité 5 eV au dessus de son niveau fondamental, soit que le cobalt à la surface existe sous forme de cobalt(II). Cette dernière hypothèse impliquerait que les rayons X dégradent le cluster.

Le faible signal détecté pour le soufre permet de montrer ce que l'on peut interpréter comme l'absence de soufre sur la surface externe. C'est-à-dire que la monocouche n'est en tout cas pas recouverte d'une contrecouche dans laquelle les atomes de soufre pointeraient vers l'extérieur. Mais cette absence laisse présager une dégradation des molécules adsorbées. Ces résultats ne permettent pas de montrer que les clusters sont intacts.

L'analyse de ces MAS par STM n'a, cependant, pas permis d'obtenir d'information à l'échelle moléculaire.

#### 4.4.4 Composé 17

Le fait que la résolution moléculaire par STM (§ 7.1.10) n'ait pu être atteinte sur aucun des échantillons obtenus à partir de 20 peut être dû à plusieurs facteurs. D'abord, il se peut que la couche ne soit pas solide mais visqueuse. Il se peut aussi que la nature de la MAS représente une barrière de potentiel trop importante pour que les électrons de la mesure STM puissent traverser la couche par effet tunnel. Ce dernier facteur intervient probablement puisque, pour obtenir un courant de l'ordre d'un pA, nous devons utiliser des tensions de 2V!. La réduction de l'épaisseur de la MAS devrait permettre d'abaisser

la barrière de potentiel. Nous nous sommes dirigés dans ce but vers la synthèse du composé 17 (Figure 13). Ce dernier, de part sa chaîne sensiblement plus courte, formera une couche

d'épaisseur plus faible que 20, représentant une barrière de tunnelage plus faible entre la pointe du STM et la surface d'or. Ceci devrait accroître le courant tunnel et permettre

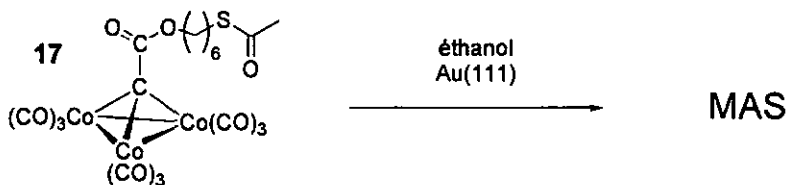


Figure 13 : expérience d'adsorption à partir de 17 contenant 6 unités méthylène de moins que 20, dans le but de diminuer la barrière de tunnelage entre l'or et la pointe du STM

d'obtenir une image stable et reproductible de la surface.

Malgré la chaîne plus courte, la résolution escomptée n'a pas été obtenue pour les MAS de 17. Les MAS de 17 ont été examinées par AES et les résultats sont résumés dans le Tableau 4 et la Figure 14

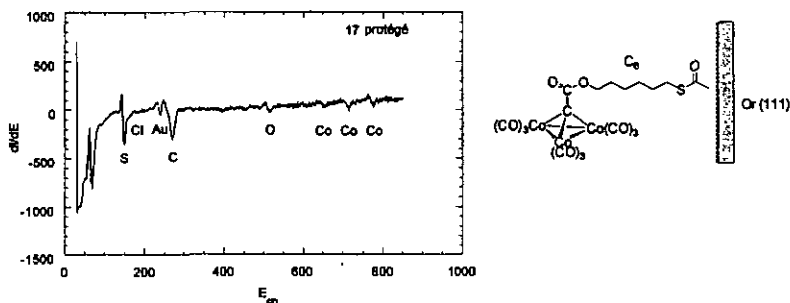


Figure 14 : spectre AES du composé 17 adsorbé sur l'or.

Méthode	Composé	Substrat	C/Au	Co/Au	S/Au	O/Au	Co/C
b	17	Au (111) sur mica	0.64 ±0.04	0.16 ±0.07	0.82 ±0.03	0.14 ±0.04	0.26 ±0.11

Tableau 4 : intensités des pics Auger du carbone, du cobalt et de l'oxygène d'une MAS du composé 17, exprimées par rapport à l'intensité du pic de l'or. La dernière colonne montre le rapport cobalt/carbone.

#### 4.4.4.1 Discussion

Pour comprendre les résultats, analysons les différences entre 17 et 20. Ces deux composés ne diffèrent que par la longueur de la chaîne aliphatique séparant le cluster de

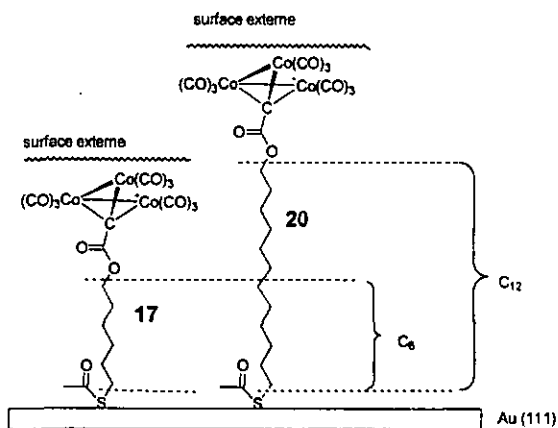


Figure 15 : aperçu comparatif des couches obtenues à partir de 17 et de 20

la fonction thiolacétate. L'intensité du signal AES, pour un atome donné, dépend de sa position. Plus il est éloigné de la surface externe (en profondeur), plus son signal sera atténué. En passant de 20 à 17, l'épaisseur de la MAS est diminuée ; la surface d'or et les atomes de soufre se trouvent plus près de la surface externe et, à concentration égale, leurs signaux sont plus intenses. Le signal du cobalt est (toujours à concentration égale) identique dans les deux cas puisque sa position relative à la surface externe ne change pas. Le signal du carbone diminue puisque la teneur en carbone est plus faible pour 17 que pour 20 (Figure 15).

Comme les valeurs du tableau 4 sont normalisées par rapport au signal de l'or propre à l'échantillon mesuré, on trouve effectivement que, pour 17, le rapport C/Au est plus faible que pour celui obtenu pour 20 (Tableau 2), le rapport Co/Au diminue également dans le cas de 17. A concentration égale de Co, l'atténuation du signal de l'or est fonction de l'épaisseur de la monocouche. Comme celle-ci est diminuée de 6 unités méthylènes entre 20 et 17, le signal de l'or est moins atténué et le rapport Co/Au diminue. Le même raisonnement s'applique au rapport O/Au qui diminue également pour 17. La diminution du rapport S/Au est un peu plus complexe, puisque les signaux du soufre et de l'or augmentent respectivement. Cette diminution peut s'expliquer par le fait que l'augmentation du signal de l'or est relativement plus marquée que celle du signal du soufre.

#### 4.4.4.2 Conclusion

La diminution de la longueur de la chaîne n'entrave pas l'adsorption et les clusters en C<sub>6</sub> protégés s'adsorbent sur l'or. La diminution de la résistance de la couche n'a pas permis d'améliorer les mesures STM. Bien que nous ignorons l'origine des problèmes rencontrés avec le STM, il semble que la longueur de la chaîne ne soit pas en cause.

#### 4.4.5 Problème d'ordre stérique

Si la résistance Ohmique (§ 7.1.10) de la couche semble ne pas être à la base des problèmes de l'analyse par STM, le problème est peut-être d'ordre stérique.

L'aire moléculaire occupée par un alkyldyne tricobalt nonacarbonyle est d'environ 60 Å<sup>2</sup> (cf. annexe ). Une chaîne n-alkyle possède une aire moléculaire de 21.5 Å<sup>2</sup>. En se basant sur ces considérations géométriques, il paraît difficile d'obtenir une monocouche compacte uniquement à partir de ces molécules.

Pour améliorer la qualité de la monocouche dans l'espoir d'obtenir la résolution moléculaire par STM, il est nécessaire de trouver un palliatif à l'encombrement d0 au cluster 3 fois plus demandant que la chaîne. Comme la taille du cluster ne peut pas être diminuée, il faut la compenser.

Dans ce but, nous avons considéré trois options (Figure 16) .

La première est d'utiliser un cluster substitué par trois chaînes alkylethiols (Figure 16). Cette solution n'as pas été retenue pour des raisons thermodynamiques : l'énergie d'adsorption des fonctions thiols s'additionne et modifie considérablement l'équilibre adsorption-désorption, au risque d'entraver la diffusion de surface nécessaire à la construction d'une monocouche ordonnée.

Une deuxième option est la co-adsorption, c'est à dire l'utilisation d'un mélange de deux adsorbats compétitifs. Lorsque le substrat est mis en contact avec une solution contenant deux adsorbats, ceux-ci se disputent les sites d'adsorption. Si les formes des deux adsorbats sont complémentaires (mélange d'un composé à tête large et queue étroite avec un autre à tête étroite et queue large), on peut aboutir à une monocouche compacte.

Nous avons choisi un acide gras comme co-adsorbat, parce que l'affinité des fonctions carboxyliques est plus faible pour l'or que ne l'est celle des thiolates. Les

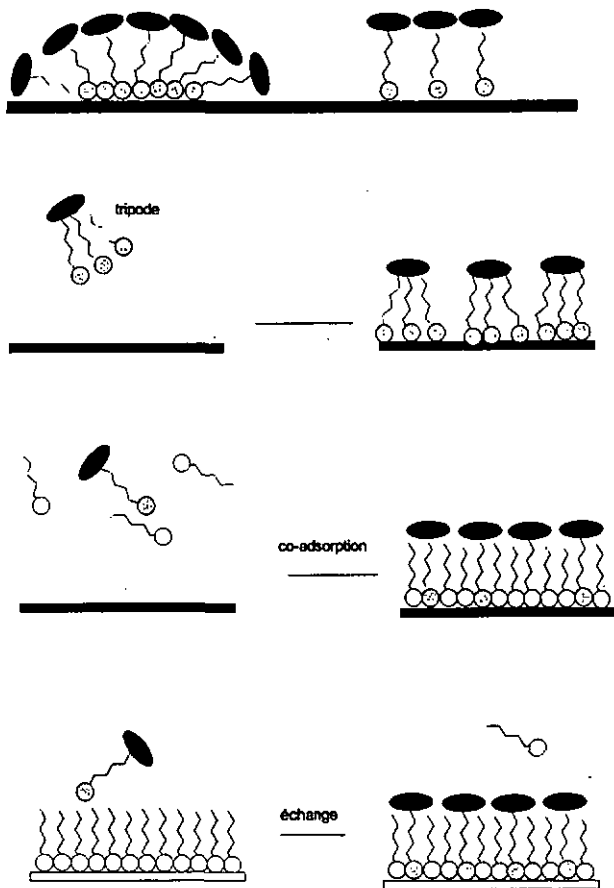


Figure 16 : illustration du problème stérique limitant l'organisation du cluster de cobalt à la surface de l'or. Représentation schématique des trois options envisagées : l'utilisation d'un cluster porteur de trois chaînes alkylthiols, la co-adsorption, et l'échange.

acides carboxyliques sont donc plus mobiles sur la surface. Ceci doit permettre de combler les interstices sans empêcher les thiols de s'adsorber.

Nous avons utilisé un mélange de 20 avec 5 équivalents d'acide dodécanoïque, en présence (ou) en absence d'activateur (HCl). L'analyse AES révèle une faible concentration d'oxygène dans les couches, ce qui suggère l'absence de carboxylate à la fin du processus. La concentration finale du cluster reste cependant inférieure à celle obtenue pour le cas de 20 pur et non-activé. Ceci est probablement dû à la compétition initiale d'adsorption entre le carboxylate et les thiols.

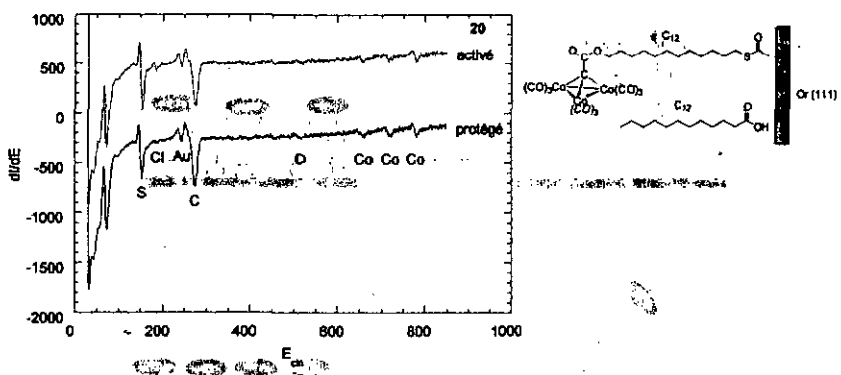


Figure 17 : spectres AES obtenus pour l'expérience de co-adsorption à partir d'une solution 1mM de 20 et 5mM d'acide dodécanoïque. Avec activateur (en bas) ou sans activateur (en haut).

Méthode	Composé	Substrat	C/Au	Co/Au	S/Au	O/Au	Co/C
a	20	Au (111) sur mica	0.96 ±0.03	0.18 ±0.05	1.13 ±0.02	0.08 ±0.03	0.15 ±0.05
b	20	Au (111) sur mica	1.30 ±0.03	0.21 ±0.03	0.85 ±0.02	0.06 ±0.05	0.16 ±0.02

Dans une troisième approche, nous avons exploité le fait que l'adsorption des thiols sur l'or est un équilibre dynamique. On peut, dans une monocouche d'alcanethiol existante, substituer une partie des thiols par ceux contenant le cluster de cobalt. Une partie des thiols de départ reste sur la surface et permet de combler les interstices (Figure

16). Une première monocouche standard est réalisée à partir de n-dodécane-thiol. Une fois formée, cette monocouche est plongée dans une seconde solution contenant le cluster protégé 20. Un processus d'échange se met en place et une partie des alcanes thiols est remplacée par le dérivé 20.

#### 4.4.5.1 Résultats

Cet échange se déroule aussi bien en présence (Figure 18) qu'en absence (spectres non représentés) d'activateur (HCl). La cinétique d'échange est suivie par AES. Les résultats sont présentés graphiquement. En présence d'activateur, le signal du cobalt apparaît après une heure et augmente durant 48h. Du fait de la dégradation du substrat par HCl, nous nous sommes limités à 24h dans ce cas. En absence d'activateur la cinétique d'échange est plus lente et le signal du cobalt apparaît après 13h environ.

#### 4.4.5.2 Discussion

Les travaux de Schlenoff<sup>31</sup> montrent que la réaction d'échange de thiols sur l'or s'apparente à un mécanisme  $S_N1$  dont l'étape limitante est la désorption. Nous avons observé qu'une MAS de dodécane-thiol immergée dans de l'éthanol pur est relativement stable ; des défauts apparaissent sous la forme de trous après deux ou trois jours. Au contraire, si nous immergeons la MAS de dodécane-thiol dans la solution d'activation (HCl 1M dans l'éthanol) les premiers défauts sont apparents après une trentaine de minutes seulement. Il est probable que la différence de cinétique soit directement liée à ce phénomène.

#### 4.4.5.3 Conclusion

En immergeant une MAS de dodécane-thiol sur l'or dans une solution 1mM de 20 on observe un phénomène d'échange. La cinétique de cet échange est accélérée en présence de HCl.

Cette technique d'échange n'a pas permis d'améliorer les analyses par STM.

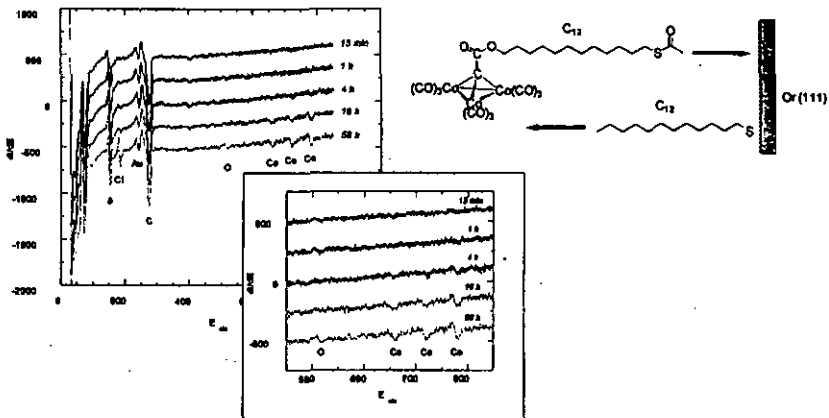


Figure 18 : cinétique d'échange à partir d'une monocouche de dodécane-thiol immergée dans une solution 1mM de 20 activé.

#### 4.4.6 Modélisation

Pour mieux visualiser le phénomène d'échange et mettre en évidence d'éventuels problèmes, nous avons modélisé une réaction d'échange sur un rang d'alkanethiol (Figure 19). Nous avons respecté une distance S-S de 4.97 Å et un angle de tilt de 35° pour les chaînes. Nous avons ensuite placé le cluster de cobalt en bout de chaîne.

##### 4.4.6.1 Discussion

Il apparaît d'abord que lorsque la chaîne alkyle reliant le cluster au groupement thiolacétate porte un nombre de carbones impair, le cluster est bien dégagé à l'extérieur de la couche d'alkanethiols, avec le plan des trois cobalt parallèle à la surface. Pour un nombre de carbones pair, le cluster pénètre partiellement la couche d'alkanethiols.

On voit aussi qu'un cluster avec un nombre de carbone impair peut s'intégrer facilement dans une MAS comportant même un groupe CH<sub>2</sub> de plus que la chaîne du cluster. Pour un cluster avec un nombre de carbone pair, la MAS devrait compter un groupe CH<sub>2</sub> de moins que la chaîne du cluster.

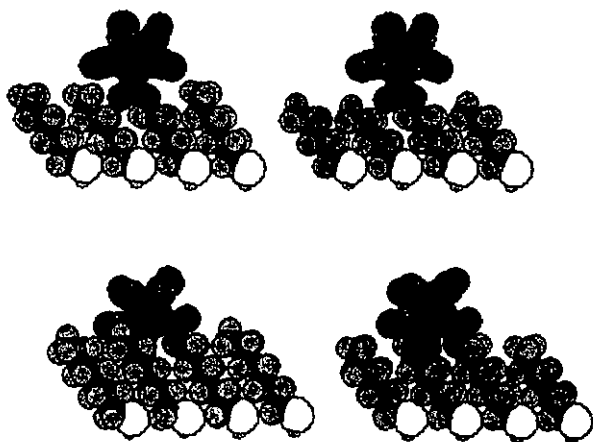


Figure 19 : modélisation de l'intégration d'un cluster de tricobalt porteur d'une chaîne alkylethiol au sein d'une monocouche d'alkylthiol. La première rangée représente le cas d'un cluster porteur d'une chaîne impaire ( $C_5$ ), intégrée dans une monocouche paire ( $C_6$ ), à gauche, et impaire ( $C_5$ ), à droite. La rangée du bas représente le cas d'un cluster porteur d'une chaîne paire ( $C_6$ ) intégrée dans une monocouche impaire ( $C_7$ ), à gauche, et paire ( $C_6$ ), à droite.

#### 4.4.6.2 Conclusion de la modélisation.

La différence de longueur de la chaîne entre la MAS initiale et la chaîne du cluster doit être adaptée pour que l'échange soit favorisé. C'est-à-dire que l'échange sera favorable dans la mesure où, pour les clusters à chaînes impaires, on part d'une couche d'alcanethiol dont la chaîne comporte au maximum un atome de carbone supplémentaire alors que pour le cas du cluster portant une chaîne paire, la chaîne des alcanethiols préadsorbés doit comporter en tous cas un atome de carbone de moins.

Pour vérifier ces observations sur les modèles, un essai d'échange à partir d'une monocouche de décanethiol ( $C_{10}$ ) par un cluster de cobalt portant une chaîne en  $C_{11}$ , ainsi qu'un essai d'échange à partir d'une monocouche de nonanethiol ( $C_9$ ) et de  $20$  ( $C_{12}$ ) ont été réalisés. Dans les deux cas, les spectres AES montrent que l'échange a lieu sans différences notables. Ces couches n'ont pas non plus permis d'améliorer les mesures par STM concernant l'organisation au sein de la monocouche.

#### 4.4.7 Conclusion concernant l'assemblage sur l'or macroscopique.

Les analyses Auger ont mis en évidence l'adsorption des cluster 17-20 à la surface des substrats d'or (111) évaporés sur du mica. L'adsorption peut être réalisée directement en immergeant un substrat d'or dans une solution d'un cluster 17-20, mais également par échange, en immergeant un substrat d'or sur lequel une couche de dodécane-thiol se trouve déjà adsorbée. Dans ce processus, l'activation de la fonction thiolacétate des composé 17-20 par HCl n'est pas nécessaire. Toutefois le mécanisme d'adsorption de la fonction thiolacétate n'est pas élucidé.

L'analyse XPS confirme la présence du cobalt à la surface de l'or. La présence d'un épaulement sur les lignes 2p du cobalt indique a priori que l'on est en présence de Co(II) (dégradation du cluster par la chaleur ou/et le rayonnement X) mais il n'est pas exclus que la nature électronique particulière du cluster soit à l'origine de cet épaulement. L'absence de la ligne 2p du soufre indique que l'on doit émettre une réserve sur signification des résultats de l'analyse XPS car les échantillons ont été exposés environ 15 h à l'atmosphère ambiante avant d'être introduits dans le spectromètre. Lampert<sup>37</sup> a montré clairement que la disparition du signal du soufre est corrélée à la dégradation des MAS d'alcanethiol par l'oxygène ambiant.

Les analyses par STM à haute résistance des échantillons obtenus alternativement par adsorption directe des composé 17-20, par co-adsorption avec l'acide dodécanoïque, ou par échange à partir d'une MAS de dodécane-thiol n'ont pas permis d'obtenir d'informations structurales significatives sur l'organisation des clusters adsorbés.

L'adsorption des clusters est démontrée, mais aucune organisation n'a pu être mise en évidence.

#### 4.5 Utilisation d'or colloïdal comme substrat

Dans cette section, nous allons traiter l'assemblage de clusters de cobalt sur un substrat qui n'est plus macroscopique, mais microscopique : l'or colloïdal<sup>38</sup>.

##### 4.5.1 L'or colloïdal

Comme nous venons de le voir dans la section précédente, la caractérisation structurale de la couche de clusters formée sur une surface d'or(111) n'a pas été possible.

A ce stade, nous nous sommes tournés vers un autre type de substrat : l'or à l'état colloïdal. Il s'agit de petites particules sphéroïdales d'or formées d'une dizaine à quelques milliers d'atomes. La synthèse de ces particules, obtenues principalement par la réduction d'un sel d'or(III), est connue depuis des siècles. Vers les années 1600, Paracelsus en décrit la synthèse « *aurum potabile, oleum aurii; quinto essentia aurii* ». Ces particules rouges étaient utilisées comme teinture pour les textiles précieux ou pour la coloration du verre. La taille de ces particules dépend des conditions expérimentales et varie de quelques nm à quelques  $\mu\text{m}$ <sup>39</sup>. Ces particules sont instables et s'agglomèrent rapidement dans un processus de floculation. Pour éviter l'agglomération, il faut, à l'aide de molécules qui présentent une affinité pour la surface de ces particules, créer une enveloppe protectrice. Les agents protecteurs peuvent être neutres (polymères) ou porteurs de charges positives (ammonium) ou négatives (thiolates, carboxylates). La solubilité des particules d'or protégées dépend de la nature des agents de protection qui couvrent leur surface. Des molécules polaires rendent ces particules solubles dans des solvants polaires tandis que des molécules apolaires permettent leur solubilisation dans des milieux apolaires.

Dans notre cas, l'utilisation des colloïdes d'or est motivée par plusieurs raisons :

- les colloïdes peuvent être solubilisés dans un solvant, ce qui n'était pas le cas des surfaces d'or macroscopiques utilisées au paragraphe précédent. Ceci permet le recours aux techniques analytiques courantes dans les laboratoires

de chimie de synthèse, comme la spectroscopie infra rouge en solution et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire en solution.

- les colloïdes sont formés principalement d'atomes de surface et possèdent une grande surface spécifique active pour les phénomènes d'adsorption. <sup>6</sup>
- La taille des colloïdes, et par là le rayon de courbure de leur surface, peuvent être choisis. Ce qui devrait permettre d'adapter le substrat à la forme de nos molécules dont une extrémité est encombrée par le cluster

#### 4.5.2 Synthèse de colloïdes d'or recouverts d'une couche de clusters de cobalt (voir aussi § 7.1.3)

Brust et al. <sup>40</sup> ont rapporté une synthèse par transfert de phase par laquelle on obtient, par réduction de  $[\text{AuCl}_4]^-$  à l'aide de  $[\text{BH}_4]^-$  en présence de thiols, de l'or colloïdal protégé par des alcanethiols. Par analogie, nous avons d'abord envisagé une synthèse similaire dans laquelle nous utilisons, en lieu et place des alcanethiols, des clusters thiolacétylés (17,19,20). Mais l'espèce  $\text{Au(III)}$  étant un oxydant puissant, il est réduit en  $\text{Au(0)}$  au contact d'un grand nombre de réducteurs ; il oxyde et détruit le cluster de cobalt.

Nous avons tout de même essayé d'adapter la synthèse de Brust pour obtenir en une étape les colloïdes d'or protégés par les thiols porteurs du cluster de tricobalt. Au cours de la réaction, l'interface toluène-eau du système biphasique se couvre d'une couche grise à éclat métallique. Lorsque l'on agite ce mélange, il y a formation de globules ( $\phi$  1-10 nm), souples, grises à éclat métallique, qui fusionnent dès que l'agitation est interrompue pour reformer l'interface de départ. Cette méthode n'a pas permis d'isoler de colloïdes. Nous ne pouvons donc pas synthétiser en une seule étape les colloïdes d'or entourés de clusters de cobalt, puisque  $\text{Au(III)}$  oxyde et dégrade le cluster de cobalt.

---

Une particule d'or d'un diamètre de 4.3 nm, comporte environ 2400 atomes dont plus de 600 sont en surface, soit un peu moins de  $10\text{m}^2/\text{g}$ .

Il faut dissocier les étapes, c'est-à-dire concevoir une synthèse en deux étapes, dans la quelle on commence par la formation des colloïdes d'or protégés par des agents de surface temporaires qui seront, dans un deuxième temps, échangés contre des clusters de cobalt contenant la chaîne thiolacétylée (Figure 20). Ce phénomène d'échange d'agents protecteurs a déjà été discuté dans la première partie du présent chapitre pour le cas des surfaces macroscopiques d'or (111).

Lorsqu'un agrégat d'or croît, les faces possédant de faibles indices de Miller [les faces (111) et (100) par exemple] sont favorisées<sup>41</sup> et on obtient par conséquent des agrégats dont la forme dérive des cuboctaèdres. L'affinité des thiols est plus grande pour les faces (111). Il est intéressant d'analyser si, à l'inverse, la croissance des colloïdes d'or en présence de thiols favorise la prépondérance des faces (111) par rapport aux autres faces de plus faible indice de Miller. Malheureusement, les analyses TEM n'ont pas pu répondre à cette question car la résolution des images était trop basse.

Schmid a montré qu'à la surface des colloïdes d'or les ligands apolaires de type triphényle phosphine pouvaient être échangés contre des ligands polaires de type tri (*p*-sulfonyl phényle) phosphines<sup>42</sup>. Aucune étude équivalente traitant de l'échange des thiols sur des colloïdes d'or n'existait au début de notre travail.

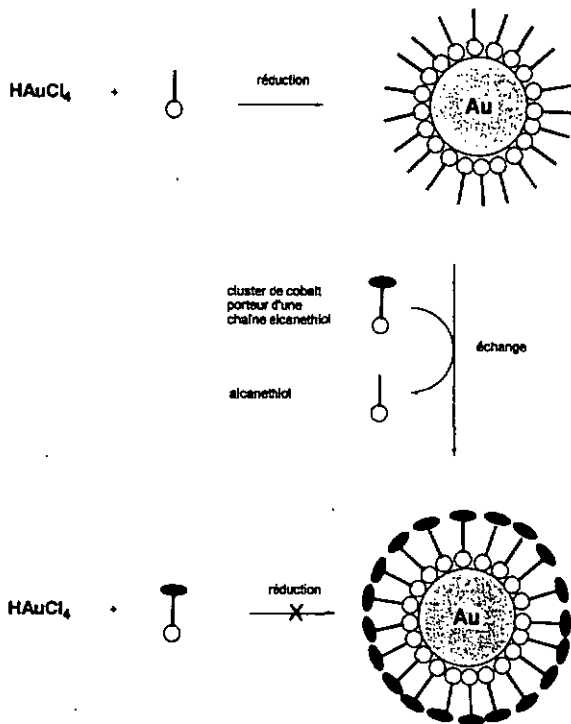


Figure 20 : synthèse des colloïdes d'or enrobés de clusters de cobalt. La synthèse indirecte par échange est réalisable tandis que la voie directe aboutit à l'oxydation du cluster de cobalt.

### 4.5.3 Echanges de thiols en système biphasique

La faisabilité de la synthèse en deux étapes des colloïdes d'or protégés par les clusters de tricobalt dépend essentiellement du mécanisme d'échange des thiols à la surface des colloïdes.

Pour s'assurer que le processus d'échange des thiols exposé au chapitre 4 intervient aussi à la surface des colloïdes d'or, nous avons effectué une série d'expériences préliminaires. Un moyen simple de mettre en évidence le déroulement de l'échange est de travailler avec un système de solvant biphasique et de jouer sur la polarité des fonctions terminales des thiols, de sorte que les colloïdes subissent un transfert de phase si l'échange a lieu.

Nous avons choisi d'échanger un alcanethiol initialement adsorbés sur l'or par un alcanethiol porteur d'une fonction alcool terminale. Sur une surface d'or plane et macroscopique, cet échange engendre une variation de l'angle de contact  $\theta_a$  ( $\theta_a$  [Au(111)-S(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O]  $\cong$  100° ;  $\theta_a$  [Au(111)-S(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH/ H<sub>2</sub>O]  $\cong$  0° selon<sup>43</sup>), qui, dans le cas des particules colloïdales, peut se traduire par une modification de leur polarité et finalement par un transfert de phase (Figure 21).

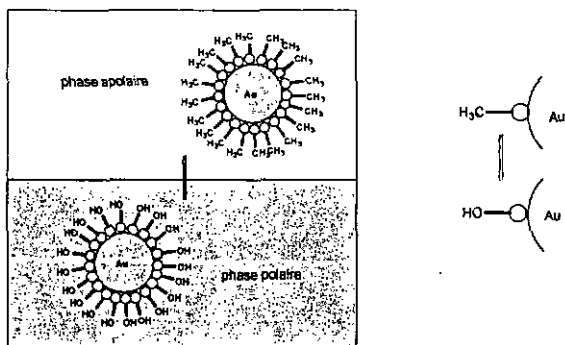


Figure 21 : illustration des conséquences sur la solubilité d'une particule d'or en fonction de la nature des fonctions terminales.

#### 4.5.3.1 Résultats

Dans la série d'essais effectués, trois types d'échanges ont été réalisés :

- à partir de colloïdes protégés par le décanethiol (S-C10)
- à partir de colloïdes protégés par le bromure de tétraoctylammonium  $[N^+(C_8H_{17})_4Br]^d$
- à partir de colloïdes protégés par le 12-mercapto dodécaneol (S-C12-OH)

Toutes les expériences se sont déroulées à température ambiante en présence d'un excès de thiol libre en solution. Plusieurs systèmes biphasiques ont été testés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5

	Phase non-polaire	Phase polaire	Thiol préadsorbé	Thiol introduit	Durée	Stabilité
1	toluène	eau	S-C10	HS-C11-OH	18h	précip. soluble dans l'éthanol
2	heptane	méthanol	S-C10	HS-C11-OH	24h	après 1 sem.précip..
3	heptane	méthanol	S-C10	pS-C12-OH	72h	après 1 sem.précip.
4	hexadécane	éthanol	S-C10	HS-C11-OH	18h	après 1 sem.précip.
5	dodécane	éthanol	S-C10	HS-C11-OH	18h	après 1 sem.précip.
6	dodécane	eau	S-C10	HS-C11-OH	14h	précip. soluble dans l'éthanol
7	heptane	méthanol	S-C12-OH	HS-C10	3d	passé du brun au rose
8	toluène	éthylène-glycol	S-C10	HS-C11-OH	18j	précip. soluble dans l'éthanol
9	toluène	-	$N(C_8H_{17})_4Br$	HS-C11-OH	30min	précip. soluble dans le méthanol
10	toluène	-	$N(C_8H_{17})_4Br$	pS-C12-OH	2min	Idem.
11	dodécane	méthanol	S-C10	HS-C3Si-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2j	précip. insoluble (polymère ?)
12	heptane	eau + NaOH	S-C10	HS-C11-OOH	24h	formation de gouttes brunes à l'interface.

**Tableau 5 :** récapitulatif des essais d'échanges d'agents protecteurs des colloïdes d'or. (pS désigne la fonction thiolacétate).

<sup>d</sup> Ces colloïdes sont obtenus en suivant la méthode de Brust, *sans ajouter de thiols*. Ces colloïdes sont de couleur violette contrairement à ceux protégés par les thiols qui sont bruns.

### 4.5.3.2 Discussion

La réaction d'échange est observée pour tous les essais effectués.

Pour les réactions 1-6 et la réaction 8 du Tableau 5, le choix du système de solvant modifie l'issue de la réaction. Lorsque le solvant polaire est l'éthanol ( $\gamma_{20^\circ\text{C}} \cong 22 \text{ mN/m}$ ;  $\gamma$ : tension de surface à l'interface air-solvant) ou le méthanol ( $\gamma_{20^\circ\text{C}} \cong 22 \text{ mN/m}$ ), les colloïdes effectuent un transfert de phase. Mais lorsque le solvant polaire est l'eau ( $\gamma_{20^\circ\text{C}} \cong 73 \text{ mN/m}$ ) ou l'éthylène glycol ( $\gamma_{20^\circ\text{C}} = 47.7 \text{ mN/m}$ ), les colloïdes ne sont pas solubles et précipitent. Ce précipité est soluble dans l'éthanol, ce qui montre que cette précipitation est due à l'échange et *non à une aggrégation irréversible*. La tension de surface joue apparemment un rôle décisif dans la solubilisation du colloïde polaire.

Les systèmes binaires n-alcane/n-alcanol se prêtent particulièrement bien à ces phénomènes de transfert de phase. Peu de données existent pour ces systèmes binaires mais une étude très complète a récemment été publiée pour le système méthanol/n-hexane<sup>44</sup>. Cette étude montre que la tension interfaciale du système méthanol/n-hexane est faible comparé à celle du système eau/n-hexane ( $\gamma_{\text{H}_2\text{O}/\text{hexane}_{20^\circ\text{C}}} \cong 51.1 \text{ mN/m}$ ), et qu'elle varie avec la température pour devenir nulle vers  $35^\circ\text{C}$  ( $\gamma_{\text{methanol}/\text{hexane}} \cong 0.4 \text{ mN/m}$  à  $15^\circ\text{C}$ ;  $0.0 \text{ mN/m}$  à  $35^\circ\text{C}$ ). Ceci signifie que la différence de polarité entre les phases du système méthanol/n-hexane est ajustable via le contrôle de la température. En chauffant le système au delà du seuil de miscibilité ( $35^\circ\text{C}$ ), le système est homogène. Au refroidissement, le mélange se sépare en deux phases. Pour des raisons de toxicité, nous avons substitué l'hexane par l'heptane dans nos expériences. Le système méthanol/n-heptane se comporte de façon similaire.

La réaction 7 a permis de montrer qu'il est possible d'effectuer aussi le transfert de la phase polaire vers la phase apolaire.

Les réactions 9 et 10 représentent un échange d'agent protecteur de nature différente. Les colloïdes stabilisés par des ammoniums quaternaires sont obtenus par une modification de la méthode de Brust : dans la méthode de Brust l'or colloïdal est formé par réduction du complexe  $\text{R}_4\text{N}^+[\text{Au}^{(\text{III})}\text{Cl}_4]^-$ . Les thiols présents dans le milieu s'adsorbent sur l'or et substituent *in situ* les ammoniums. En effectuant cette réduction en absence de thiols, on obtient des colloïdes stabilisés par des ammoniums quaternaires.

Nous voulions voir si la substitution des ammoniums était possible dans une étape ultérieure distincte. Les résultats obtenus sous 9 et 10 montrent que cela est possible.

Les entrées 11 et 12 montrent qu'il est possible d'introduire également d'autres fonctions terminales (-COOH, -Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) par le biais du mécanisme d'échange.

En ce qui concerne la vitesse d'échange, on voit en comparant les entrées 2 et 3, que la fonction thiol protégée réagit plus lentement lorsque l'on part d'un colloïde entouré par des alcanethiolates (surface chargée négativement). Cette tendance s'inverse pour les entrées 9 et 10 lorsque l'on part de colloïdes entourés par des ammoniums (surface chargée positivement). La réaction d'échange est beaucoup plus rapide à partir des colloïdes protégés par des ammoniums (9 et 10). Ceci témoigne d'un mécanisme d'échange vraisemblablement différent.

Si les colloïdes protégés par des alcanethiols sont stables et peuvent être stockés sous forme solide puis resolubilisés, les colloïdes polaires transférés dans le méthanol ne restent solubles que quelques jours avant de flocculer de manière irréversible.

#### 4.5.4 Analyse des colloïdes polaires par <sup>13</sup>C-NMR

Les colloïdes d'or portant une enveloppe hydroxylée obtenus dans l'expérience 2 du tableau 5 ont pu être mesurés par <sup>13</sup>C RMN (Figure 22). L'avantage de la RMN est que le déplacement chimique permet d'identifier les fonctions chimiques. En plus, la largeur des pics permet d'affirmer que ces fonctions sont adsorbées. En effet, le « tumbling » aléatoire qui permet, par un effet de moyenne, d'affiner les lignes n'est plus possible lorsque les molécules sont adsorbées, et de ce fait la largeur des lignes augmente sensiblement. On voit clairement (Figure 22) la présence des chaînes hydroxylées de même que la présence résiduelle d'alcanethiols. L'enveloppe des colloïdes mesurés est une couche mixte avec une nette majorité de fonctions hydroxyles. La présence de thiols résiduels peut-être expliquée par la présence de deux types de sites d'adsorption. Schlenhoff.<sup>31</sup> explique que, pour les substrats macroscopiques, les thiols adsorbés sur des défauts (bords de terrasses) ont une enthalpie d'adsorption jusqu'à 6 Kcal plus grande. Pour parvenir à les échanger, il faut immerger le substrat directement dans l'alcanethiol pur. La présence de défauts est plus probable sur les colloïdes que sur les substrats

macroscopiques. On peut donc retenir cette hypothèse. Dans une publication, Reven<sup>45</sup> montre que l'insolubilité des colloïdes complètement hydroxylés empêche des mesures RMN. On peut penser que la présence d'alcanethiols résiduels stabilise les colloïdes hydroxylés.

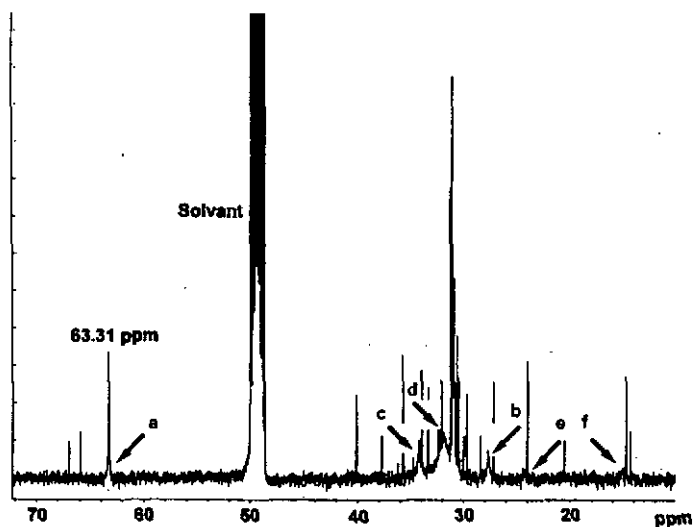


Figure 22 : spectre <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>OD) des colloïdes protégés par le 11-mercapto undécane obtenus par échange à partir des colloïdes protégés par le décane-thiol. Les signaux larges: a à 63.31 ppm -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, b à 27.7 ppm -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, c 34.5 ppm -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH montrent la présence de la fonction hydroxyle. La largeur des pics est due à l'anisotropie liée à l'état adsorbé. De même, les signaux larges e -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> et f -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> témoignent de chaîne alkyles résiduelles.

#### 4.5.5 Cinétique d'échange

la cinétique de la réaction d'échange 2 à été suivie à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Figure 23).

A température ambiante, la réaction d'échange 2 à partir d'une solution 10mM de 11-mercapto undécanol nécessite environ 24h pour que tous les colloïdes passent de l'heptane au méthanol.

Ce résultat doit être considéré avant tout sur le plan qualitatif car de nombreux paramètres comme l'état de surface des colloïdes, ou la qualité de l'agitation du système biphasique jouent probablement un rôle important dans cette cinétique d'échange.

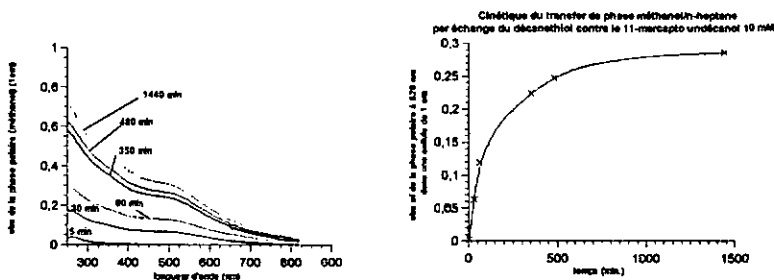


Figure 23 : cinétique de transfert de phase de particules colloïdales d'or par échange des ligands protecteurs. A un système biphasique, méthanol/ 11-mercapto undécanol 10mM dans du n-heptane, on ajoute des particules d'or protégées par des décaneéthiols. Ces particules se répartissent uniquement dans la phase apolaire qui est brune alors que le méthanol est incolore. Lorsque les mercaptoalcanols remplacent les alcanéthiols à la surface des particules d'or, celles-ci sont transférées dans la phase polaire (méthanol). Après 1440 min. L'heptane est incolore et le méthanol est brun. Le graphique de droite montre qualitativement la cinétique de ce transfert de phase. La ligne reliant les points est à considérer comme un guide pour les yeux.

#### 4.5.6 Introduction de 20 par échange

Puisque nous avons la preuve que des réactions d'échange se déroulent également sur les colloïdes d'or, nous pouvons maintenant envisager d'introduire des clusters porteurs d'une chaîne thiolacétylée. Pour analyser les colloïdes après l'échange, il est nécessaire de trouver une méthode pour séparer les colloïdes des adsorbats libres. Une méthode répandue est la précipitation : idéalement, on précipite les colloïdes en solution

dans le toluène en ajoutant de l'éthanol ; l'excès d'agent protecteur reste en solution ; on filtre et on solubilise à nouveau les colloïdes dans du toluène. Cette opération est répétée jusqu'à élimination totale des agents protecteurs libres. Cette méthode a échoué dans le cas des composés 17-20.

#### 4.5.7 L'échange d'un alcanethiol par le composé 19

La séparation des composés 17-20 libres et adsorbés sur les colloïdes après la réaction d'échange n'étant apparemment pas possible, nous avons opté pour une mesure par  $^1\text{H-RMN}$ . L'échange effectué à l'aide du composé 19 a été étudié par  $^1\text{H-RMN}$  dans un système monophasique composé de  $\text{CDCl}_3$ .

##### 4.5.7.1 Résultats

La Figure 24 montre le spectre  $^1\text{H-RMN}$  du composé 19. Dans ce spectre, tous les protons sont visibles. La Figure 25 montre le spectre des colloïdes d'or. Dans ce spectre, les protons des méthyles terminaux **h** et d'une partie de la chaîne des alcanethiols sont visibles mais les protons au voisinage du soufre sont rendus invisibles lorsque les alcanethiols sont adsorbés sur les colloïdes.

La cinétique est représentée dans la Figure 26. La Figure 27 et la Figure 28 montrent le spectre obtenu après 14 mois (une partie des colloïdes a précipité)

On constate, après 14 mois, l'apparition de triplets 1 et 2 vers 4.2, respectivement 3.2 ppm ainsi que d'un petit quadruplet 3 vers 2.5 ppm, deux singulets 4 vers 2.1 ppm et de deux singulets 5 vers 3.4 ppm. On note également que le signal initialement larges **h** des méthyles terminaux s'est significativement résolu avec le temps.

##### 4.5.7.2 Discussion

Initialement, lorsque les thiols sont adsorbés, le signal des méthyles terminaux **h** est large et les protons voisins du soufre sont invisibles. Après 14 mois, le signal **h** s'est manifestement résolu. Cela signifie qu'une partie non négligeable des méthyles terminaux responsables du signal **h** ne subissent plus de restriction de mouvement. Autrement dit, cela indique la désorption d'une partie des thiols. Un autre indice de la désorption des thiols est que l'intensité relative du pic **b** (2 protons en  $\alpha$  de l'oxygène de

l'ester) par rapport au pic a (2 protons en  $\alpha$  du soufre) augmente. Cette augmentation est due au fait que lorsque les thiols sont désorbés les protons voisins du soufre, invisibles sur la Figure 25 deviennent visibles. Autrement dit l'augmentation du rapport b/a atteste que des thiols ont été libérés de la surface de l'or. Le même raisonnement peut être tenu pour le rapport des pics e/d en  $\beta$  du soufre et de l'oxygène, respectivement.

Le petit quadruplet 3 peut être attribué à la présence de thiols protonnés, le chloroforme ayant une légère tendance à la formation de HCl (respectivement DCl) sous l'action de la lumière.

Les singulets sont probablement dus à des fragments acétyles ou à de l'eau.

Si 19 se trouvait adsorbé sur la surface, on devrait observer un élargissement marqué du pic a. Il n'y a pas de preuve évidente de la présence de molécules de 19 adsorbées sur la surface des colloïdes en solution. Nous avons vu au début du paragraphe 4.5 que, lors de l'échange des groupes protecteurs, la solubilité des colloïdes pouvait être profondément modifiée. Il est possible que les colloïdes protégés par 19 ne soit plus solubles et précipitent.

La résolution des spectres RMN est très sensible à la présence d'espèces paramagnétiques comme le cobalt(II). Même présentes en traces, les espèces paramagnétiques conduisent à un élargissement des pics. La résolution obtenue après 14 mois permet de postuler le fait que les clusters ne se sont pas dégradés en cobalt(II).

#### **4.5.7.3 Conclusion sur la cinétique d'échange suivie par $^1\text{H-RMN}$**

Lors de cette réaction d'échange, une partie des thiols préadsorbés est libérée.

La libération des alkylthiols de départ est une indication indirecte de l'adsorption de 19, mais il n'y a pas de preuve suffisante permettant de confirmer l'adsorption des clusters sur les colloïdes. La bonne résolution spectrale de la Figure 24 montre toutefois que les clusters ne sont pas dégradés en cobalt(II).

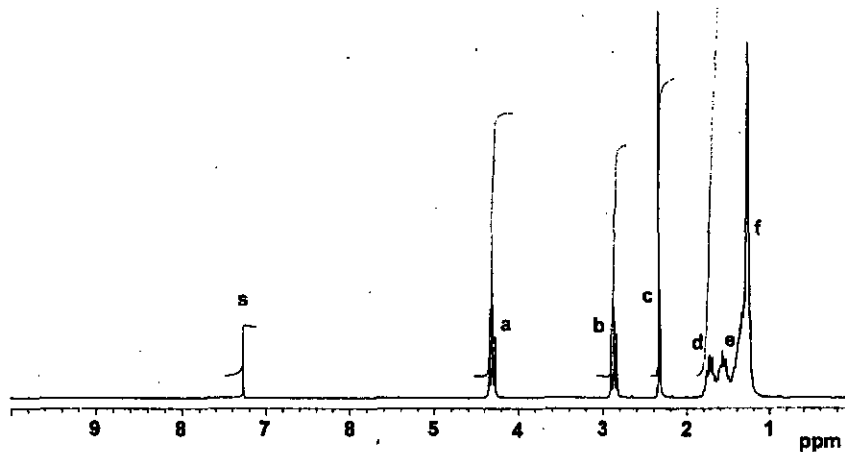


Figure 24 : spectre  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du cluster 19 porteur d'une chaîne  $\text{C}_{11}$  thiolacétylé. s : solvant, a :  $-\underline{\text{CH}}_2\text{OOC}-$ , b :  $-\underline{\text{CH}}_2\text{SOCCH}_3$ , c :  $-\text{CH}_2\text{SOCCH}_2$ , d :  $-\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{OOC}-$ , e :  $-\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{SOCCH}_3$ , f : autres  $\underline{\text{CH}}_2$ .

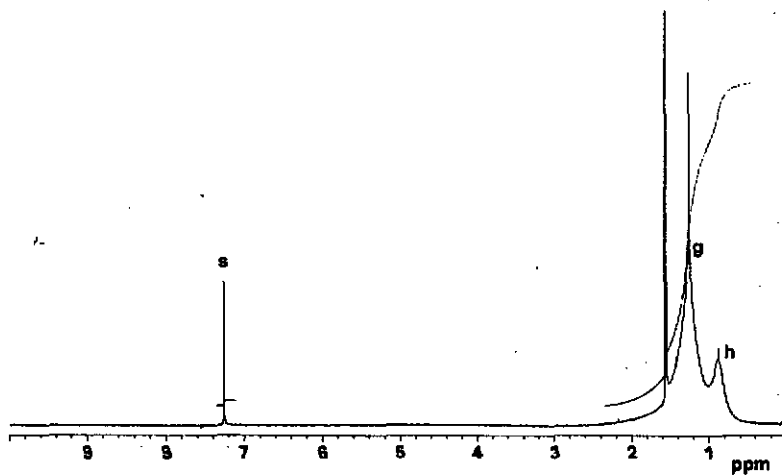


Figure 25 : spectre  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) des colloïdes d'or protégés par le décaneéthiol. s : solvant, g :  $-\underline{\text{CH}}_2-$ , h :  $-\underline{\text{CH}}_3$ .

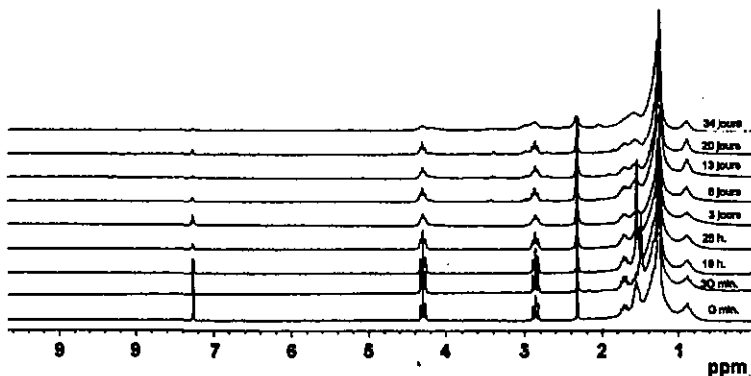


Figure 26 : cinétique d'échange ( $^1\text{H}$ -RMN ;  $\text{CDCl}_3$ ) dans un tube scellé : le cluster 19 substitue partiellement le décane-thiol à la surface des colloïdes d'or. La perte de résolution est probablement due à une précipitation. On note l'apparition de nouveaux signaux vers 4.2, 3.2, et 2.0 ppm.

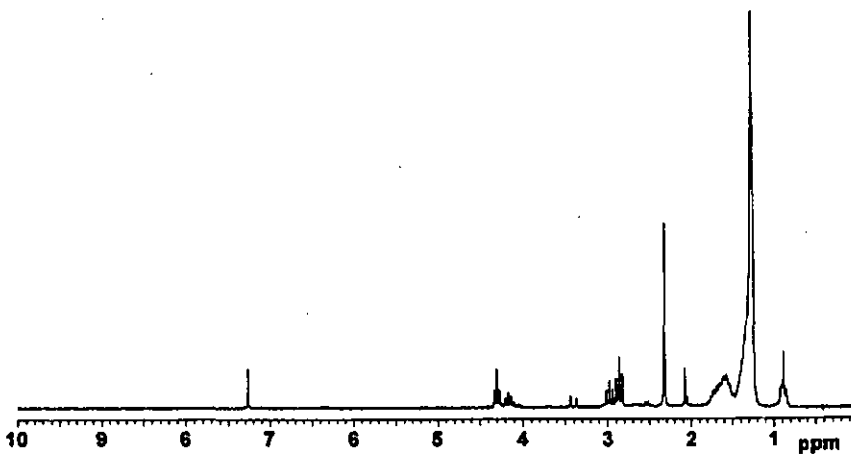


Figure 27 : spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du tube scellé après 14 mois à température ambiante et à la lumière du jour. La résolution est obtenue par décantation du précipité.

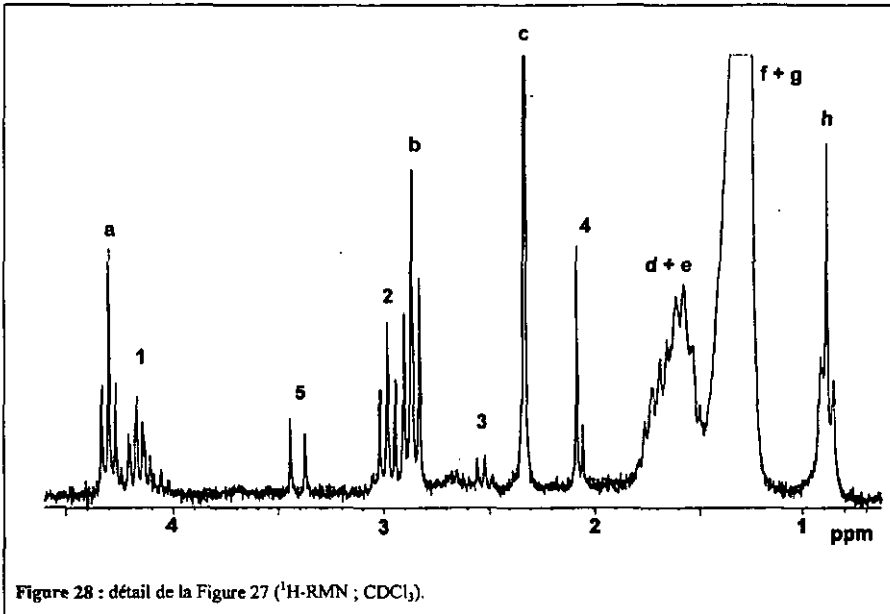


Figure 28 : détail de la Figure 27 ( $^1\text{H-NMR}$  ;  $\text{CDCl}_3$ ).

#### 4.6 Conclusion du Chapitre 4

Les résultats obtenus par la spectroscopie Auger (AES) montrent que les molécules 17-20 s'adsorbent à la surface de l'or (111). L'adsorption peut être réalisée directement en immergeant le substrat d'or « nu » dans une solution de molécules 17-20 1mM dans l'éthanol. L'adsorption peut aussi être réalisée par échange, en immergeant dans une solution similaire un substrat d'or recouvert d'une monocouche d'alcanethiols. Le mécanisme d'échange s'étend alors sur plusieurs jours.

La libération *in situ* de la fonction thiol des molécules 17-20 par hydrolyse acide (HCl) de la fonction thioacétate n'est pas nécessaire et même déconseillée car la solution HCl 1M dans l'éthanol dégrade rapidement la surface des échantillons.

La spectroscopie photoélectronique des couches profondes (XPS) confirme la présence de cobalt à la surface des substrat d'or (111). Les lignes 2p du cobalt indiquent que le cobalt pourrait être sous forme oxydée Co(II). Mais l'absence de la ligne 2p du soufre demande de considérer les résultats XPS avec réserve car il n'est exclu que les molécules absorbées se soient dégradées au contact de l'atmosphère ambiante, dans l'intervalle de temps écoulé entre la préparation de l'échantillon et la mesure.

Les analyses systématiques qui ont été effectuées par STM sur tous les types de couches n'ont permis de dégager aucune information structurale substantielle. Les images ne sont jamais reproductibles, la surface est mal définie même pour des tensions élevées (1,5V) et des courants très faibles, de l'ordre du pA. La conductivité des molécules ne semble pas en cause car la réduction d'un facteur 2 de la longueur de la chaîne (20 et 17) correspondant à une diminution de deux ordres de grandeur de la résistance de la couche n'a eu aucune influence sur la résolution de l'image.

En résumé, les molécules 17-20 s'adsorbent sur la surface de l'or(111) mais il n'a pas été possible de dégager la structure de la couche adsorbée.

Les expériences effectuées avec les colloïdes d'or ont montré que le phénomène d'échange des thiols existe aussi à la surfaces des colloïdes. Le transfert réversible des colloïdes d'une phase apolaire vers une phase polaire par le processus d'échange a montré qu'il est possible de changer la nature chimique de la surface des colloïdes.

L'échange des colloïdes polaires contre les clusters de cobalt 19 a permis de montrer par RMN que des thiols préadsorbés étaient libérés au cours de la réaction d'échange, notamment par l'apparition d'un signal résolu au milieu de l'épaulement des  $\text{CH}_3$  terminaux. Cependant aucune preuve directe de l'adsorption des clusters sur la surface des colloïdes n'existe.

## Bibliographie

- 1) Maoz, R.; Sagiv, J. *J.Coll.Interf.Sci.* 1984, 100, 465
- 2) Cohen, S.R.; Naaman, R.; Sagiv, J. *J.Chem.Phys.* 1986, 90, 3054
- 3) Allara, D.L.; Nuzzo, R.G. *Langmuir* 1985, 1, 45
- 4) Allara, D.L.; Nuzzo, R.G. *Langmuir* 1985, 1, 52
- 5) Ogawa, H.; Chihera, T.; Taya, K. *J.Am.Chem.Soc.* 1985, 107, 1365
- 6) Schlotter, N.E.; Porter, M.D.; Bright, T.B.; Allara, D.L. *Chemical Physics Letters* 1986, 132, 93
- 7) Chen, S.H.; Frank, C.F. *Langmuir* 1989, 5, 978
- 8) Linford, M.R.; Chidsey, C.E.D. *J.Am.Chem.Soc.* 1993, 115, 12631
- 9) Linford, M.R.; Chidsey, C.E.D.; Fenter, P.; Eisenberger, P.M. *J.Am.Chem.Soc.* 1995, 116,
- 10) Cao, G.; Hong, H.-G.; Mallouk, T.E. *Account.Chem.Res.* 1992, 25, 420
- 11) Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films, From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*; Academic Press: New York, 1991;
- 12) Sheen, C.W.; Shi, J.X.; Martensson, J.; Parikh, A.N.; Allara, D.L. *J.Am.Chem.Soc.* 1992, 114, 1514
- 13) Katari, J.E.B.; Colvin, V.L.; Alivisatos, A.P. *J.Phys.Chem.* 1994, 98, 4109
- 14) Somorjai, G.A. *Chemistry in Two Dimensions - Surfaces*; Cornell University Press: Ithaca, 1982;
- 15) King, D.E. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 1995,

- 16) Edinger, K.; Grunze, M.; Wöll, Ch. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 1811
- 17) Porter, M.D.; Bright, T.B.; Allara, D.L.; Chidsey, C.E.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559
- 18) Bain, C.D.; Biebuyck, H.A.; Whitesides, G.M. *Langmuir* **1989**, *5*, 723
- 19) Nuzzo, R.G.; Zegarski, B.R.; Dubois, L.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 733
- 20) Nuzzo, R.G.; Fusco, F.A.; Allara, D.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2358
- 21) Porter, M.D.; Bright, T.B.; Allara, D.L.; Chidsey, C.E.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559
- 22) Strong, L.; Whitesides, G.M. *Langmuir* **1988**, *4*, 546
- 23) Chidsey, C.E.D.; Loiacono, D.N. *Langmuir* **1990**, *6*, 709
- 24) Dubois, L.H.; Zegarski, B.R.; Nuzzo, R.G. *Chem. Phys.* **1993**, *98*, 678
- 25) Fenter, P.; Eberhardt, A.; Eisenberger, P. *Science* **1994**, *266*, 1216
- 26) Bain, C.D.; Troughton, E.B.; Tao, Y.T.; Evall, J.; Whitesides, G.M.; Nuzzo, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321
- 27) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D.J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801
- 28) Buck, M.; Eisert, F.; Fischer, J.; Grunze, M.; Träger, F. *Applied Physics* **1991**, *A53*, 552
- 29) Buck, M.; Eisert, F.; Grunze, M. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 399
- 30) Schönenberger, C.; Sondaghuethorst, J.A.M.; Jorritsma, J.; Fokkink, L.G.J. *Langmuir* **1994**, *10*, 611
- 31) Schlenoff, J.B.; Li, M.; Ly, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12528

## 5 Assemblage spontané de clusters de cobalt

Au cours du chapitre précédent, nous avons vu que, si l'introduction d'une chaîne alkyle terminée par la fonction thiolacétate sur un cluster permet l'adsorption de ces clusters sur une surface d'or, il semble en revanche qu'elle ne permette pas une organisation bien définie au sein de la couche.

Dans ce chapitre, nous avons voulu, à l'aide de la cristallographie, et sur la base d'études des mécanismes de cristallisation et de considérations stériques, comprendre comment l'introduction d'une chaîne alkyle sur le cluster de cobalt se répercute sur l'organisation de ces molécules. A partir de ces études nous allons voir comment, par un cheminement logique, nous avons abouti à la synthèse d'un cluster porteur de toute l'information nécessaire à son organisation spontanée en couche : un cluster de tricobalt porteur d'une *chaîne alkyle perfluorée*.

## 5.1 Structures cristallographiques

Les clusters de tricobalt  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C-R}$  substitués sur le carbone apical par des groupes peu volumineux ( $\text{R} = -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{H}, -\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ ) existent à température ambiante sous forme cristalline. Leurs structures ont souvent été reportées, par exemple pour  $\text{R} = -\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3^1, -\text{Cl}^2$ . En revanche, les clusters de tricobalt porteurs d'une longue chaîne alkyle sur le carbone apical ( $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ ;  $\text{R}' =$  chaîne alkyle en  $\text{C}_8$  ou plus) existent sous forme d'huiles qui se solidifient avec le temps. La structure cristallographique d'un assemblage tubulaire d'un mélange de clusters porteurs d'une chaîne courte  $\omega$ -hydroxylée  $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{4-5}\text{OH}]$  a été reportée<sup>3</sup>, mais aucune structure cristalline contenant un cluster de cobalt substitué par une longue chaîne ne l'a été à notre connaissance.

Pour mieux comprendre l'organisation moléculaire et plus particulièrement l'influence de la présence d'une chaîne aliphatique sur les interactions moléculaires, nous avons choisi d'étudier d'abord un composé modèle, le composé  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ , substitué sur le carbone apical par le groupe méthoxycarbonyle (Figure 1).

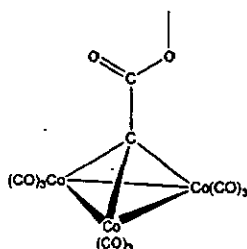


Figure 1 : composé modèle; la structure cristalline de ce composé permet de voir comment les clusters s'arrangent quand les interactions cluster-cluster dominent

Cette molécule permet de voir quel est l'arrangement adopté dans un cristal par des clusters de cobalt porteurs de la plus petite « chaîne » possible où les interactions « cluster-cluster » doivent rester dominantes.

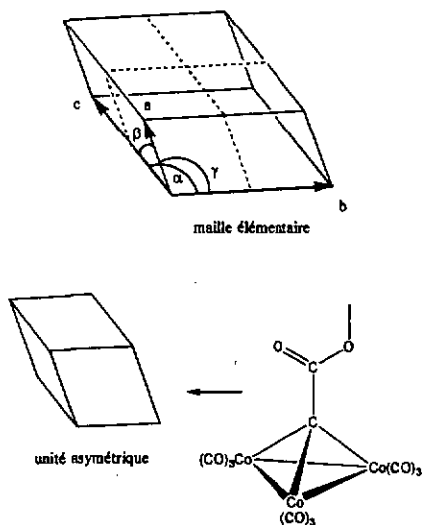


Figure 2 : représentation de la maille triclinique du composé modèle comportant 4 molécules.

Le composé modèle cristallise dans l'hexane. Une analyse par diffraction de rayons X ( $R_1=0.0514$ ) montre que ce composé cristallise dans le système triclinique P-1 ( $a=8.046\text{\AA}$   $b=14.850\text{\AA}$   $c=15.711\text{\AA}$   $\alpha=102.16^\circ$   $\beta=100.08^\circ$   $\gamma=105.26^\circ$  ). L'unité asymétrique comprend une seule molécule. En lui appliquant les opérations de symétrie du groupe d'espace, on obtient la maille élémentaire constituée de quatre unités asymétriques (Figure 2).

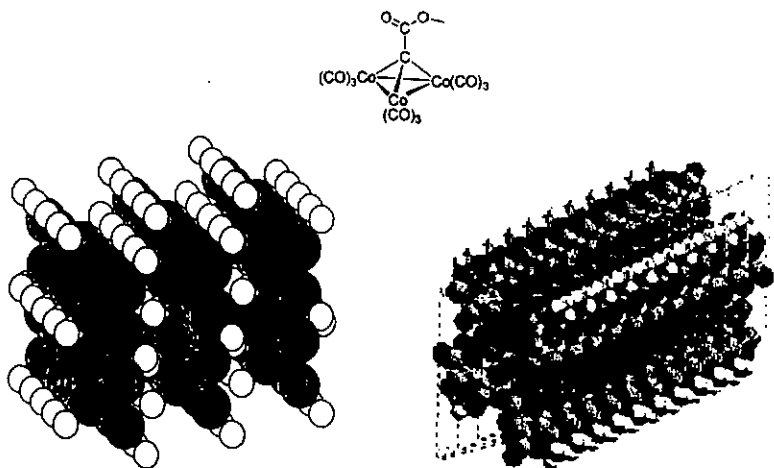


Figure 4 : structure cristallographique du composé modèle (à droite) et représentation schématique de l'assemblage des molécules (à gauche). On voit déjà sur le schéma de gauche, une ségrégation entre les « chaînes » (rond blanc) et les clusters (rond gris).

Sur la Figure 4 on voit l'existence d'une ségrégation entre les  $\text{CH}_3$  des groupements méthoxycarbonyles et les clusters proprement dit. On voit également que ces groupes méthoxycarbonyles sont interdigités. Ces résultats montrent que l'introduction d'une chaîne courte sur un cluster amène une tendance à l'organisation lamellaire.

Pour vérifier cette tendance nous avons, dans un deuxième temps, entrepris de

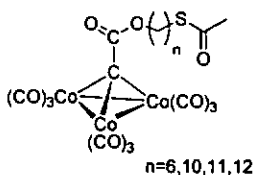


Figure 3 : composés 17-20. Ces composés existent sous forme d'une huile qui cristallise avec le temps.

multiples essais en vue d'obtenir des monocristaux de clusters de cobalt portant une longue chaîne alkyle terminée par une fonction thiolacétate (17-20 Figure 3). Ces composés existant à température ambiante sous la forme d'un liquide très visqueux qui cristallise avec le temps, il apparaissait d'emblée que la tâche ne serait pas facile. Comme la section du cluster est plus importante que celle de la chaîne, nous avons privilégié les cristallisations dans des solvants de nature semblable à celle des chaînes de sorte que le solvant puisse assister la cristallisation en jouant le rôle d'intercalant, c'est-à-dire en comblant les interstices entre les chaînes. Des cristallisations ont été entreprises dans des alcanes linéaires pairs et impairs (nous avons vu au chapitre précédent l'influence de la longueur paire ou impaire des chaînes sur l'orientation des clusters) purs ou mélangés (pentane, hexane, heptane, décane, undécane, dodécane, hexadécane).

Les seuls cristaux potentiellement utilisables ont été obtenus avec le composé 20 dans l'heptane à  $-20^{\circ}\text{C}$ . Après plusieurs semaines, des cristaux se sont développés sous forme de minces feuillets rhomboédriques translucides. Malgré leurs dimensions parfois respectables, leurs épaisseurs restaient infimes. Tous les essais de diffractions se sont avérés infructueux.

La croissance anisotrope des cristaux est le reflet des *vitesse relatives* à laquelle croissent les différentes faces. Les faces les plus petites sont celles sur lesquelles l'adsorption de nouvelles molécules est plus probable. Par conséquent, ces faces croissent plus vite.

L'anisométrie prononcée des cristaux de 20 révèle une disproportion dans la cinétique relative de croissance des faces (deux paires de faces croissant considérablement plus vite que la troisième), associée à deux types de croissances.

La forme des cristaux de 20 rappelle celle des cristaux obtenus pour des molécules allongées comme les *n*-alcanes (Figure 5). Comme la molécule 20 est également allongée, on peut émettre l'hypothèse d'une architecture lamellaire au sein de laquelle les molécules sont assemblées en couches comme dans les cristaux des *n*-alcanes<sup>4,5</sup>. Chez ces derniers, l'anisotropie de la cristallisation est due au fait que les interactions intra-lamellaires entre une chaîne et ses voisines, impliquant toutes les unités  $\text{CH}_2$ , sont bien plus grandes que les interactions inter-lamellaires, qui ne font intervenir que les  $\text{CH}_3$  terminaux (Figure 7). L'extension du cristal est donc énergétiquement

favorisée dans le plan des couches ; autrement dit, lorsqu'une molécule de n-alcane en solution approche un cristal de ce même n-alcane, son adsorption est favorisée sur les faces (010) et (011) par rapport à la face (001).

Limiter l'anisotropie de la cristallisation revient à diminuer la probabilité d'adsorption d'une molécule sur les faces à croissance rapide (010) et (011). Pour ce faire, on peut introduire dans la solution de cristallisation une tierce molécule dont l'affinité pour les faces (010) et (011) est suffisante de sorte qu'elle en perturbe la croissance. Le xylène, par exemple, permet, par ce mécanisme compétitif, de diminuer l'anisométrie de la croissance des cristaux d'alcane<sup>5</sup>. Par analogie, nous avons tenté

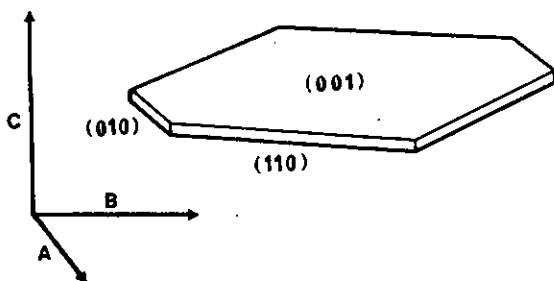
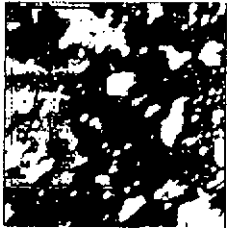


Figure 5 : dans les cristaux de n-alcane, l'axe longitudinal des chaînes se trouve perpendiculaire à la face (001)<sup>4,5</sup>.

d'appliquer cette méthode en ajoutant du toluène aux solutions de cristallisation pour atténuer l'anisotropie de la croissance de nos cristaux. Nous avons observé une modification de l'anisotropie de croissance, mais sans obtenir pour autant des cristaux appropriés à la cristallographie.

Comme les faces (001) des cristaux que nous obtenons atteignent parfois quelques  $\text{mm}^2$ , nous avons essayé d'obtenir des informations structurales grâce à la microscopie de force atomique. Nous avons travaillé dans des conditions très délicates puisque ces cristaux, avec un point de fusion de l'ordre de  $35^\circ\text{C}$ , ne résistent pas à la chaleur radiative dégagée par le levier réfléchissant le laser. A l'issue de multiples tentatives à basse température, une image de la surface a été obtenue (Figure 6). Elle révèle la présence de domaines en terrasses d'une épaisseur de  $22 \text{ \AA}$ , mais sans atteindre la résolution

moléculaire escomptée. Cette épaisseur correspond environ à la longueur des molécules en conformation *all-trans*, ce qui fournit un indice supplémentaire en faveur d'un agencement lamellaire.



Box area	3.982 $\mu\text{m}^2$
Center line av	9.155 nm
Bearing area	155561 nm <sup>2</sup>
Bearing area x	3.906
Bearing depth	6.217 nm
Bearing volume	305724 nm <sup>3</sup>
Hist area	24993 nm <sup>2</sup>
Hist x	0.628
Hist rel depth	-2.194 nm

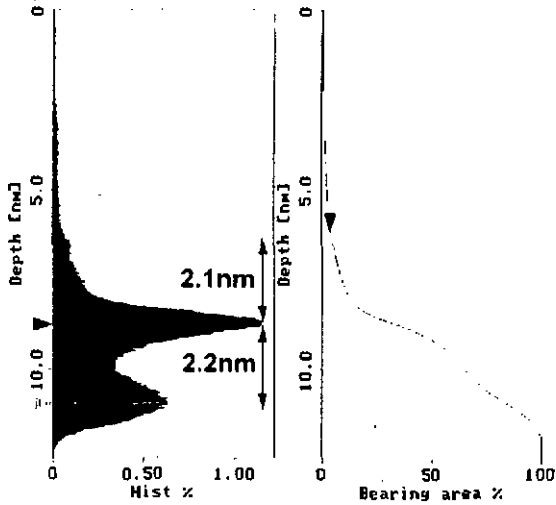


Figure 6 : analyse de la surface d'un cristal de 20 par AFM. On distingue sur l'histogramme trois niveaux de terrasses distants de 2.1-2.2 nm. Cette distance correspond environ à la longueur de la molécule en conformation étendue.

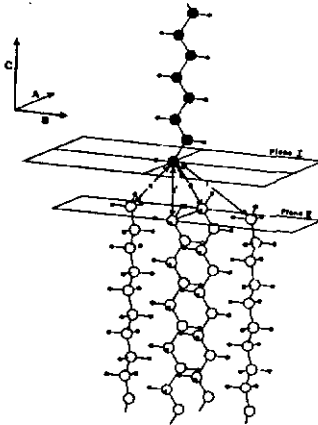


Figure 7 : arrangement des molécules de n-alcane dans l'état solide<sup>1,2</sup>.



Nous avons synthétisé le composé **25** comprenant un cluster de tricobalt substitué par une chaîne aliphatique dont neuf des dix carbones sont fluorés.

L'analyse cristallographique est délicate car les chaînes perfluorées sont désorganisées au sein du cristal, même à basse températures ( $-50^{\circ}\text{C}$ ) (cf. §5.4). Pour permettre le raffinement de la structure, des contraintes ont dû être fixées pour les angles et les distances des fragments perfluorés (cf. Chapitre 7.1.5). Ces restrictions ont permis d'aboutir à une structure raisonnable des fragments  $(-\text{CCo}_3(\text{CO})_9)$ . Même si la solution des fragments  $(-\text{CCo}_3(\text{CO})_9)$  est correcte, le facteur résiduel est médiocre ( $R1 \approx 20\%$ ) et dû à la désorganisation des chaînes perfluorées. Le composé **25** cristallise dans le système triclinique P-1 (Figure 8). La maille ( $a=16.015\text{\AA}$ ,  $b=23.447\text{\AA}$ ,  $c=29.039\text{\AA}$   $\alpha=114.14^{\circ}$ ,  $\beta=90.84^{\circ}$ ,  $\gamma=108.48^{\circ}$ ) comprend deux fois l'unité asymétrique formée de 6 isomères de cristallisation, soit 12 molécules de **25** au total. Les deux unités asymétriques sont reliées entre elles par un centre de symétrie.

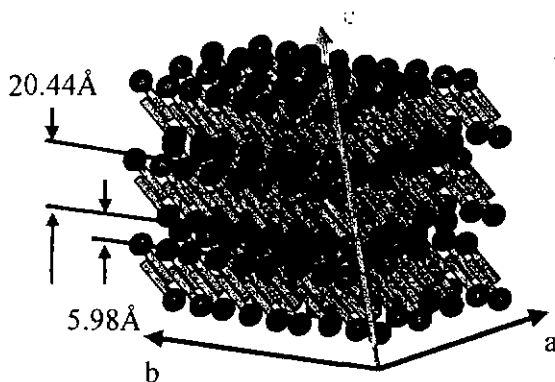


Figure 9 : représentation schématique du cristal de **25**. La distance interplanaire est de  $26.42\text{\AA}$ . La direction de l'inclinaison des queues ne varie pas d'une couche, à l'autre, en vertu de la propriété centrosymétrique du groupe d'espace P-1

L'arrangement des molécules dans le cristal est lamellaire avec une périodicité de  $26.42\text{\AA}$  (Figure 9). A l'intérieur de ce cristal, l'alternance des parties organométalliques et des substituants fluorés est une micro-séparation de phases. Chaque feuillet est

constitué d'une bicouche centrosymétrique au sein de laquelle les chaînes perfluorées sont interdigitées avec un angle moyen de  $15.47^\circ$  ( $74.53^\circ$  par rapport aux plans des couches ; cf. annexe). Les résidus perfluorés de 25 adoptent une conformation intramoléculaire hélicoïdale comportant autant d'hélices gauches que droites puisque le groupe d'espace P-1 est centrosymétrique. Ce type d'arrangement interdigité confirme les hypothèses formulées sur la base des observations de l'anisométrie des cristaux et les observations AFM ; de plus, il appuie le postulat élaboré par Masoni pour les films de Langmuir-Blodgett des clusters de cobalt portant une chaîne cholestérique selon lequel ses composés adoptent à l'interface air-eau une structure tête-bêche<sup>6</sup>. On notera encore que les squelettes triangulaires  $Co_3$  ne sont pas arrangés de façon coplanaire, mais sont inclinés et s'emboîtent en limitant l'espace occupé.

Cette structure confirme ce qui a été observé pour le composé modèle, à savoir que l'introduction d'une chaîne induit une organisation lamellaire dans le cristal.

## 5.2 Considérations géométriques

A priori, l'arrangement en couche est assez surprenant du point de vue des considérations moléculaires simples qui reposent sur le rapport entre la section de la tête et le volume occupé par les chaînes. Dans cette approche, les molécules amphiphiles sont assimilées à des objets de formes coniques en cornet de glace ou en bouchon de champagne plus ou moins accentuées dont la forme conditionne l'assemblage moléculaire (Figure 10).

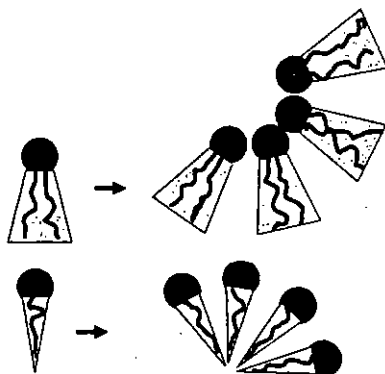


Figure 10 : le type d'arrangement adopté par une molécule amphiphile selon ses caractéristiques géométriques.

Quantitativement, l'encombrement stérique est exprimé par le facteur de forme, déterminé par le rapport de la section de la tête par la section transversale moyenne de la chaîne.

Pour 25, la section de la tête vaut  $59.36 \text{ \AA}^2$ , telle que calculée via les paramètres de la face du plan des feuillettes ; elle est en accord avec celle de  $59.92 \text{ \AA}^2$  calculée à partir des faces ab ou ac du cristal du composé modèle (cf. annexe).

Quant à la section de la chaîne hydrophobe perfluorée, nous l'avons estimée à  $28.1 \text{ \AA}^2$  sur la base d'analyses cristallographiques<sup>7</sup>. Le facteur de forme associé au cluster 25 portant la chaîne perfluorée est ainsi de 2.11.

L'agrégation de molécules caractérisées par un facteur de forme supérieur à 2 devrait générer des micelles cylindriques inverses<sup>8,9</sup> (bien que, pour 25, la notion de micelle *inverse* soit ambiguë). Dans le cas présent, l'interdigitation des parties perfluorocarbonées ramène le facteur de forme aux environs de 1 et engendre un assemblage lamellaire de type antiparallèle (Figure 11).

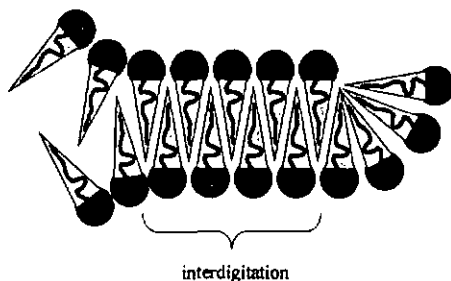


Figure 11: l'interdigitation des queues ramène le facteur de forme aux environs de 1.

### 5.3 Caractère amphiphile

Bien que la molécule 25 ne soit pas directement apparentée aux tensioactifs communs composés d'une partie polaire et d'une partie apolaire adjacente (Figure 12), la séparation de phase observée localement dans le cristal amène à considérer ce composé comme amphiphile.

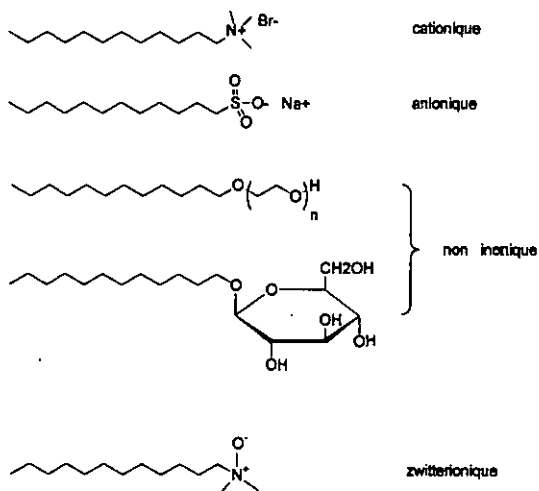


Figure 12 : exemples de tensioactifs (ou surfactants) typiques.

Les paramètres énergétiques et structuraux détaillés nécessaires pour qu'une molécule adopte un comportement de surfactant ne restent encore que partiellement élucidés, même si des lignes générales sont clairement établies. La caractéristique principale d'un surfactant est une architecture moléculaire binaire construite à partir de deux fragments mutuellement non miscibles. C'est-à-dire deux fragments qui, s'ils n'étaient pas reliés entre eux de façon covalente, se sépareraient en deux phases macroscopiques. Parmi les exemples courant, on trouve les savons, qui constituent un cas limite extrême puisque formé d'une tête ionique associée à une longue queue apolaire. En fait, la nature de la disparité de l'énergie de cohésion nécessaire entre les deux parties

pour que l'ensemble se comporte comme un surfactant n'est pas encore bien éclaircie, de sorte qu'il n'est pas toujours possible de prédire a priori si une molécule est ou n'est pas un surfactant.

Afin de mieux cerner la nature de cette disparité dans le cas de la molécule 25, on peut dresser l'inventaire des interactions présentes dans chacune des deux parties.

Dans les solides organométalliques en général, les forces intermoléculaires en jeu sont surtout non-directionnelles, de type van der Waals ou coulombique. Mais on trouve aussi des forces directionnelles exemplifiées par les liaisons hydrogènes entre les oxygènes des ligands carbonyles et des hydrogènes portés par des carbones<sup>10</sup>. Dans notre cas, la présence d'un seul groupe méthylène par molécule permet de négliger le rôle de ce dernier type d'interactions.

Les forces de cohésions, existant plus particulièrement entre ces molécules au sein des cristaux de chlorométhylidyne tricobalt (1) non substitués, sont faibles, et ces composés subliment facilement.

La solubilité des clusters de tricobalt  $(CO)_9Co_3CR$  ( $R = Cl, Br, I$  ou  $H$ ) est grande dans une majorité des solvants organiques ; mais elle diminue lorsque la polarité du solvant augmente pour devenir très faible dans le méthanol et nulle dans l'eau. Mais nous avons observé qu'elle est également limitée dans un milieu très apolaire comme les perfluorocarbures. Dans un mélange biphasique n-hexane/ perfluoro n-hexane, par exemple, le tricobalt (1) se répartit exclusivement dans l'hexane.

La substitution du cluster par une chaîne perfluorocarbonée confère un caractère amphiphile à la molécule, contrairement à la substitution par des chaînes alkyles. Puisque les clusters sont très solubles dans les n-alcane mais très peu soluble dans les perfluorocarbures.

Les interactions non covalentes des chaînes perfluorées ont fait l'objet d'une étude dans laquelle les auteurs comparent le comportement d'homologues hydrogénés et perfluorés des acides gras et montrent que ces derniers cristallisent plus facilement à la surface de l'eau<sup>7</sup>. Il ressort que les énergies de réseaux cristallins bi-dimensionnels, calculées sur la base des interactions électrostatiques et des paramètres de van der Waals pour des chaînes de 20 carbones, mettent en évidence que, bien que l'effet de la charge plus élevée portée par les fluors induise une légère diminution des attractions

électrostatiques, celle-ci est surcompensée par l'accroissement des interactions de van der Waals (Tableau 1). Le bilan conduit à une stabilisation supérieure à 3 kcal/mol par groupe CF<sub>2</sub> (6.0 kcal/mol soit 1.0 kcal/mol par chaîne voisine) par rapport aux CH<sub>2</sub> (2.1

	Charge	Energie d'interaction électrostatique	Energie d'interaction de van der Waals	Energie totale
CF <sub>2</sub>	-0.14e (sur F)	-0.30kcal/mol	-114.3kcal/mol	-114.6.kcal/mol
CH <sub>2</sub>	+0.06e (sur H)	-1.20kcal/mol	-38.4kcal/mol	-39.6kcal/mol

Tableau 1 : comparaison des énergies d'interactions calculées pour une chaîne et une de ses 6 voisines directes, dans un cristal d'eicosane (C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>) et son homologue perfluoré, d'après la ref.<sup>7</sup>.

kcal/mol).

Cette comparaison met en évidence qu'une chaîne perfluorée qui cristallise libre autant d'énergie qu'une chaîne alkyle 2.8 fois plus longue. Avec ses 9 carbones perfluorés, la chaîne portée par le cluster 25 équivaut à une chaîne alkyle en C<sub>25</sub>. Ceci constitue une autre singularité des fluorocarbures par rapport aux hydrocarbures.

Les forces dominant la ségrégation des phases liée à la faible interaction entre les parties fluorées et le cluster d'une part, et la cristallisation d'autre part, sont sans doute les forces de van der Waals intervenant entre les chaînes. Le composé 25 se comporte comme un amphiphile primitif au même titre que les hydrocarbures semi-fluorés<sup>11</sup>, c'est-à-dire présentant un caractère de surfactant malgré l'absence de dipôle permanent. Il est remarquable, dans notre cas, que le cluster lui-même joue un rôle actif dans l'organisation supramoléculaire de par sa propriété « fluorophobe » intrinsèque. Alors que, pour permettre son organisation à l'interface eau-air, Masoni<sup>6</sup> lui a ajouté à la fois le caractère hydrophobe et le caractère hydrophile par substitution.

Si l'on considère une paire de molécules antiparallèles comme unité de construction, on peut comparer cette entité aux bola-amphiphiles composés d'une chaîne alkyle linéaire terminée aux deux bouts par une fonction polaire, formant spontanément des assemblages lamellaires tridimensionnels à l'interface air-eau<sup>12</sup>.

## 5.4 Désordre

Les résultats de l'analyse cristallographique réalisée à  $-50^{\circ}\text{C}$  sont entachés d'une erreur résiduelle de 20%. Cette valeur, considérablement élevée, montre qu'un grand désordre régnait au sein du cristal. En consultant la base de données cristallographiques de Cambridge, nous n'avons trouvé, pour comparer nos résultats, que sept structures contenant une chaîne perfluorée de plus de 5 carbones<sup>13-18</sup>. Les publications relatives à ces structures font, sans exception, mention des nombreuses difficultés liées à la fragilité des cristaux, à leur anisométrie prononcée et surtout au désordre conformationnel<sup>17,19,20</sup> qui rendent les mesures difficiles. Ces obstacles expliquent le peu de structures disponibles.

Pour mieux saisir l'origine de ce désordre, il nous paraît nécessaire d'entrer plus en détail dans la compréhension des propriétés singulières des chaînes perfluorées.

Du point de vue structural, la substitution des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor plus volumineux (respectivement 1.20 et 1.47Å de rayon) s'accompagne d'un accroissement de la gêne stérique. La molécule réagit à cette contrainte d'une part par une ouverture de l'angle C-C-C du squelette carboné qui passe de  $109.4^{\circ}$  à environ  $117^{\circ}$ , et en positionnant les groupes  $\text{CF}_2$  en conformation gauche d'autre part. Cette conformation bloque considérablement la rotation autour des liaisons C-C. Par conséquent, la chaîne adopte une conformation hélicoïdale caractérisée par un décalage de l'angle dièdre C-C-C-C de  $12^{\circ}$  à  $15^{\circ}$  par  $\text{CF}_2$ . On compte alors entre 30 et respectivement 24 fragments  $\text{CF}_2$  par tour d'hélice. Ce réarrangement représente un gain proche de  $1 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ liaison}^{-1}$  par rapport à la configuration *all-trans*<sup>21,22</sup>.

La conformation hélicoïdale est un caractère général des fragments perfluorés, que l'on rencontre dans les solides, les monocouches, ou à l'état gazeux. Cette conformation favorable confère à la molécule perfluorée une enveloppe globalement cylindrique. Ces hélices rappellent la structure de certaines molécules chirales comme l'ADN ou certaines protéines, à ceci près qu'aucun centre de chiralité configurationnellement stable ne conditionne leur hélicité. Ces molécules existent dans

leur forme atropoisomérique<sup>a</sup> droite ou gauche. Les mouvements du squelette sont bien plus limités que dans le cas des n-alcanes et la chaîne possède, par conséquent, une rigidité intrinsèque à l'échelon intramoléculaire.

Lorsqu'un système passe de l'état cristallin à l'état liquide, les études menées sur les dérivés de fluorocarbures linéaires montrent que la mobilité moléculaire subsiste même bien en dessous du point de fusion<sup>23</sup>. L'état solide présente des mésophases<sup>b</sup> dans lesquelles les centres de gravité moléculaires sont fixés aux sites d'un réseau cristallin, tandis que les molécules pivotent librement autour des ces sites avec une amplitude et une vitesse angulaire égale ou supérieure à celle de la phase liquide<sup>23,24</sup>. On est alors en présence de cristaux plastiques ou de cristaux *condis* (*conformationally disordered*) si la liberté des molécules est strictement d'ordre conformationnel (Figure 13). Dans le cas du perfluoro n-eicosane (C<sub>20</sub>F<sub>42</sub>), par exemple, on observe des transitions de phases jusqu'à 146K, soit de l'ordre du tiers de la température absolue de fusion, 437K<sup>7</sup>. Cette mobilité peut être attribuée principalement à deux causes<sup>21,24-26</sup>:

- la rotation des chaînes autour de leur axe longitudinal facilitée par le caractère cylindrique de l'enveloppe moléculaire.
- une oscillation de torsion autour de cet axe.

En résumé, les chaînes perfluorocarbonées, dans l'état solide, présentent une rigidité intramoléculaire opposée à une mobilité moléculaire, limitée toutefois à des mouvements autour de leur axe longitudinal.

---

<sup>a</sup> Isomérisation optique résultant de l'empêchement stérique de rotation autour d'une liaison simple.

<sup>b</sup> Par mésophase, nous entendons ici un état intermédiaire entre le cristal et l'état isotrope.

Il paraît surprenant, au vu de ce désordre immanquablement présent dans les fragments perfluorés à température ambiante, que les quelques structures cristallographiques disponibles contenant ces entités n'aient pas été réalisées à basse température et surtout qu'elles ne soient pas entachées d'une plus grande incertitude.

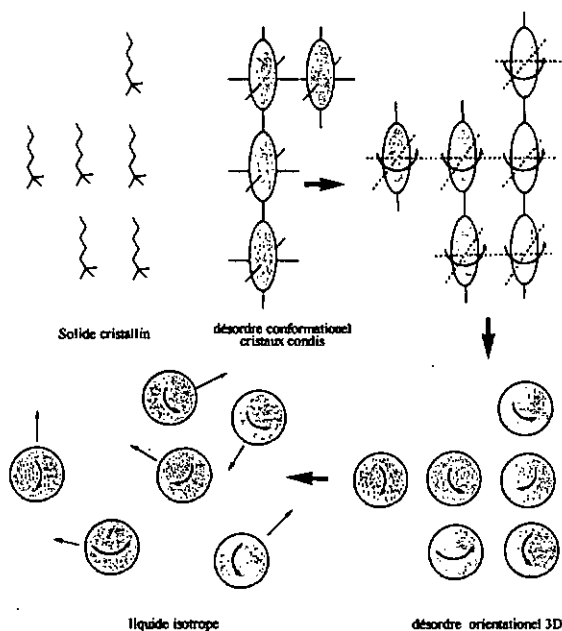
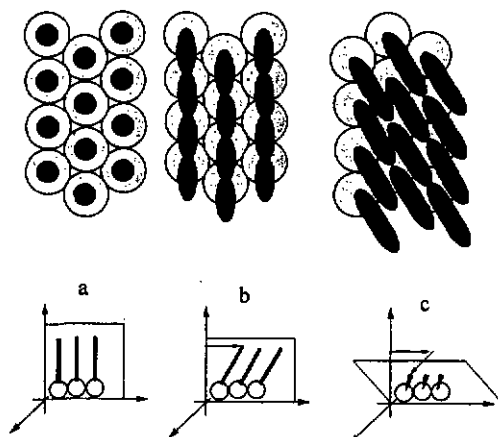


Figure 13 : lors de la fusion d'un cristal, plusieurs libertés de mouvement sont acquises par les molécules. Le schéma ci-dessus décompose le processus d'isotropisation.

## 5.5 Empilement

La rigidité moléculaire intrinsèque doublée de la mobilité moléculaire est une propriété utilisable dans l'organisation supramoléculaire de molécules de forme coniques.

De manière générale; dans le processus d'organisation supramoléculaire, les molécules tendent à maximiser leurs interactions intermoléculaires. Pour les molécules dont le facteur de forme excède 1 (cornet de glace), l'assemblage moléculaire peut donner naissance à des micelles inverses ou à un arrangement lamellaire. Dans ce dernier cas, si l'interdigitation des chaînes dans la direction normale au plan des feuillet ne suffit pas à compenser la taille des têtes, les chaînes peuvent alors s'incliner jusqu'à ce que leurs sections transversales égalent celles des têtes (Figure 14). Lors de ce processus, la forme globalement cylindrique des chaînes perfluorées permet à l'assemblage de pouvoir



**Figure 14 :** vues schématiques d'un rang de molécules et projection dans le plan de la couche de la section des têtes (en gris) et des queues (en noir). a) Les queues sont verticales, b) Les queues sont inclinées dans un plan perpendiculaire au plan de la couche, de sorte que le grand axe de la section de la queue soit égal au diamètre de la tête. c) La section des queues égale celle des têtes ; les queues du rang de molécules n'appartiennent plus à un plan perpendiculaire au plan des couches.

adopter indifféremment n'importe quelle inclinaison. Ceci n'est pas le cas des alcanes dont la conformation *all-trans*, comme l'illustrent les calculs effectués pour des alcanethiols : les inclinaisons correspondant aux interactions optimales entre les chaînes alkyles ont été calculées en fonction de l'espacement des chaînes et l'on voit clairement que l'on aboutit à des valeurs discrètes correspondant aux meilleurs emboîtages des groupes méthylènes entre les chaînes<sup>27</sup>. L'agencement hélicoïdal des perfluorocarbures permet une qualité d'emboîtement indifférente à l'inclinaison des chaînes. La présence d'une chaîne perfluorée dans une molécule possédant un facteur de forme supérieur à 1 ajoute une adaptabilité structurale permettant, de par l'inclinaison des chaînes, d'adapter de façon continue (dans une certaine mesure), la section transversale des chaînes pour compenser un conflit de diamètres entre la tête et la chaîne.

## 5.6 Influence de la température sur l'arrangement moléculaire du composé 25

L'évolution de la structure supramoléculaire des molécules 25 en fonction de la température a été caractérisée au travers d'une série de mesures effectuée par deux techniques en parallèle :

- la calorimétrie à balayage différentiel (DSC)
- la microscopie à lumière polarisée

### 5.6.1 Résultats

1) Refroidissement de la température ambiante à  $-150^{\circ}\text{C}$ . ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .)

Dans cette séquence, les cristaux obtenus à température ambiante (semblables à ceux utilisés pour la diffraction de rayons X) sont refroidi pour mettre en évidence la présence de transitions dans l'état solide.

Le thermogramme montre une transition exothermique à  $T_{\text{onset}} = -48.0^{\circ}\text{C}$  (a, Tableau 2 et Figure 15). Il s'agit d'une transition entre deux états solides différents (transition solide-solide).

Les observations au microscope ne montrent aucun changement.

2) Chauffage de  $-150^{\circ}\text{C}$  à  $60^{\circ}\text{C}$

Le thermogramme montre une transition endothermique à  $T_{\text{onset}} = -29.5^{\circ}\text{C}$  (b, Tableau 2) dans l'état solide et le pic de fusion à  $T_{\text{onset}} = 42.0^{\circ}\text{C}$  (c, Tableau 2 et Figure 15)

Les observations au microscope ne montrent rien d'autre que la fusion.

3) Refroidissement de  $60^{\circ}\text{C}$  à  $-150^{\circ}\text{C}$

Le thermogramme montre une transition vitreuse à  $T_{\text{onset}} = -43.0^{\circ}\text{C}$  (d, Tableau 2 et Figure 15)

Les observations au microscope montrent l'apparition de sphérulites au dessous de  $-5^{\circ}\text{C}$ . Leur croissance radiale se poursuit jusqu'à la température de transition vitreuse

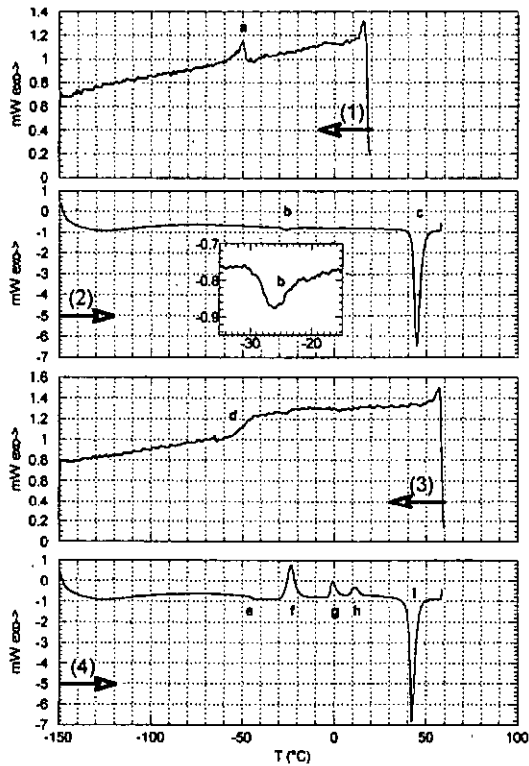


Figure 15 : thermogrammes obtenus pour l'analyse de 25 . (1) et (3)refroidissements , (2) et (4) chauffages. Voir le texte pour l'analyse des résultats.

(-50°C), au-dessous de laquelle leur croissance radiale est interrompue. L'image reste identique jusqu'à -150°C, montrant les sphérulites au milieu de domaines interstitiels figés.

#### 4) Chauffage de -150°C à 60°C

Le thermogramme montre une transition vitreuse à  $T_{\text{onset}} = -48.5^\circ\text{C}$  (e, Tableau 2 et Figure 15), suivie de trois transitions exothermiques à  $T_{\text{onset}} = -28^\circ\text{C}$  (f, Tableau 2 et

Figure 15),  $T_{\text{onset}} = -3.5^{\circ}\text{C}$  (g, Tableau 2 et Figure 15),  $T_{\text{onset}} = 8.0^{\circ}\text{C}$  (h, Tableau 2 et Figure 15), et la transition endothermique de fusion à  $T_{\text{onset}} = -40.0^{\circ}\text{C}$  (i, Tableau 2 et Figure 15)

L'observation au microscope ne montre aucun changement au voisinage de la transition vitreuse. Au delà du pic f on discerne vers  $-17^{\circ}\text{C}$  la formation d'une texture très fine dans les domaines interstitiels (Figure 16). Aucun changement n'est discernable au voisinage des pics g et h. Les sphérulites subsistent jusqu'à  $1^{\circ}\text{C}$  au dessous de la température de fusion (Figure 17).

		Onset ( $^{\circ}\text{C}$ )	Peak ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J g}^{-1}$ )	$\Delta S$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	Point milieu ( $^{\circ}\text{C}$ )	Point d'inflexion ( $^{\circ}\text{C}$ )	Point final ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta C_p$ ( $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
Refroidissement (1)	a	-48.0	-50.5	-1.5	-5.6				
Chauffage (2)	b	-29.5	-26.0	1.0	4.0				
	c	42.0	45.0	28.0	86.0				
Refroidissement (3)	d	-43.0				-49.5	-49.5	-55.5	-0.20
Chauffage (4)	e	-48.5				-45.0	-45.0	-42.0	0.20
	f	-28.0	-23.0	-10.5	-41.5				
	g	-3.5	-1.0	-3.0	-11.0				
	h	8.0	12.0	-2.0	-7.0				
	i	40.0	42.5	27.0	82.5				

**Tableau 2 :** récapitulatif des valeurs obtenues pour l'analyse DSC de 25. Le gradient de température utilisé est de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

### 5) Refroidissement de $60^{\circ}\text{C}$ à $-30^{\circ}\text{C}$ avec palier de 15 min. à $-30^{\circ}\text{C}$

Le thermogramme montre une transition qui s'effectue durant le palier isotherme à  $-30^{\circ}\text{C}$  dans l'intervalle  $t = 0$  et  $t = 10$  min. (Figure 18).

L'observation au microscope montre qu'au terme de ce palier, il n'existe plus de domaines interstitiels ; toute la préparation est sous la forme de sphérulites (Figure 19).

6) Chauffage de  $-30^{\circ}\text{C}$  à  $60^{\circ}\text{C}$

Le thermogramme montre deux transitions exothermiques à  $T_{\text{onset}}=-6.5^{\circ}\text{C}$  (k, Figure 18) et  $T_{\text{onset}}=-3.0^{\circ}\text{C}$  (l, Figure 18) et la transition endothermique de fusion à

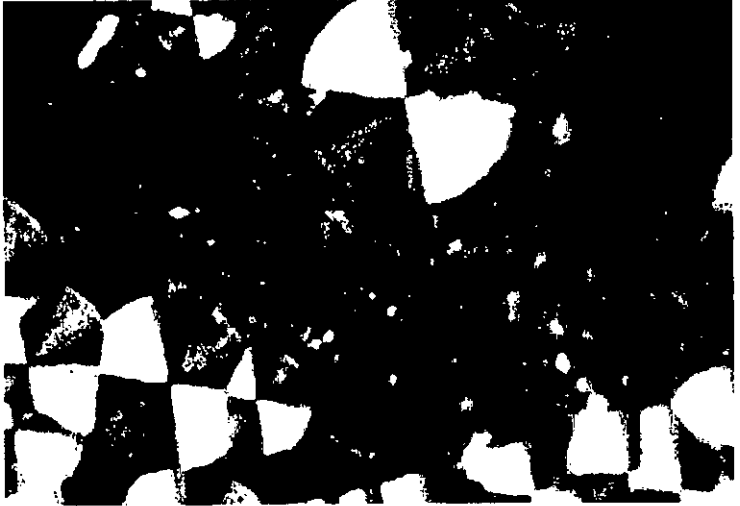


Figure 16 : structures apparaissant dans les domaines interstitiels vers  $-17^{\circ}\text{C}$  au chauffage (3).

$T_{\text{onset}}=-39.5^{\circ}\text{C}$ .

L'observation au microscope ne montre aucun changement au voisinages des pics k et l, et la structure en sphérolite persiste jusqu'à  $1^{\circ}\text{C}$  au dessous de la température de fusion.

7) Refroidissement de  $60^{\circ}\text{C}$  à température ambiante.

L'échantillon est conservé hors de l'appareil une semaine à température ambiante.

8) Refroidissement de la température ambiante à  $-150^{\circ}\text{C}$

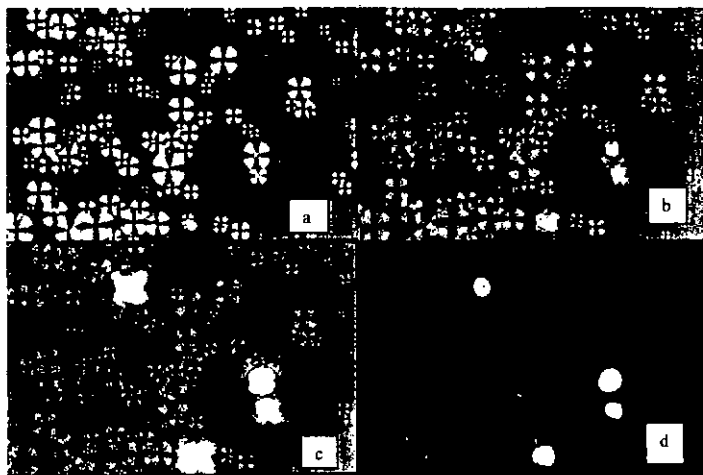


Figure 17 : les sphérulites qui se sont formées au refroidissement persistent lorsque la température s'élève, jusqu'au seuil de la température de fusion. a)  $-50^{\circ}\text{C}$ , b)  $22.5^{\circ}\text{C}$ , c)  $39^{\circ}\text{C}$ , d)  $42^{\circ}\text{C}$ .

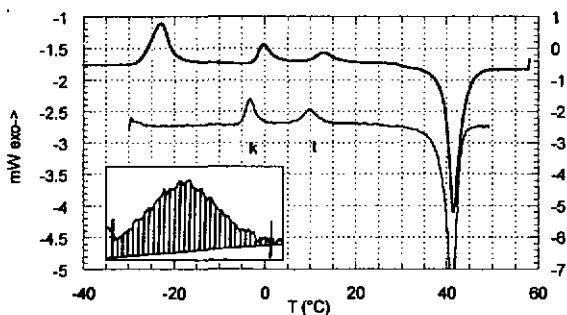


Figure 18 : comparaison des thermogrammes : chauffage à partir de l'état vitreux  $-50^{\circ}\text{C}$  (courbe du haut) et chauffage à partir du palier à  $-30^{\circ}\text{C}$  (courbe du bas). On voit que le pic à  $-28^{\circ}\text{C}$  a disparu mais que les pics k et l subsistent. En encart, on voit le pic ( $\Delta H=10.5 \text{ Jg}^{-1}$ ) obtenu au refroidissement lors du palier à  $-30^{\circ}\text{C}$  (c.f point (5) §5.6.1).

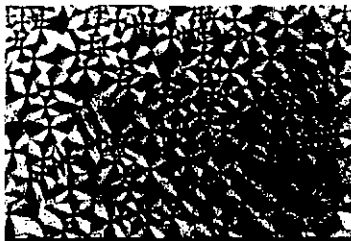


Figure 19 : image en lumière polarisée du composé 25 après le palier à  $-30^{\circ}\text{C}$ .

Le thermogramme (non représenté ici) est identique à celui obtenu au point (1) avec une transition exothermique à  $T_{\text{onset}} = -46.5^{\circ}\text{C}$

#### 9) Chauffage de $-150^{\circ}\text{C}$ à $60^{\circ}\text{C}$

Le thermogramme (non représenté ici) est identique à celui obtenu au point (2)

Avec une transition endothermique à  $T_{\text{onset}} = -28^{\circ}\text{C}$  et le pic de la fusion à  $T_{\text{onset}} = 40.0^{\circ}\text{C}$

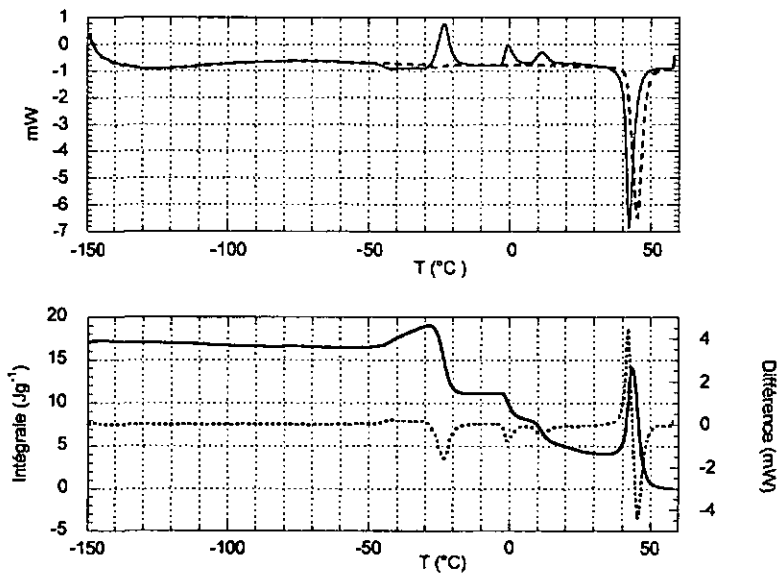
### 5.6.2 Discussion

Pour beaucoup de corps purs, le passage de l'état solide à l'état liquide consiste en un accroissement abrupte et ponctuel de l'entropie ; les molécules qui sont immobiles et fixées sur les points d'un réseau cristallin gagnent subitement toutes les libertés de mouvement intra- et intermoléculaire. Les n-alcane perfluorés de faible masse moléculaire ne suivent pas cette règle et présentent tous au moins deux polymorphes cristallins<sup>23</sup>. Tandis que la forme existant à basse température est de type cristalline, les formes existant à plus haute température sont mésomorphes, c'est-à-dire des états intermédiaires entre l'état cristallin et l'état liquide isotrope. La liberté totale de mouvement des molécules s'acquiert en étapes distinctes. En d'autres termes, les diverses composantes de l'accroissement de l'entropie (entropie de conformation, entropie de position) ne coalescent pas en une seule transition de fusion mais s'expriment individuellement donnant lieu à une succession de transitions de phases discrètes.

Les cristaux de **25** n'échappent pas à la règle : l'analyse thermique dynamique (DSC) révèle une transition solide-solide aux environs de  $-50^{\circ}\text{C}$  (a) au refroidissement (1) et à  $-25^{\circ}\text{C}$  (b) au chauffage (2) (Tableau 2 et Figure 20). Ces transitions sont vraisemblablement dues aux chaînes perfluorées. Elles montrent que les molécules dans le cristal de **25** à température ambiante possèdent un certain degré de liberté. Les variations d'entropie relatives à ces transitions sont plutôt faibles lorsqu'on les compare aux transitions solide-solide tabulées pour les perfluoroalcanes (Tableau 3 et Figure 21). Un faible accroissement d'entropie lors de la transition de phase solide-solide est généralement attribuée à l'apparition de désordre conformationnel comme on l'observe pour les longues chaînes<sup>23</sup>. La nature de ce désordre est associée à la rotation des chaînes autour de leur axe principal<sup>7,21,24,28</sup>. La mésophase résultante serait de type cristal *condis* jusqu'à la température d'isotropisation.

La variation d'entropie associée à l'isotropisation (pic c, Tableau 2) est située par rapport aux valeurs tabulées pour les perfluoroalcanes entre celle de  $\text{C}_{12}\text{F}_{26}$  et celle de  $\text{C}_{20}\text{F}_{42}$  (Tableau 3 et Figure 21).

Une fois l'isotropisation atteinte, le comportement au refroidissement se modifie, le thermogramme montre la transition vitreuse d en lieu et place de la transition de 1er ordre attendue (3). On aboutit à un système *condis*-vitreux ou plastic vitreux. La différence d'énergie de l'ordre de  $17 \text{ Jg}^{-1}$  ( $16.5 \text{ KJmol}^{-1}$ ) entre le cristal *condis* et l'état vitreux peut être estimée en intégrant la différence entre les deux thermogrammes (Figure 20). Cette valeur considérable correspond à plus de la moitié de l'enthalpie de fusion de  $28 \text{ Jg}^{-1}$  ( $27.1 \text{ KJmol}^{-1}$ ). Au chauffage (4), lorsque la transition vitreuse e est passée, les molécules retrouvent suffisamment de mobilité pour s'arranger et on assiste à trois phénomènes de cristallisation f, g, h, avant d'atteindre l'état liquide isotrope i.



**Figure 20 :** analyses DSC ; au premier chauffage (pointillé) et 2ème chauffage (trait plein) (en haut). Représentation de la différence des deux courbes de chauffage (pointillé) et intégrale de cette différence (trait plein) (en bas)

	$T_d(K)$	$\Delta S_d$ [Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$T_i$	$\Delta S_i$ [Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
CF <sub>4</sub>	76.2	22.6	89.6	7.9
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	103.9	37.3	176.6	15.8
C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	99.3	35.6	125.4	3.8
C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>	129	0.7	144	53.2
C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	103	10.0	185	36.8
C <sub>7</sub> F <sub>16</sub>	180.5	36.9	221.8	31.3
C <sub>8</sub> F <sub>18</sub>	190/200	35.9	250	41.6
C <sub>12</sub> F <sub>26</sub>	?	?	347.6	69.0
C <sub>16</sub> F <sub>34</sub>	103	?	?	?
C <sub>20</sub> F <sub>42</sub>	190	?	435.6	105.6
-(CF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	292/303	2.9	605	6.8

Tableau 3 : transitions de phases dans les solides de n-perfluoroalcanes selon<sup>23</sup>.  $T_d$  : température de la transition solide-solide,  $\Delta S_d$  : entropie de cette transition.  $T_i$  : température de fusion,  $\Delta S_i$  : entropie de fusion.

L'observation du comportement d'une substance en fonction de la température en

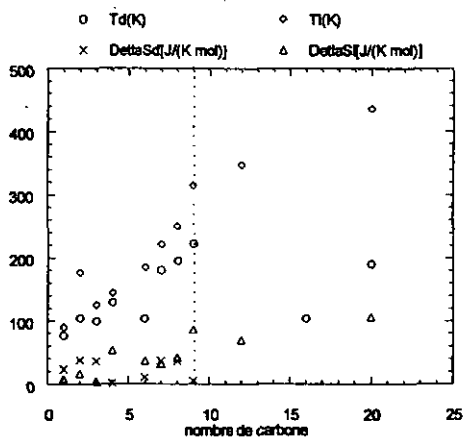


Figure 21 : représentation graphique des valeurs du Tableau 3. Dans ce graphique, on a représenté la température de fusion  $T_i$ , l'entropie de fusion  $\Delta S_i$ , la température de transition solide-solide  $T_d$  et l'entropie de cette transition  $\Delta S_d$  pour une série de n-perfluoroalcanes. La molécule 25 porte une chaîne de 10 atomes de carbone dont 9 sont perfluorés. On voit que les températures de transition  $T_d$ ,  $\Delta S_d$ ,  $T_i$  et  $\Delta S_i$  mesurées par DSC pour le composé 25 correspondent aux valeurs attendues pour un n-alcane non substitué. La présence du cluster ne modifie apparemment pas significativement le comportement de la chaîne perfluorée.

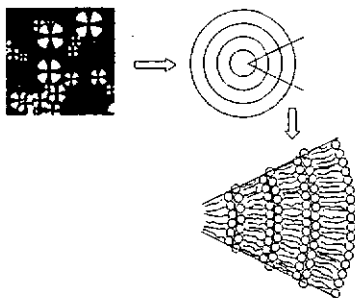
lumière polarisée vient compléter l'analyse des thermogrammes DSC. Il devient possible de corréler les transitions de phases avec les textures qui apparaissent entre les polariseurs croisés (les points (1) et (2) ne sont pas discuté car aucune information ne peut être tirée des observations).

En refroidissant le composé 25 depuis l'état isotrope (3), des sphérolites apparaissent vers  $-5^{\circ}\text{C}$ . Leur croissance est interrompue à  $-50^{\circ}\text{C}$  par la transition vitreuse d. Au chauffage (4), on observe à  $-17^{\circ}\text{C}$  (après le pic exothermique f) l'apparition d'une texture à peine discernable des domaines interstitiels (Figure 16). Aucune autre modification visuelle n'apparaît jusqu'aux environs de la température d'isotropisation, température à laquelle le motif des sphérolites s'atténue pour finir par disparaître. Il est surprenant que, lors d'un réchauffement ultérieur, la croissance des sphérolites ne soit pas réactivée (Figure 17).

Au refroidissement à partir de l'état isotrope (5), si l'on fait un palier à  $-30^{\circ}\text{C}$  on permet en 10 min. la transformation complète des sphérolites. Dans ces conditions ( $T$  imposée =  $-30^{\circ}\text{C}$ ), l'intégrale du pic exothermique relatif à cette transition vaut environ 10 kJ/mol ce qui correspond à la valeur de l'enthalpie mesurée pour le pic f (4).

Au chauffage (6), seuls les pics k et l sont observés. Ces deux pics semblent reliés à la présence des sphérolites, puisqu'ils sont absents lors du refroidissement à partir de l'état lamellaire planaire(1). Il est probable que le pic f corresponde à la transformation des domaines interstitiels en sphérolites minuscules. La formation d'une multitude de sphérolites à la place de l'achèvement des grandes sphérolites déjà formées en partie au refroidissement pourrait être expliquée par une diffusion beaucoup plus lente des molécules à basse température et une nucléation plus importante.

Si on laisse la préparation recristalliser à partir de l'état isotrope, à température ambiante (7), on retrouve dans un chauffage ultérieur, le point de fusion initial (2)  $2^{\circ}\text{C}$  plus haut que celui obtenu au chauffage à partir de la phase comportant les sphérolites.



**Figure 22** : proposition de l'arrangement lamellaire des molécules dans les sphérulites.

La présence de croix maltaises permet de penser que ces sphérulites sont constituées d'une architecture lamellaire dans laquelle les couches ne sont pas planaires mais disposées de façon sphérique concentrique dans un motif rappelant celui des oignons<sup>29,30</sup>. Les deux axes noirs visibles dans une sphérulite correspondent aux deux directions des polariseurs croisés du microscope. Même si cette structure est du point de vue énergétique légèrement moins stable que dans le cas planaire comme en témoigne le point de fusion inférieur de 2°C à celui du cas planaire, la transition d'une phase dans l'autre n'intervient apparemment pas sans passer par l'état isotrope.

### 5.6.3 Conclusion

Le composé **25** cristallise dans deux arrangements différents selon la température. A température ambiante, les cristaux sont lamellaires et planaires, à -30°C les cristaux sont probablement lamellaires et concentriques. Bien que le cristal sphérique soit moins stable que le cristal planaire, on n'observe pas de transition de la phase sphérique vers la phase planaire même à une température proche de la fusion.

## 5.7 Spectroscopie infra-rouge

Les carbonyles métalliques absorbent le rayonnement IR de façon caractéristique. En observant la variation de ces bandes d'absorption à diverses températures, nous avons voulu déterminer si au niveau de la liaison Co-CO des modifications apparaissent lors des transitions de phases.

### 5.7.1 Résultats

Des cristaux de **25** sont placés entre deux pastilles de NaCl. Un spectre IR est enregistré à température ambiante, puis au-dessus de la température de fusion, un troisième spectre est mesuré à  $-50^{\circ}\text{C}$  (Figure 23 et Tableau 4)

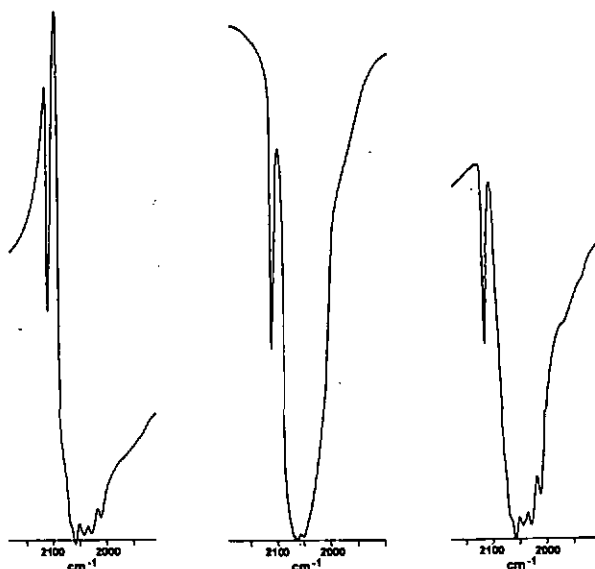


Figure 23 : spectres d'absorption infrarouge du composé **25** dans des phases différentes. A gauche, dans l'état solide à température ambiante (cristaux identiques à ceux utilisés pour l'analyse cristallographique). Au centre : dans l'état isotrope fondu ( $50^{\circ}\text{C}$ ). A droite : après refroidissement à  $-50^{\circ}\text{C}$  à partir de l'état isotrope.

La résolution des bandes des carbonyles disparaît lors de l'isotropisation mais est restaurée dans l'état vitreux. Les ligands carbonyles dans l'état vitreux et dans l'état solide de départ (probablement *condis* cristallin) semblent identiques. Un pic à  $696\text{ cm}^{-1}$  est également présent uniquement dans les deux phases solides. Compte tenu du peu de différences notables d'absorption dans le spectre infrarouge, l'environnement des clusters dans les deux phases solides est similaire.

	Absorptions infrarouges significatives au cours des changements de phases ( $\text{cm}^{-1}$ )					
<i>Condis</i> cristallin 22°C	2112	2058	2042	2028	2012	696
Isotrope 50°C	2114	2064 large	2051 large			
<i>Sphérulites</i> -50°C	2114	2058	2044	2029	2012	696

Tableau 4 : maxima des bandes d'absorption du spectre infrarouge de 25 à 22,50,-50°C.

### 5.7.2 Conclusion

La spectroscopie IR montre que les vibrations de CO sont très semblables dans les cristaux lamellaires planaires et dans le solide obtenu en refroidissant l'état isotrope jusqu'à  $-50^\circ\text{C}$ . Ce résultat qualitatif appuie l'hypothèse de l'arrangement lamellaire des sphérulites.

## 5.8 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre comment l'introduction d'une chaîne perturbe l'arrangement des clusters de cobalt au sein d'un cristal. La détermination de la structure cristallographique du composé modèle  $\text{H}_3\text{COOCCo}_3(\text{CO})_9$  a montré que déjà pour un embryon de chaîne, une ségrégation est apparente entre les clusters et les chaînes. On voit déjà clairement une tendance pour l'interdigitation des chaînes.

Peu d'informations structurales ont pu être tirées des clusters substitués par une longue chaîne alkyle car ces composés cristallisent très difficilement. Bien que les cristaux que nous sommes finalement parvenus à obtenir n'ont pas permis une analyse cristallographique, nous avons pu dans des conditions délicates, imaginer la face principale d'un cristal à l'aide de la microscopie de force atomique. La surface est mal définie mais on relève tout de même la présence de 3 niveaux de terrasses dont la hauteur correspond environ à la longueur d'une molécule en conformation étendue. Ce résultat, ainsi que la forme géométrique plate et rhomboédrique des cristaux permettent de penser que l'arrangement des clusters **20** porteurs d'un longue chaîne alkyle est lamellaire.

La section de la chaîne perfluoroalkyle, les interactions 3 fois plus intenses entre les chaînes perfluorées que celles entre les chaînes alkyles, la faible solubilité des clusters dans les milieux perfluorés, sont autant d'arguments géométrique, et physico-chimique, qui nous ont amenés à la synthèse d'un cluster de cobalt substitué par une chaîne perfluoroalkyle. Le composé **25** a pu être cristallisé. L'analyse du diffractogramme obtenu par diffractions de rayons X est délicate. Mais l'introduction de contraintes d'angles et de distances sur la partie perfluorée, nous a permis d'obtenir une structure raisonnable de la partie organométallique ( $-\text{COOCCo}_3(\text{CO})_{12}$ ). Ces résultats permettent d'affirmer, malgré un facteur résiduel élevé, que le composé **25** cristallise dans un arrangement lamellaire interdigité.

Cet arrangement lamellaire interdigité est en accord avec les informations tirées de l'analyse cristallographique du composé modèle et les conclusions qualitatives tirées des cristaux du cluster à longue chaîne **20**. L'introduction de chaînes alkyle ou

perfluoroalkyle sur un cluster de cobalt amène une ségrégation entre les clusters et les chaînes dans le cristal. Il en résulte un arrangement lamellaire interdigité.

La caractérisation par la microscopie à lumière polarisée et par calorimétrie différentielle en balayage du composé **25** montrent qu'au moins deux arrangements cristallins distincts peuvent être adoptés par ce composé selon la température à laquelle le cristal se forme. A température ambiante, le composé cristallise spontanément dans la structure lamellaire démontrée par cristallographie. Entre  $-5^{\circ}$  et  $-30^{\circ}\text{C}$  la microscopie à lumière polarisée met en évidence la formation de cristaux lamellaires sphériques (oignons). Une fois cette structure formée, elle subsiste jusqu'à la température de fusion sans passer par la structure planaire. A partir de l'état fondu, on peut reformer l'un ou l'autre type de cristal en choisissant la température de cristallisation.

## Bibliographie

- 1) Batzel, V.; Schmid, G. *Chem.Ber.* **1976**, *109*, 3339
- 2) Bartl, K.; Boese, R.; Schmid, G. *J.Organomet.Chem.* **1981**, *206*, 331
- 3) Basil, J.D.; Aradi, A.A.; Bhattacharyya, N.K.; Rath, N.P.; Eigenbrot, C.; Fehlner, T.P. *Inorg.Chem.* **1990**, *29*, 1260
- 4) Lewtas, K.; Tack, R.D.; Beiny, D.H.M.; Mullin, J.W. In *Advances in Industrial Crystallization*; Garside, J., Davey, R.J., Jones, A.G., Eds.; Butterworth-Heinemann Ltd: Oxford, 1991; pp 166-179.
- 5) Davey, R.J.; Polykwa, L.A.; Maginn, S.J. In *Advances in Industrial Crystallization*; Garside, J., Davey, R.J., Jones, A.G., Eds.; Butterworth-Heinemann Ltd: Oxford, 1991; pp 150-165.
- 6) Masoni, C. *Clusters organométalliques amphiphiles: synthèse, caractérisation et organisation supramoléculaire par la techniques de Langmuir-Blodgett*; Université de Neuchâtel: 1994; pp 1-166.
- 7) Schwickert, H.; Strobl, G.; Kimmig, M. *J.Chem.Phys.* **1991**, *95*, 2800
- 8) Gerschel, A. *Liaisons Intermoléculaires*; CNRS Editions: Paris, 1995
- 9) Shchipunov, Y.A. *Russ.Chem.Rev.* **1997**, *66*, 301
- 10) Braga, D.; Grepioni, F. *Chem.Comm.* **1996**, 571
- 11) Turberg, M.P.; Brady, J.E. *J.Am.Chem.Soc.* **1988**, *110*, 7797
- 12) Majewski, J.; Edgar, R.; Popovitz-Biro, R.; Kjaer, K.; Bouwman, W.G.; Als-Nielsen, J.; Lahav, M.; Leiserowitz, L. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1995**, *34*, 649

- 13) Soloshonok, V.A.; Kuhar, V.P.; Batsanov, A.S.; Galakhov, M.A.; Belokon, Yu.N.; Struchkov, Yu.T. *Izv.Akad.Nauk.SSSR,Ser.Khim.* 1991, 1548
- 14) Jablonski, C.; Zhou, Z. *Can.J.Chem.* 1992, 70, 2544
- 15) Kromm, P.; Bideau, J.-P.; Cotrait, M.; Destrade, C.; Nguyen, H. *Acta Crystallographica, Section C* 1994, 50, 112
- 16) Lapasset, J.; Moret, J.; Melas, M.; Collet, A.; Viguier, M.; Blancou, H. *Z.Krist.* 1996, 211, 945
- 17) Meiner, H.; Mader, J.; Rohlke, W.; Thewalt, U.; Debaerdemaeker, T. *Journal of Fluorine Chemistry* 1994, 67, 235
- 18) Kromm, P.; Allouchi, H.; Bideau, J.-P.; Cotrait, M. *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 1994, 257, 9
- 19) Jablonski, C.; Zhou, Z. *Can.J.Chem.* 1992, 70, 2544
- 20) Kromm, P.; Allouchi, H.; Bideau, J.P.; Cotrait, M. *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 1994, 257, 9
- 21) Clark, E.S.; Muus, L.T. *Z.Krist.* 1962, 117, 119
- 22) Bunn, C.W.; Howells, E.R. *Nature* 1954, 174, 549
- 23) Wunderlich, B. *Conformational Motion and Disorder in Low and High Molecular Mass Crystals*; Berlin, 1988;
- 24) Albrecht, T.; Elben, H.; Jaeger, R.; Kimmig, M.; Steiner, R.; Schwickert, H.; Ritter, C. *J.Chem.Phys.* 1991, 95, 2807
- 25) Albrecht, T.; Jaeger, R.; Petry, W.; Steiner, R.; Strobl, G.; Stuehn, R. *J.Chem.Phys.* 1991, 95, 2817
- 26) Kimmig, M.; Steiner, R.; Strobl, G.; Stuehn, R. *J.Chem.Phys.* 1993, 99, 8105

- 27) Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films, From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*; Academic Press: New York, 1991;
- 28) Campos-Valette, M.; Rey-Lafon, M. *Chemical Physics Letters* 1982, 89, 189
- 29) Kekicheff, P.; Tiddy, G.J.T. *J.Phys.Chem.* 1989, 93, 2520
- 30) Edinger, K.; Grunze, M.; Wöll, Ch. *Ber.Bunsen-Ges.Phys.Chem.* 1997, 101, 1811

## 6 Conclusion générale

Nous avons développé, à partir des clusters de tricobalt, quatre types de précurseurs pour la construction d'édifices supramoléculaires fonctionnalisés :

- les clusters porteurs d'une fonction **alcanethiol protégée**
- les clusters porteurs d'une fonction **alkyltrialkoxysilane**
- les clusters porteurs d'une fonction **alkylcarboxylique**
- les clusters porteurs d'une **chaîne alkyle perfluorée**.

Dans une seconde phase, la spectroscopie Auger nous a permis de montrer que les clusters de tricobalt substitués par une chaîne alcanethiol protégée s'adsorbent sur les surfaces d'or (111) nue. A partir d'une surface d'or (111) recouverte d'une monocouche de n-alkanethiols, l'adsorption des clusters peut aussi être réalisée via un mécanisme d'échange, impliquant la désorption des n-alkanethiols préadsorbés. Les résultats obtenus par la microscopie à effet tunnel suggèrent que les clusters adsorbés à la surface sont désordonnés.

Nous avons démontré pour des systèmes modèles que le mécanisme d'échange prend également place à la surface de l'or colloïdal. La modification des propriétés de la surface de l'enveloppe protectrice des particules d'or colloïdal par l'échange de thiols adsorbés a permis le transfert des colloïdes d'une phase apolaire vers une phase polaire. Toutefois nous ne possédons pas de certitude permettant d'affirmer que ce mécanisme permet l'adsorption des clusters à la surface de l'or colloïdal.

La structure cristallographique du composé modèle nous a permis de saisir l'influence de l'introduction d'une chaîne sur l'arrangement cristallin des clusters. Ces résultats associés à l'étude de l'arrangement des cristaux d'alcane linéaires ainsi que des considérations d'ordre géométriques nous ont permis de développer le cluster 25 porteur d'une chaîne perfluorée. Cette molécule possède toute l'information nécessaire pour s'organiser spontanément en structure lamellaire. L'analyse par calorimétrie à balayage différentiel et les observations au microscope à lumière polarisée ont révélé que la molécule 25 cristallise dans un arrangement lamellaire planaire à

température ambiante mais qu'à  $-30^{\circ}$  elle cristallise dans un arrangement vraisemblablement lamellaire concentrique.

Le cluster trinucéaire du cobalt porteur d'une chaîne alkyle perfluorée (molécule 25) constitue l'aboutissement de ce travail. Elle montre qu'il est possible de concevoir à partir d'un cluster organométallique polynucléaire du cobalt une molécule possédant la structure et l'information nécessaire de sorte que, dans des conditions données, elle adopte une organisation supramoléculaire définie.

### 6.1 Perspectives :

Parmi les 4 types de clusters synthétisés, les dérivés alcanethiols et le dérivé perfluoré ont principalement été étudiés. Des expériences test entreprises avec les autres composés montrent des résultats encourageant : le dérivé carboxylique 23 et de la phosphatidylcholine ont été mélangés dans un rapport 1 :10 dans du chloroforme. Après retrait du solvant, le mélange a été placé entre deux lames de microscope. Lorsqu'une goutte d'eau pénètre par capillarité entre les lames, on observe la formation d'agrégats hélicoïdaux semblables à ceux observés pour la phosphatidylcholine pure, mais de couleur pourpre alors que la phosphatidylcholine est incolore. Vu la nature amphiphile du composé 23, il est probable qu'il soit intégré au sein des micelles.

Le composé silylé 33, a spontanément polymérisé en un monolithe pourpre dur et cassant. Ce polymère n'a pas été caractérisé, mais il s'agit probablement d'un gel de silice  $T_3$  fortement chargé en carbonyle de cobalt. Vu la structure de la molécule 33 avec une longue chaîne aliphatique ( $-C_{11}H_{22}-$ ) séparant le cluster du groupement triéthoxysilane polymérisable, il est probable que le gel obtenu soit structuré et poreux. Rappelons qu'aucun homopolymère réalisé à partir d'un monomère contenant le cluster de cobalt n'a été publié à ce jour.

Nous avons montré qu'en dérivant un cluster de manière adéquate, on peut l'amener à s'assembler spontanément de façon tridimensionnelle. L'organisation lamellaire alternée de matériaux organique et inorganique est un domaine prometteur, car cette architecture amène un comportement inhabituel du point de vue des propriétés optiques linéaires et non-linéaires, découlant des états excités mixtes qui peuvent naître le long des interfaces organique-inorganique<sup>1</sup>. Les opto-physiciens construisent ces systèmes par de laborieuses dépositions successives des deux matériaux. Notre système porte l'information nécessaire pour former spontanément cette organisation lamellaire.

Les alcanes perfluorés constituent d'excellents vecteurs de gaz<sup>2</sup> et les couches de clusters sont rendues accessibles à ces gaz qui peuvent y être activés.

Le conflit stérique se révèle être un atout si l'on considère la stabilisation des bicouches. Dans une bicouche interdigitée, les deux couches tiennent ensemble grâce aux interactions entre les unités  $CF_2$ . Plus les chaînes sont longues, plus l'énergie de cohésion de la bicouche augmente. Dans une bicouche non interdigitée, les interactions entre les couches ne font intervenir que les méthyles terminaux. Ces interactions sont faibles et indépendantes de la longueur des chaînes. L'interdigitation agit donc en « velcro moléculaire » dont la force de rappel est modulable via la longueur de la chaîne perfluorée.

En utilisant des chaînes plus longues, on doit arriver à une situation dans laquelle la cohésion des chaînes antiparallèles est beaucoup plus forte que les interactions entre les couches de cobalt. Il devient alors possible d'exfolier des membranes organométalliques. Les bicouches libérées seraient formées des clusters catalytiquement actifs<sup>3-5</sup> à l'extérieur, séparés par un ruban de perfluorocarbures perméable aux réactifs gazeux<sup>2,6</sup>, des surfaces organométalliques qui, après réaction, peuvent, par contact avec un solvant perfluoré, être extraites quantitativement du milieu réactionnel.

La présence de perfluorocarbones dans les mésophases à l'avantage de permettre :

- d'abaisser les températures de transition tout en conservant le mésomorphisme
- de favoriser les propriétés électroniques désirées
- de faciliter la relaxation dans les systèmes cristaux liquides nématiques chiraux utilisés pour les affichages à cristaux liquides en abaissant le temps de réponse en augmentant la polarisation et en diminuant la viscosité.

Les perfluorocarbures sont des molécules aux propriétés exceptionnelles ; elles vont sans aucun doute jouer un rôle prépondérant dans le domaine de la chimie supramoléculaire.

- 1) Agranovitch, V.M.; La Rocca, G.C.; Bassani, F. *Pure and Applied Optics* 1998, 119
- 2) Horvath, I.T.; Rabai, J. *Science* 1994, 266, 72
- 3) Ritter, U.; Winkhofer, N.; Murugavel, R.; Voigt, A.; Stalke, D.; Roesky, H.W. *J.Am.Chem.Soc.* 1996, 118, 8580
- 4) Ritter, U.; Winkhofer, N.; Schmidt, H.G.; Roesky, H.W. *Angew.Chem.* 1996, 35, 524
- 5) Murugavel, R.; Chandrasekhar, V.; Roesky, H.W. *Account.Chem.Res.* 1996, 29, 183
- 6) Sireix, D.; Nicolas-Robin, A.; Baron, J.-F. *Médecine Thérapeutique* 1997, 3, 851

## 7 Partie expérimentale

### 7.1 Généralité

#### 7.1.1 Solvants et produits

Les solvants utilisés dans les synthèses sont séchés sous atmosphère d'azote (*Carbagaz*) par les méthodes classiques:

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{CaCl}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ ); THF (1. séché et distillé sur KOH; 2. distillé sur un alliage 20%Na+80%K, avec la benzophénone comme indicateur), les solvants utilisés pour les extractions le sont tels qu'ils sont livrés par la maison *Réactolab*.

Les produits proviennent des maisons *Aldrich* et *Fluka* dans la meilleure qualité livrable.

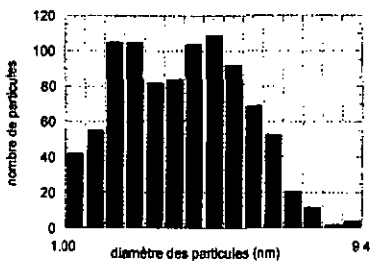
Les chromatographies sur colonne sont effectuées sur du gel de silice SDS 0.060-0.200 mm de 70-230 mesh. La chromatographie en couche mince est effectuée sur des couches de 0.2 mm de gel de silice 60 F<sub>234</sub> déposées sur des plaques d'aluminium.

#### 7.1.2 Préparation des substrats d'or(111)

L'or (Advent Research Materials, UK, 99.99% de pureté) est évaporé par faisceau d'électron (Leybold ESV 2, D) sous haut vide ( $5 \times 10^{-6}$  mbar) sur un substrat de mica fraîchement clivé. Le mica est chauffé à 300 °C avant et pendant l'évaporation afin d'obtenir des terrasses plates à la surface de l'or. La vitesse de dépôt est maintenue à 0.1 nm/s, contrôlée par une balance à quartz (Edwards FTM5, UK). L'épaisseur d'or évaporée est de typiquement 150 nm. Après l'évaporation, l'échantillon est refroidi lentement jusqu'à température ambiante. La surface d'or ainsi obtenue a une rugosité rms (root mean square) d'environ 4 nm sur une surface de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . Les grains ont un diamètre de 100-300 nm, avec des terrasses de 30 nm plates à l'échelle atomique. L'or fraîchement préparé est hydrophobe et présente un angle de contact à l'eau d'environ 50°. La spectroscopie électronique Auger montre la présence de carbone à la surface. On n'observe pas de traces de mica (K, Si, Al), ce qui indique que l'or a complètement couvert le mica.

#### 7.1.3 Or colloïdal

Typiquement, 30 ml d'une solution aqueuse 30 mM de  $\text{HAuCl}_4$  est agitée vigoureusement avec 80 ml d'une solution 50 mM de bromure de tétraéthylammonium dans du toluène. Le système bi-phasique est agité jusqu'à décoloration totale de la phase aqueuse. On ajoute 170 mg de dodécane-thiol à la phase organique. 25 ml d'une solution aqueuse de  $\text{NaBH}_4$  0.4M est ajoutée goutte à goutte sous agitation. Le mélange est agité 3 h. On sépare la phase organique que l'on évapore partiellement jusqu'à un volume d'environ 10 ml à l'aide de évaporateur rotatif. On ajoute 400 ml d'éthanol pour éliminer l'excès de thiols. Le mélange est placé 4 h à -20°C. Le précipité brun est filtré et lavé à l'éthanol. Le précipité est repris dans 10 ml de toluène, puis précipité à nouveau. Cette opération est répétée aussi longtemps que la  $^1\text{H}$ -RMN montre des traces de thiols libres.



Distribution représentative du diamètre des particules colloïdales obtenues. L'échantillon contient 939 particules, réparties en 15 classes de 1.0 à 9.4 nm. Le diamètre moyen des particules est de 4.3 nm avec une déviation standard de 1.7 nm.

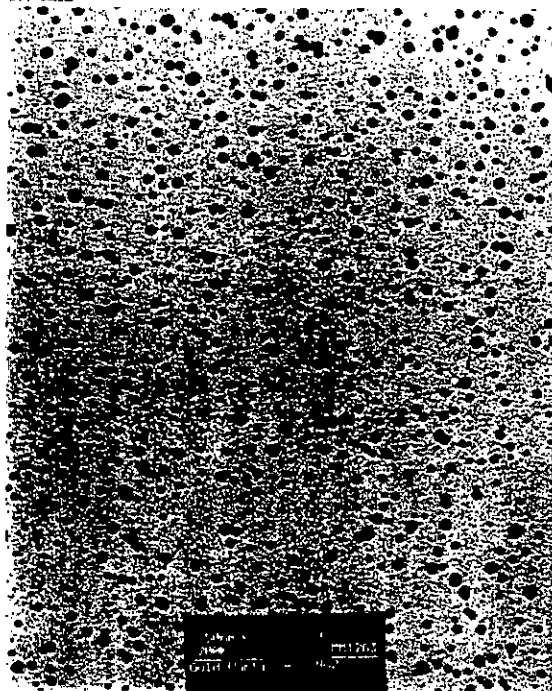


Image TEM des colloïdes obtenus par la synthèse décrite ci-dessus.

#### 7.1.4 Analyses relatives à la synthèse

Spectres RMN : 200MHz, Varian Gemini ou 400 MHz, Bruker AMX 400, les déplacements chimiques sont référencés par rapport au solvant. Spectres UV-visibles: Hewlett-Packard HP 8452 diode array. Spectres de masse: Nermag R 30.10. Analyses élémentaires: Service analytique CIBA SA.

#### 7.1.5 Cristallographie

Cristallographie: un cristal pourpre du composé 25 à été monté sur le diffractomètre (Stoe Imaging Plate Diffractometer System (Stoe & Cie), 1995) équipé d'un goniomètre  $\phi$  à un cercle et d'un monochromateur en graphite. Les données ont été collectées à  $-50^{\circ}\text{C}$  en utilisant le rayonnement  $\text{Mo-K}\alpha$  ( $\lambda = 0.7173 \text{ \AA}$ ). 200 expositions de 3 min ont été effectuées à 70 mm de la plaque pour  $0 < \phi < 200^{\circ}$  et avec une oscillation du cristal de  $1^{\circ}$  en  $\phi$ . La structure a été résolue par des méthodes directes à l'aide du programme SHELXS-97 et raffinée à l'aide de SHELXL-97. La résolution de la structure est faible ( $R1 = 19.7\%$ ) car les chaînes perfluorées sont désordonnées. La présence de 6 molécules indépendantes dans l'unité asymétrique montre les problèmes liés à l'arrangement dans le cristal. Les atomes de cobalt sont raffinés de manière anisotrope, les autres atomes de manière isotrope (937 paramètres, 4617 réflexions, 27562 réflexions uniques). Les atomes de carbone des chaînes sont raffinés avec des contraintes sur les distances et les angles. Les atomes de fluor ont été positionnés à 1.32  $\text{\AA}$  et traités comme atomes suiveurs.

#### 7.1.6 Spectroscopie Auger (AES) :

Les mesures sont effectuées sur un appareil de type VARIAN CMA (avec un analyseur à miroir cylindrique) L'intensité du courant Auger à été déterminé à partir du rapport pic à pic du spectre différentiel ( $dN(E)/dE$ ) et affecté d'une erreur estimée comme étant l'amplitude du bruit de fond au voisinage direct du pic. Pour l'or et le cobalt, l'intensité des signaux est mesurée sur les lignes les plus intenses  $\text{Au N}_{67}\text{O}_{45}\text{O}_{45}$  (69 eV) et  $\text{Co L}_{3VV}$ (780eV). L'intervalle de mesure est de 200 ms. Le courant de l'échantillon vaut 1  $\mu\text{A}$ . L'énergie du faisceau électronique est fixée à 2 kV, la sensibilité réglée à 5 mV. La modulation est de 5 V.

#### 7.1.7 XPS :

L'appareil est de type SCIENTA SES 200 / SUEDE. La bande passante de l'analyseur est de 75 eV, La fente est de 0.8 mm. Les raies  $\text{K}\alpha$  ne sont pas monochromatisées. La résolution est de  $\pm 0.8\text{eV}$  (mesurée sur le pic de l'argent). L'échantillon est mis à la masse du spectromètre.

Les échantillons ont été mesurés avec les raies  $\text{Al K}\alpha$  et  $\text{Mg K}\alpha$ . Les déplacements chimiques ont été déterminés par calibration interne, en utilisant les lignes  $\text{Au}4f$  excitées par la raie  $\text{O K}\alpha$ . L'existence de ces lignes est due à la présence d'une couche d'oxyde sur l'anode de magnésium. Une correction selon Shirley à été appliquée pour corriger les collisions non-élastiques.

### 7.1.8 Cinétique $^1\text{H-RMN}$ :

Une solution de 9 mg de colloïdes dans le  $\text{CDCl}_3$ , protégés par le décane-thiol, est introduite dans un tube RMN de 5 mm de diamètre à sceller, suivie de 2 ml d'une solution 10 mM de 20. Le tube est plongé dans l'azote liquide puis on tire le vide et on laisse fondre le mélange. On répète trois fois ce cycle. L'extrémité du tube est ensuite scellée sous vide au chalumeau. A partir de ce moment, aucune perte de masse ne peut intervenir.

### 7.1.9 Cinétique UV

2 ml d'une solution 10 mM de mercaptoundécaneol dans l'heptane (qualité HPLC) et 8 mg de colloïdes protégés par du décane-thiol dans 2 ml de méthanol (HPLC) sont introduits dans une cuve en quartz fermée hermétiquement. La cuve de référence est remplie de 2 ml d'une solution 10 mM de mercaptoundécane-thiol dans l'heptane (HPLC) et 2 ml de méthanol (HPLC).

Les spectres sont obtenus après soustraction de la référence. La bande d'absorption correspondant à la résonance de plasmon de surface vers 520 nm est beaucoup plus faible pour les colloïdes d'or synthétisés par la méthode de que nous avons utilisée que pour des colloïdes d'or obtenu par les méthodes traditionnelles (réduction par l'acide citrique, par l'acide tannique etc...)

### 7.1.10 Analyses par STM :

Les substrats d'or sont préparés immédiatement avant l'adsorption. Ces substrats sont immergés dans des solutions 1-5 mM de composé du tricobalt dans l'éthanol. Les temps d'immersion ont été variés de 15 min à 60 h.

Les échantillons sont lavés abondamment, trempés entre 15 min et 1 h dans une solution d'éthanol pur, puis séchés sous vide pour éliminer le solvant.

Pour une tension donnée, lorsque la pointe se rapproche de la surface, la barrière de tunnelage diminue et le courant (le signal) augmente. Si la pointe est trop proche de la surface, les interactions entre la pointe et la couche adsorbée, comme la condensation capillaire, perturbent de manière indésirable la morphologie de la couche adsorbée. Si le courant est trop intense, on obtient l'image la couche d'or au dessous de l'adsorbé. Afin de limiter au maximum les déformations mécaniques de la couche adsorbée dues à la pointe, il faut idéalement éloigner au maximum la pointe de la surface. Comme le courant tunnel diminue exponentiellement lorsque cette distance augmente, il faut compenser l'accroissement de distance en augmentant la tension pour conserver un courant (signal) suffisant.

Lors de nos mesures, nous avons opéré dans des conditions extrêmes, en utilisant à la fois une tension élevée, de l'ordre de 1.5 V, et un courant ramené au minimum possible, de l'ordre du pA. (soit une résistance entre la pointe et la couche d'or de l'ordre du téra-Ohm). Nous avons aussi varié la résistance Ohmique de la couche adsorbée. d'environ deux ordre de grandeur, en diminuant de moitié la longueur des chaînes alkyles (composé 20 :  $C_{12} \approx 10^{11-12} \Omega$  ; 17 :  $C_6 \approx 10^{9-10} \Omega$ ). Des mesures ont également été effectuées

sous basse humidité (35-40 %) afin d'éviter la formation d'un ménisque d'eau entre la pointe et la surface, et de pouvoir ainsi augmenter la tension sans créer de claquage.

Aucune mesure n'a permis de mettre en évidence une structure de la couche de façon reproductible.

La présence clusters de cobalt, accepteurs d'électrons, dans la barrière de tunnelage influence certainement le passage du courant.

#### 7.1.11 AFM sur les couches d'or

Pour obtenir une "image" des couches déposées sur l'or, il a été nécessaire d'utiliser des forces très faibles. Nous avons travaillé en immersion dans du butanol afin d'arriver à voir la surface. Mais les problèmes de dérive thermique n'ont pas permis d'obtenir des images reproductibles.

#### 7.1.12 AFM sur les cristaux

Les mesures ont été effectuées en "tapping mode" sur un appareil de type Nanoscope II (Digital Instruments, USA). La cellule de mesure est refroidie par des vapeurs s'échappant d'un réservoir d'azote liquide, afin d'éviter la fusion du cristal qui ne résiste pas à la chaleur radiative du levier.

#### 7.1.13 Microscopie à lumière polarisée

Les observations sont effectuées sur un appareil de type : Zeiss Axioscope pourvu d'une platine chauffante Linkam THMS 600. La lumière traverse deux polariseur croisés. C'est à dire que la direction de polarisation du premier polariseur est décalé de 90° par rapport à la direction de polarisation du deuxième polariseur. Ce dispositif met en évidence la biréfringence des échantillons.

#### 7.1.14 DSC

Les mesures DSC ont été réalisées avec une cellule de mesure METTLER DSC 30 reliée au processeur METTLER TA 4000. Le traitement des données utilise le programme graphique METTLER TA72 2/5. Le système est étalonné avant chaque mesure avec un échantillon d'indium. Chaque échantillon est analysé dans un creuset en aluminium sous un courant d'azote comme gaz de balayage. Les températures de transition sont déterminées par la technique des tangentes (Onset) et les enthalpies de transition sont données par la technique d'intégration du pic. Les entropies de transition sont calculées par la relation :

$$\Delta S = \Delta H/T_p * PM$$

$T_p$  : température du maximum du pic (K)

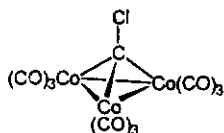
PM : poids moléculaire

## 7.2 Synthèses

### Procédure générale pour l'acylation

*Cette procédure a été utilisée pour toutes les réactions du chlorométhylidyne tricobalt octacarbonyle sur des nucléophiles.*

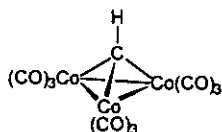
Dans un ballon tricol à fond plat, équipé de deux septum et d'un robinet pour l'azote, séché et purgé à l'azote, le dichlorométhane fraîchement distillé est introduit sous un flux d'azote. 3 équivalents de chlorure d'aluminium sont pulvérisés sous atmosphère d'azote dans un mortier en agate sec et transférés rapidement sous un flux d'azote, dans le réacteur. En agitant, la solution doit impérativement devenir jaune pour que la réaction se déroule. Au besoin, il faut recommencer cette étape. On introduit 1.1 équivalent de  $\text{ClCCO}_3(\text{CO})_9$  à l'état solide ou en solution dans du dichlorométhane. La solution vire du violet au brun et on agite jusqu'à disparition complète du produit de départ (CCM, heptane). Cette solution est ensuite transférée via cannule filtrante (la filtration élimine le chlorure d'aluminium en suspension et ne laisse passer que l'espèce acylium activée) sur une solution d'un équivalent de l'alcool dans du dichlorométhane (ou, dans certains cas, on peut ajouter du THF jusqu'à solubilisation de l'alcool). Après 30 min., le mélange réactionnel est lavé avec HCl 2N. La phase organique est mise de côté et la phase aqueuse extraite 3 fois avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées sur membrane et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne.



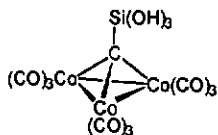
***ClCo<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> (1)*** – Dans 300ml de THF techn., on introduit 25 g (73.1 mmol) de Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> suivi de 100ml (1.04mol) de CCl<sub>4</sub> techn. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à ce que le produit de départ ait totalement disparu (CCM : Rf<sub>heptane</sub> = 0.45). Après évaporation du solvant et de l'excès de CCl<sub>4</sub>, le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne (450 mm, Ø 50 mm, SiO<sub>2</sub> 600 g, heptane/dichlorométhane 3:1). La première fraction fournit 14.03 g (60.5 %) de cristaux violets de 1.

MS:

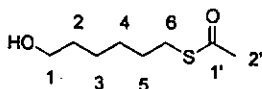
m/z (ES) 476 (30), [M]<sup>+</sup>; 448 (52), [M-CO]<sup>+</sup>; 420 (36), [M-2CO]<sup>+</sup>; 392 (28), [M-3CO]<sup>+</sup>; 364 (33), [M-4CO]<sup>+</sup>; 336 (20), [M-5CO]<sup>+</sup>; 308 (100), [M-6CO]<sup>+</sup>; 280 (44), [M-7CO]<sup>+</sup>; 252 (35), [M-8CO]<sup>+</sup>; 244 (53), [M-9CO]<sup>+</sup>.



***HCo<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> (34)*** - Dans 50ml de THF, on dissout 4,76 g (14.0 mmol) de Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> suivi de 1.40ml (16.2 mmol, 1.84 éq.) de HCB<sub>3</sub>. Le mélange est chauffé 1 h. à 40 °C, refroidi, filtré. On obtient 1,90 g (46%) de produit **34** pur par CCM (Rf<sub>hexane</sub> = 0.55). (selon réf 19 chapitre 2)



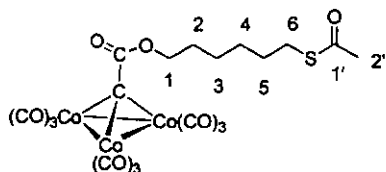
$(HO)_3SiCCO_3(CO)_9$  (36) - Dans 40ml de toluène, on dissout 1.0 g (2.26 mmol) de  $HCCO_3(CO)_9$ , suivi de 1ml de  $HSiCl_3$ . Le mélange est chauffé à reflux 30min. jusqu'à disparition du produit de départ (CCM, hexane). Le solvant et l'excès de trichlorosilane sont évaporés. On ajoute 5ml d'eau et 40ml de toluène et on chauffe à reflux 30min. On filtre, et on dissout le solide avec de l'acétone. Après évaporation de l'acétone, on obtient 440 mg (38%) de produit 36. (selon réf 19 chapitre 2)



$HO(CH_2)_6SCOCH_3$  (13) - Dans 40ml d'éther, on introduit, à l'aide d'une seringue, 700  $\mu$ l (5.0 mmol, 506 mg) de triéthylamine, et de 360 $\mu$ l (5.0 mmol, 380 mg) d'acide thiol-acétique. Le mélange est chauffé à reflux et 690  $\mu$ l (5.0 mmol, 905 mg) de 6-bromo-hexanol sont ajoutés goutte à goutte, engendrant la précipitation immédiate du bromure de triéthylammonium. Après 4 h., le mélange est refroidi, filtré, lavé avec HCl 7 %, séché sur  $MgSO_4$  et le solvant est évaporé. On obtient 772 mg (82%) de produit 13.

RMN:

$\delta_H$  (200MHz,  $CDCl_3$ ) 3.63 (t,  $^3J_{1,2}=6.4$  Hz, 2H,  $CH_2(1)$ ); 2.86 (t,  $^3J_{5,6}=7.4$  Hz, 2H,  $CH_2(6)$ ); 2.32 (s, 3H,  $CH_3(2')$ ); 1.8-1.5 (m, 4H,  $CH_2(2,5)$ ); 1.5-1.3 (m, 4H,  $CH_2(3-4)$ )

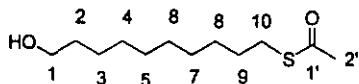


**$H_3COS(CH_2)_6OCCCCo_3(CO)_9$  (17)** – Selon la procédure standard, en partant de 2.62 g (5.5 mmol) de **1**, 881 mg (5.0 mmol) de S-acétyl-6-mercaptohexanol et 3.00 g (22.5 mmol) de chlorure d'aluminium. On obtient, après chromatographie (300 g  $SiO_2$ , Ø50 mm,  $CH_2Cl_2$ /heptane gradient de 1:1 à 10:4), 1.40 g (40%) de **17** sous la forme d'une huile violette.

RMN:

$\delta_H$  (200MHz,  $CDCl_3$ ) 4.33 (t,  $^3J_{1,2}=6.4$ Hz, 2H,  $CH_2(1)$ ); 2.86 (t,  $^3J_{5,6}=7.2$  Hz, 2H,  $CH_2(6)$ ); 2.32 (s, 3H,  $CH_3(2')$ ); 1.80-1.65 (m, 2H,  $CH_2(2)$ ); 1.65-1.50 (m, 2H,  $CH_2(5)$ ); 1.50-1.45 (m, 4H,  $CH_2(3,4)$ )

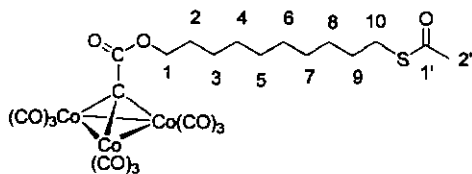
$\delta_C$  (100MHz,  $CDCl_3$ ) 256.5 ( $Co_3C-$ ); 199.3 (CO); 196.6 ( $-COS-$ ); 179.6 ( $-COO-$ ); 66.5 (C1); 31.3 (C2'); 30.4; 30.0; 29.6; 29.0; 26.2 (C6)



***HO(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>SCOCH<sub>3</sub>* (14)** - Dans 40ml d'éther, on introduit, à l'aide d'une seringue, 700 $\mu$ l (5.0 mmol, 506 mg) de triéthylamine, et 360 $\mu$ l (5.0 mmol, 380 mg) d'acide thiol-acétique. Le mélange est chauffé à reflux et 1.19 g (5.0 mmol) de 11-bromodécane sont ajoutés goutte à goutte, engendrant la précipitation immédiate du bromure de triéthylammonium. Après 4 h., le mélange est refroidi, filtré, lavé avec HCl 7 %, séché sur MgSO<sub>4</sub> et le solvant est évaporé. Après recristallisation dans le pentane(-20 °C), on obtient 340 mg (29%) de **14** sous la forme de cristaux blancs.

RMN:

$\delta_H$  (200MHz, CDCl<sub>3</sub>) 3.62 (t, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub>=6.6Hz, 2H, CH<sub>2</sub> (1)); 2.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub>=7.2Hz, 2H, CH<sub>2</sub> (10)); 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(2')); 1.7-1.5 (m, 4H, CH<sub>2</sub>(2,9)); 1.4-1.2 (m, 12H, CH<sub>2</sub>(3-8))

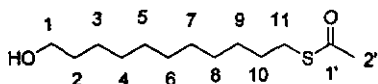


**$H_3COS(CH_2)_{10}OOC(CO)_3Co(CO)_9$  (18)** – Selon la procédure standard, en partant de 2.62 g (5.5 mmol) de **1**, 1.16 g (5.0 mmol) de S-acétyl-6-mercaptodécaneol et 3.00 g (22.5 mmol) de chlorure d'aluminium. On obtient, après chromatographie (350 g  $SiO_2$ , Ø50 mm,  $CH_2Cl_2$ /heptane 1:1), 914 mg 26% de **18** sous la forme d'une huile violette.

RMN:

$\delta_H$  (400MHz,  $CDCl_3$ ) 4.29 (t,  $^3J_{1,2}=6.5\text{Hz}$ , 2H,  $CH_2$  (1)); 2.86 (t,  $^3J_{9,10}=7.3\text{Hz}$ , 2H,  $CH_2$  (10)); 2.32 (s, 3H,  $CH_3$ (2')); 1.8-1.6 (m, 4H,  $CH_2$ (2)); 1.6-1.4 (m, 4H,  $CH_2$ (9)); 1.4-1.2 (m, 12H,  $CH_2$ (3-7))

$\delta_C$  (100MHz,  $CDCl_3$ ) 199.4 (CO); 196.8 (-COS-); 179.6 (-COO-); 66.5 (C1); 31.3 (C2'); 30.4; 30.2; 30.1; 30.0; 29.8; 29.7; 29.55; 29.50; 26.7 (C10)



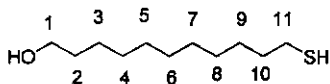
**$HO(CH_2)_{11}SCOCH_3$  (15)** – Dans 200ml d'éther, on introduit 3.5ml (25.0 mmol, 2.53 g) de triéthylamine et 1.8ml (25.0 mmol, 1.90 g) d'acide thiol-acétique. Le mélange est chauffé à reflux avant l'addition goutte à goutte d'une solution de 6.30 g (25.0 mmol) de 11-bromo-undécanol dans 50ml d'éther. Le mélange est chauffé à reflux durant 4 h. Après refroidissement, filtration, lavage avec HCl 7 % et H<sub>2</sub>O, séchage sur MgSO<sub>4</sub>, et évaporation du solvant, on obtient une huile jaune. Après recristallisation dans le pentane (-20 °C), on obtient 5.67 g (92%) de 15 sous la forme de cristaux blancs.

RMN:

$\delta_H$  (200MHz, CDCl<sub>3</sub>) 3.66 (t, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub>=6.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>(1)); 2.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub>=7.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>(11)); 2.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(2')); 1.7-1.5 (m, 4H, CH<sub>2</sub> (2,10)); 1.5-1.2 (m, 14H, CH<sub>2</sub> (3-9))

IR:

$\nu$  (KBr), 3436 s, O-H<sub>sr</sub>; 2921 s, CH<sub>sr</sub>; 2851 s, CH<sub>sr</sub>; 1688 s, C=O<sub>sr</sub>; 1467 m; 1349 m; 1055 m, C-OH<sub>sr</sub>; 1039 m, C-OH<sub>sr</sub>



**$HO(CH_2)_{10}SH$**  - Dans 15 ml de méthanol, on introduit 1.5 g de S-acétyl-11-mercaptoundécanol suivi de 1.82 g HCl 37 % (1M dans le méthanol). Le mélange est chauffé à reflux pendant 4 h. Le solvant est évaporé, le résidu dissous dans 20ml d'eau distillée, extrait à l'éther, séché sur  $MgSO_4$ . Après évaporation du solvant, on obtient 920 mg d'une huile jaune qui est purifiée par chromatographie sur colonne (50 g  $SiO_2$ , hexane/acétate d'éthyle 8:2) pour obtenir 564 mg (55% ) de 11 mecrapto undécanol sous la forme d'un solide blanc.

RMN:

$\delta_H$  (400MHz,  $CDCl_3$ ) 3.64 (t,  $^3J_{1,2}=6.6$  Hz, 2H,  $CH_2(1)$ ); 2.52 (td,  $^3J_{10,11}=7.3$  Hz,  $^3J_{11,SH}=7.7$  Hz, 2H,  $CH_2(11)$ ); 1.7-1.5 (m, 4H,  $CH_2(2,10)$ ); 1.5-1.2 (m, 14H,  $CH_2(3-9)$ ); 1.32 (t,  $^3J_{11,SH}=7.7$  Hz, 1H, SH)

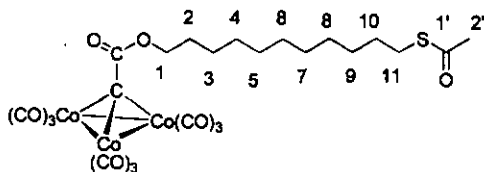
$\delta_C$  (100MHz,  $CDCl_3$ ) 63.7 (1); 34.7 (10); 33.5 (2); 30.2-29.7(4-8); 29.0 (9); 26.4 (3); 25.3 (11)

IR:

$\nu$  (KBr), 3425 s,  $O-H_{str}$ ; 3364 s,  $O-H_{str}$ ; 2920 s,  $C-H_{str}$ ; 2850 s,  $C-H_{str}$ ; 2565 w,  $S-H_{str}$ ; 1469 s; 1065 s,  $C-OH_{str}$ ; 1040 m,  $C-OH_{str}$

MS:

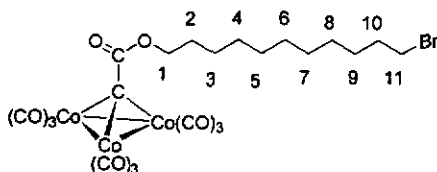
$m/z$  ( $DCI(NH_3)$ ) 247(17 ),  $[MH]^+$ ; 222(87 ); 205(26 ); 187(47 ); 186(45 ); 143(24 ); 129(38 )



$H_3COS(CH_2)_{11}OCCCCo_3(CO)_9$  (19) – Selon la procédure standard. A partir de 2.62 g (5.5 mmol) de  $ClCCo_3(CO)_9$ , 3.0 g (22.5 mmol) de  $AlCl_3$  et 1.30 g de S-acétyl-11-mercaptoundécane. On obtient, après chromatographie par colonne (300 g  $SiO_2$ , heptane/dichlorométhane 4:6), 450 mg (12.6 %) de 19 sous la forme d'une huile violette.

RMN:

$\delta_H$  (200 MHz,  $CDCl_3$ ) 4.29 (t,  $^3J_{1,2}=6.5$  Hz, 2H,  $CH_2(1)$ ); 2.86 (t,  $^3J_{10,11}=7.2$  Hz, 2H,  $CH_2(11)$ ); 2.32 (s, 3H,  $CH_3(2')$ ); 1.8-1.7 (m, 2H,  $CH_2(2)$ ); 1.6-1.5 (m 2H,  $CH_2(10)$ ); 1.4-1.2 (m, 14H  $CH_2$  (3-9))



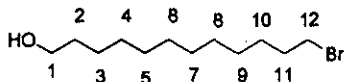
**$Br(CH_2)_{11}OCCCCo_3(CO)_9$  (6)** –Selon la procédure standard, 260 mg (0.55 mmol, 1 éq.) de  $ClCCO_3(CO)_9$  sont activés avec 200 mg (1.5 mmol, 3 éq.) de chlorure d'aluminium dans 20ml de dichlorométhane. On ajoute 105 mg (0.5 mmol, 1 éq.) de 11-bromo-undécanol en solution dans 1ml de dichlorométhane. Après lavage, extraction, séchage, et évaporation du solvant, on obtient 377 mg de produit brut. Une recristallisation dans l'hexane fournit 182 mg (51.0 %) de 6 sous la forme d'un solide pulvérulent.

RMN:

$\delta_H$  (200MHz,  $CDCl_3$ ) 4.30 (t,  $^3J_{1,2}=6.3$  Hz, 2H,  $CH_2(1)$ ); 3.41 (t,  $^3J_{10,11}=6.9$  Hz, 2H,  $CH_2(11)$ ); 1.95-1.75 (m, 2H,  $CH_2(10)$ ); 1.65-1.5 (m, 2H,  $CH_2(2)$ ); 1.5-1.2 (m, 14H,  $CH_2(3-9)$ )

MS:

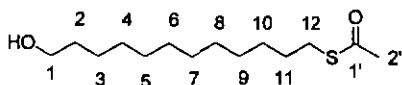
$m/z$  (DCI,  $NH_3$ ) 739, 737 (3),  $[MNH_4]^+$ ; 721, 719 (96),  $[M]^+$ ; 692, 690, (4),  $[M-CO]^+$ ; 664, 662, (6),  $[M-2CO]^+$ , 636, 634, (26)  $[M-3CO]^+$



***HO(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>Br (12)*** - Dans 500ml de HBr 48 %, on dissout 50 g (404.0 mmol) de 1,12 dodécane-1,12-diol dans un bain à ultrasons. La solution est transférée dans un extracteur en continu. On complète jusqu'au niveau du trop-plein. Le mélange chauffé à 70° est extrait en continu avec de la ligroïne (qualité 70-110°C). Après une nuit, l'extraction est arrêtée; le ballon de ligroïne est refroidi puis placé à -20°C pour faire cristalliser le produit. Après filtration, on obtient 45.9 g (46%) de 12 sous forme d'un solide blanc.

RMN:

$\delta_H$  (200MHz, CDCl<sub>3</sub>) 3.66 (t, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub>=6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>(1)); 3.43 (t, <sup>3</sup>J<sub>11,12</sub>=6.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>(12)); 1.87 (m, 2H, CH<sub>2</sub>(11)); 1.7-1.6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>(2)); 1.6-1.2 (m, 16H, CH<sub>2</sub>(3-10))



**$HO(CH_2)_{12}SCOCH_3$  (16)** - Dans 20ml d'éther, on introduit à l'aide d'une seringue 1.33 g (50.0 mmol) de 11-bromo-dodécanol. Lorsque le mélange est à reflux, 3.56 $\mu$ l (50 mmol, 3.81 g) d'acide thiol-acétique sont introduits à l'aide d'une seringue suivi de 7.00ml (50 mmol, 5.06 g) de triéthylamine. Après 6 h, le mélange est refroidi, filtré sur silice et évaporé pour fournir 1.50 g de produit brut. Après recristallisation dans le pentane, on obtient 1.24 g (96%) de 16 sous forme de cristaux blancs.

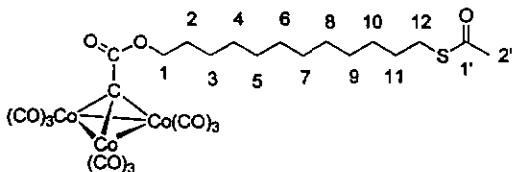
RMN:

$\delta_H$  (400MHz,  $CDCl_3$ ) 3.61 (t,  $^3J_{1,2}=6.6$  Hz, 2H,  $CH_2(1)$ ); 2.84 (t,  $^3J_{11,12}=7.4$  Hz, 2H,  $CH_2(12)$ ); 2.29 (s, 3H,  $CH_3(2')$ ); 1.6-1.5 (m, 4H,  $CH_2(2,11)$ ); 1.3-1.2 (m, 16H,  $CH_2(3-10)$ )

$\delta_C$  (100MHz,  $CDCl_3$ ) 196.8(CO); 63.7(1); 33.4(12); 31.6-29.8(4-9,2'); 29.7(2); 29.4(11); 26.4(3)

Analyse élémentaire:

C 64.63% (64.57 calc.); H 10.73 (10.84 calc.)



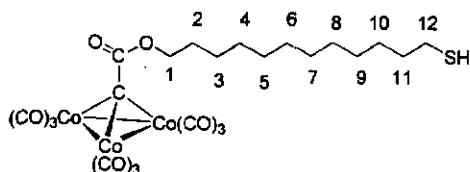
**$H_3COS(CH_2)_{17}OCCCCO_3(CO)_9$  (20)** – Selon la procédure standard, en partant de 2.65 g (5.50 mmol, 1.0 éq.) de  $ClCCO_3(CO)_9$ , 2.0 g (15 mmol, 3 éq.) de chlorure d'aluminium et de 1.37 g (5.0 mmol, 1éq.) de 16. Après 30min., le mélange réactionnel est lavé avec 300ml HCl 2N. Après extraction et purification par chromatographie par colonne (300 g  $SiO_2$ , 460 mm x 50 mm Ø, heptane/dichlorométhane 6:10), on obtient 2.53 g (66.0%) de 20 sous forme d'une huile violette.

RMN:

$\delta_H$  (200MHz,  $CDCl_3$ ) 4.3 (t,  $^3J_{1,2}=6.6\text{Hz}$ , 2H,  $CH_2$  (1)); 2.86 (t,  $^3J_{11,12}=7.4\text{ Hz}$ , 2H,  $CH_2$  (12)); 2.32 (s, 3H,  $CH_3(2')$ ); 1.8-1.5 (m, 4H,  $CH_2(2,11)$ ); 1.5-1.2 (m, 16H,  $CH_2(3-10)$ )

Analyse élémentaire:

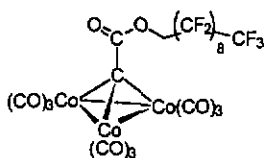
C 41.28 % (41.23 calc.); H 3.73 % (3.74 calc.)



***HS(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>OOC(CO)<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>***, (21) -Dans un ballon pointu taré de 20ml, on introduit environ 0,7ml de méthanol deutéré (CD<sub>3</sub>OD) le volume exact est déterminé par pesée. Un faible flux de HCl gazeux au sein du méthanol est appliqué via un capillaire en Téflon™ jusqu'à ce que l'on obtienne une concentration de 1 M (estimation par pesée). Dans cette solution, 10 mg (0.014 mmol) de dérivé S-acylé sont dissous. La réaction de déprotection, suivie par <sup>1</sup>H-NMR, est complète après 2 h. à 50°C.

RMN:

$\delta_{\text{H}}$  (200MHz, CD<sub>3</sub>OD) 4.22 (t, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub>=6.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>(1)); 2.42 (t, <sup>3</sup>J<sub>11,12</sub>=6.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>(12)); 1.8-1.6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>(2)); 1.6-1.4 (m, 2H, CH<sub>2</sub>(11)); 1.4-1.1 (m, 16H, CH<sub>2</sub>(3-10))



$CF_3(CF_2)_8CH_2OCCCCo_3(CO)_9$  (25) –Selon la procédure standard, en partant de 800 mg (6.0 mmol) de chlorure d'aluminium, 550 mg (1.2 mmol) de 1 et 500 mg (1.0 mmol) de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10 nonadécafluoro-1-décanol. Après chromatographie sur colonne (25 g  $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ /heptane 3:7), on obtient 610 mg (63%) de produit sous la forme d'un solide violet.

RMN:

$\delta_H$  (200MHz,  $CDCl_3$ ) 4.83 (t,  $^3J_{1,2}=13.5$  Hz, 2H,  $CH_2(1)$ )

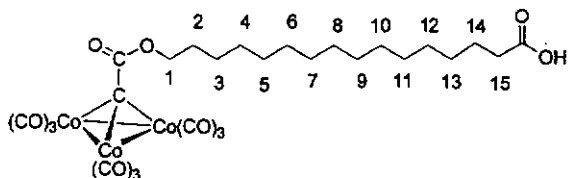
$\delta_F$  (188MHz,  $CDCl_3$ ) 73.06 (t,  $^3J_{8,9}=9.9$  Hz, 3F,  $CF_3$ ); 34.53 (m, 2F,  $CF_2$ ); 31.95 (m, 8F,  $CF_2$ ); 31.11 (m, 2F,  $CF_2$ ); 30.67 (m, 2F,  $CF_2$ ); 27.71 (m, 2F,  $CF_2$ )

MS:

$m/z$  (ES) 940 (11),  $[M-CO]^+$ ; 855 (51),  $[M-4CO]^+$ ; 828 (100),  $[M-5CO]^+$ ; 800 (21),  $[M-6CO]^+$ ; 772 (42),  $[M-7CO]^+$

Analyse élémentaire:

C: 26.04% (26.06 calc.); H: 0.22% (0.21 calc.)

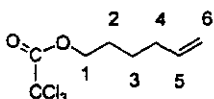


***HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>OOCCO<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> (23)*** –Selon la procédure standard. En partant de 1.15 g (2.4 mmol) de **1**, 3.0 g (22.5 mmol) AlCl<sub>3</sub> et 0.6 g (2.2 mmol) d'acide 16-hydroxyhexadécanoïque. On obtient, après extraction, 1.45 g de produit brut. Un lavage sur silice avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suivi d'une élution avec l'acétate d'éthyle fournit 1.22 g (75%) de **23** sous la forme d'un solide violet.

$\delta_{\text{H}}$  (200MHz, CDCl<sub>3</sub>) 4.30 (t,  $^3J_{15,16}=6.3$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>(16)); 2.36 (t,  $^3J_{2,3}=7.1$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>(1)); 1.80-1.50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>(3,15)); 1.50-1.05 (m, 20H, CH<sub>2</sub>(4-14))

MS:

*m/z* (ES) 1040 (2), [2M-17CO]; 1012 (7), [2M-18CO]; 711 (93), [M-CO]; 628 (100), [M-4CO]; 600 (14), [M-5CO]; 572 (47), [M-6CO]; 544 (61), [M-7CO]; 516 (37), [M-8CO]



**$H_2C:CH(CH_2)_4OOC CCl_3(CO)_2$  (28)** –A 150ml de THF, on ajoute 590 mg (501 mg, 5.0 mmol) de 5-hexèn-1-ol, suivi de 620  $\mu$ l (1.0 g, 5.5 mmol) de chlorure de trichloracétyle et de 830  $\mu$ l (606 mg, 5.5 mmol) de triéthylamine. Le mélange est chauffé à reflux durant 3h. Après évaporation du solvant, extraction et chromatographie sur silice (heptane/Acétate d'éthyle, 10:1), on obtient 1.16 g (94%) de **28** sous forme d'un liquide incolore.

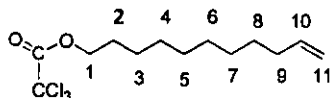
RMN:

$\delta_H$  (200MHz,  $CDCl_3$ ) 5.9-5.7 (m, 1H, CH (5)); 5.1-4.9 (m, 2H,  $CH_2$  (6)); 4.38 (t,  $^3J_{1,2}=6.6$  Hz, 2H,  $CH_2$ (1)); 2.2-2.0 (m, 2H,  $CH_2$  (4)); 1.9-1.7 (m, 2H,  $CH_2$  (2)); 1.6-1.4 (m, 2H,  $CH_2$  (3))

$\delta_C$  (50MHz,  $CDCl_3$ ) 162.1 (-COO-); 138.0 (5); 115.2 (6); 90.0 ( $Cl_3C$ -); 69.4 (1); 33.0 (4); 27.6 (2); 24.9 (3)

MS:

$m/z(DCI(NH_3))$  332  $mNH_4^+$  (100%)



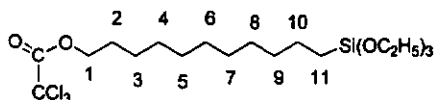
**$H_2C:CH(CH_2)_9OOCCHCl_3(CO)$ , (29)** –A 450ml de THF, on ajoute 5.03ml (4.26 g, 25.0 mmol) de 10-undécén-1-ol suivi de 3.09ml (5.0 g, 27.5 mmol) de chlorure de trichloracétyle et de 3.83ml (27.5 mmol) de triéthylamine. Le mélange est chauffé à reflux durant 3 h. Après évaporation du solvant, extraction et chromatographie sur silice (heptane/acétate d'éthyle, 10:1), on obtient 7.64 g (97%) de 29 sous la forme d'un liquide incolore.

Rf: 0.45

RMN:

$\delta_H$  (200MHz,  $CDCl_3$ ) 5.9-5.7 (m, 1H, CH (10)); 5.1-4.9 (m, 2H,  $CH_2$  (11)); 4.36 (t,  $^3J_{1,2}=6.6$  Hz, 2H,  $CH_2$ (1)); 2.2-2.0 (m, 2H,  $CH_2$  (9)); 1.9-1.7 (m, 2H,  $CH_2$  (2)); 1.5-1.2 (m, 2H,  $CH_2$  (3-8))

$\delta_C$  (50MHz,  $CDCl_3$ ) 162.1 (-COO-); 139.2 (10); 114.2 (11); 90.1 ( $Cl_3C$ -); 69.6 (1); 33.8 (9); 29.4; 29.1; 28.9; 28.2; 25.6

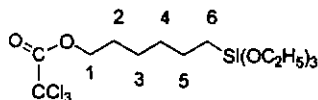


$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{11}\text{OCCCCl}_3$  (30) –A 4.74 g (15.0 mmol) de 29, on ajoute 2.46 g (15.0 mmol) de triéthoxysilane et 30 mg (0.08 mmol, 5%) de dichloro (1,5-cyclooctadiène) platine (II). Le mélange est agité 27 h. à température ambiante en présence de tamis moléculaire 3Å activé 15min sous vide à 400°C. Deux distillations successives au four à boule fournissent 5.1 g (71%) de 30 sous forme d'un liquide jaune pâle.

RMN:

$\delta_{\text{H}}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 4.36 (t,  $^3J_{1,2}=6.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$  (1)); 3.81 (q,  $^3J_{1,2}=7.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2$  (1')); 1.85-1.65(m, 2H,  $\text{CH}_2$  (2)); 1.5-1.1 (m, 16H,  $\text{CH}_2$  (3-10)); 1.22 (t,  $^3J_{1,2}=7.0$  Hz, 9H,  $\text{CH}_3$  (2')); 0.66 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ (11))

$\delta_{\text{C}}$  (50MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 162.1 (-COO-); 69.6 (1); 33.2 (10); 29.5; 29.2; 29.0; 28.2; 25.6(3); 22.8; 18.4 (2'); 10.4 (11)



$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{OCCCl}_3$  (31) –A 2.32 g (9.4 mmol) de 28, on ajoute 1.72ml (1.54 g, 9.4 mmol) de triéthoxysilane suivi de 20 mg (0.05 mmol, 5%) de dichloro (1,5-cyclooctadiène) platine (II). Le mélange est agité 3 h à température ambiante en présence de tamis moléculaire 3Å activé 15min sous vide à 400°C. Après distillations au four à boule, on obtient 2.2 g (57%) de 31 sous forme d'un liquide incolore.

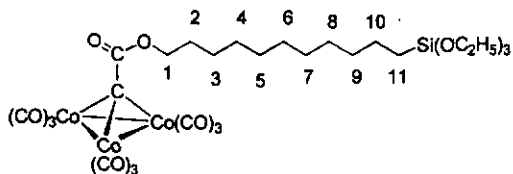
RMN:

$\delta_{\text{H}}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 4.36 (t,  $^3J_{1,2}=6.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$  (1)); 3.82 (q,  $^3J_{1,2}=7.1$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2$  (1')); 1.9-1.7(m, 2H,  $\text{CH}_2$  (2)); 1.5-1.3 (m, 6H,  $\text{CH}_2$  (3-5)); 1.23 (t,  $^3J_{1,2}=7.1$  Hz, 9H,  $\text{CH}_3$  (2')); 0.64 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ (6))

$\delta_{\text{C}}$  (50MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 163.4 (-COO-); 69.6 (1); 58.4 (1'); 32.5 (5); 28.11; 25.2; 22.65; 18.33 (2'); 10.35 (6)

MS

$m/z$  ( $\text{DCI}, \text{NH}_3$ ) 426 (61),  $[\text{MNH}_4]^+$ ; 409 (93),  $[\text{MH}]^+$ ; 380(21); 365 (100); 329 (39); 245 (20); 180 (34)



$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{11}\text{OCCCCo}_3(\text{CO})_9$  (33) –A 2.4 g (5.0 mmol) de **31** dans 200ml de THF, on ajoute 5 g (14.6 mmol) de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Le mélange est agité une nuit. Le solvant est évaporé et le mélange repris dans l'hexane est filtré et chromatographié (75 g  $\text{SiO}_2$ , heptane/dichlorométhane 2:8 puis heptane/acétate d'éthyle 95:5); on obtient 400 mg (10%) de **33** sous la forme d'un liquide visqueux violet.

MS:

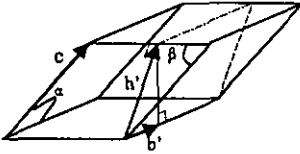
$m/z$  (ES) 819.5 (100) MS/MS<sub>819.5</sub> 802.1(44),  $[\text{M}]^+$

$m/z$  (EI) 718 (24),  $[\text{M}-3\text{CO}]^+$ ; 690 (53),  $[\text{M}-4\text{CO}]^+$ ; 662 (61),  $[\text{M}-5\text{CO}]^+$ ; 634 (66),  $[\text{M}-6\text{CO}]^+$ ; 606 (60),  $[\text{M}-7\text{CO}]^+$ ; 578 (100),  $[\text{M}-8\text{CO}]^+$ ; 550 (43),  $[\text{M}-9\text{CO}]^+$

## 8 Annexe

### 8.1 Calcul de la distance interfolleire :

Par la trigonométrie simple, la distance interplanaire d'une maille triclinique est :



$$h = \sqrt{h'^2 - b'^2}, \text{ avec}$$

$$h' = c \sin \beta$$

$$b' = c \cos \alpha$$

on trouve pour :

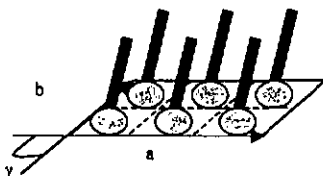
$$c = 29.039 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 114.14^\circ$$

$$\beta = 90.84^\circ$$

$$\text{une distance } h = \underline{26.496 \text{ \AA}}$$

## 8.2 Calcul de l'aire moléculaire à l'aide de la face ab



Par trigonométrie, on trouve :

pour la face ab du composé perfluoré contenant 6 molécules;

$$A_{\text{moléculaire}} = \frac{ab \sin \gamma}{6} = 59.36 \text{ \AA}^2$$

pour les faces ab et ac du composé modèle contenant 2 molécules

$$A_{\text{moléculaire}} = \frac{ab \sin \gamma}{2} = 57.64 \text{ \AA}^2$$

$$A_{\text{moléculaire}} = \frac{ac \sin \beta}{2} = 62.2 \text{ \AA}^2$$

$$A_{\text{moléculaire}} = ab \sin \gamma = 9.6 \times 9.5 \times \sin 78^\circ = 89 \text{ \AA}^2$$

pour les films de Langmuir-Blodgett du composé de Masoni déterminée par AFM

et pour la face ab du cristal du composé modèle

$$A_{\text{moléculaire}} = ab \sin \gamma = 9.165 \times 9.455 \times \sin 84.83^\circ = 86.30 \text{ \AA}^2$$

### 8.3 Calcul de l'angle de tilt théorique.

La section  $\square$  parallèle au plan ab du cristal, d'une chaîne perfluorocarbonée est égale, du fait de l'interdigitation, à la moitié de l'aire moléculaire calculée pour le cluster.

Soit :

$$\sigma = \frac{59.36}{2} = 29.68 \text{ \AA}^2$$

Or, la section perpendiculaire à l'axe des perfluorocarbones est de  $28.1 \text{ \AA}^2$ . l'angle que doit adopter la chaîne peut être estimé par

$$\text{Arc sin } \frac{28.10}{29.68} = 71.22^\circ$$

Cette valeur est à comparer avec l'angle de tilt moyen  $74.53^\circ$ , estimé à partir de la structure cristallographique.

### 8.4 Incréments de longueur et de volume associés aux groupes $CF_2$ et $CF_3$

Sur des bases cristallographique, la longueur de deux fluorocarbones a été estimé.

$C16F34 : 23.1 \text{ \AA}^2$

$C20F42 : 28.3 \text{ \AA}^1$

Par calcul en retour :

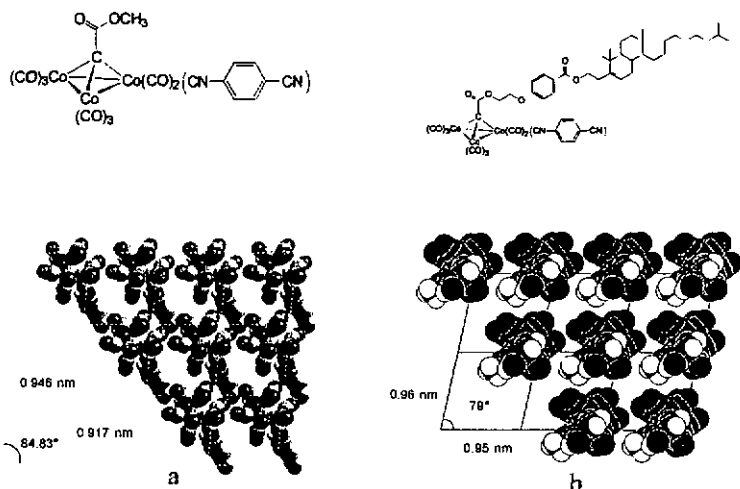
$$l_{CF_2} = \frac{28.3 - 23.1}{4} = 1.30 \text{ \AA}$$

$$l_{CF_3} = \frac{23.1 - (14 \times 1.30)}{2} = 2.38 \text{ \AA}$$

En multipliant par 28.1 ont accès aux incréments volumiques correspondant. :

### 8.5 Calcul de l'aire moléculaire d'un cluster de tricobalt substitué

Afin de s'assurer qu'il est raisonnable de considérer que l'aire moléculaire d'un cluster avec ou sans chaîne est comparable, nous avons extrait ces valeurs des données cristallographique obtenue pour un composé modèle sans chaîne de Masoni pour la comparer aux valeurs rapportées expérimentalement (Figure 1).



On trouve à partir de la structure cristallographique, une aire moléculaire de  $86.3 \text{ \AA}^2$  pour son composé modèle substitué en position équatoriale qui rejoint celles obtenues expérimentalement pour les films de Langmuir-Blodgett du composé similaire comportant une chaîne choléstérique. Soit  $89.0 \text{ \AA}^2$  déterminés par AFM et  $92.0 \text{ \AA}^2$  à partir de l'isotherme de compression à  $20^\circ\text{C}$ <sup>1</sup>.

- 1) Schwickert, H.; Strobl, G.; Kimmig, M. *J.Chem.Phys.* **1991**, *95*, 2800
- 2) Bunn, C.W.; Howells, E.R. *Nature* **1954**, *174*, 549
- 3) Masoni, C. *Clusters organométalliques amphiphiles: synthèse, caractérisation et organisation supramoléculaire par la techniques de Langmuir-Blodgett*; Université de Neuchâtel: 1994; pp 1-166.

**8.6 Paramètres cristallographiques (composé 25)**

C(111)-1620(3) 1300(2)357(19)52(12)  
C(112)890(3) 1584(18) 834(16)37(10)  
C(113)110(3) 2400(2)651(19)57(13)  
C(114) 1090(3) 2624(18)1501(16)36(10)  
C(115) -700(2) 2079(15)1384(13)20(8)  
C(116)-1260(3) 2510(2) 1574(18)48(11)  
C(117)-2060(2) 3001(16)2269(6) 46(11)  
C(118)-2210(2) 3060(4) 2802(10) 450(12)  
F(96) -2460(2) 3580(4) 3048(10) 452  
F(97) -2850(2) 2520(4) 2766(10) 452  
C(119)-1337(12)3155(11)3090(5)100(2)  
F(96)-665(12)3597(11)3021(5) 98  
F(99) -1196(12)2584(11)2916(5) 98  
C(120)-1398(10)3397(9) 3654(4) 74(15)  
F(100)-1289(10)4038(9) 3859(4) 74  
F(101)-2195(10)3066(9) 3711(4) 74  
C(121) -667(9) 3290(6) 3923(4) 48(11)  
F(102) 59(9) 3423(6) 3736(4) 48  
F(103) -950(9) 2661(6) 3649(4) 48  
C(122) -523(11)3747(8) 4492(4) 79(16)  
F(104)-1256(11)3590(8) 4665(4) 79  
F(105) -306(11)4373(8) 4565(4) 79  
C(123)226(19)3666(18)4755(17)200(4)  
F(106)411(19)3148(18)4437(17)203  
F(107)954(19)4206(18)4894(17)203  
C(124) -50(3) 3570(3) 5221(15) 800(2)  
F(108)190(3) 3100(3) 5253(15) 806  
F(109) -930(3) 3390(3) 5167(15) 806  
C(125)390(7) 4230(3) 5691(9)490(16)  
F(110)960(7) 4660(3) 5562(9)489  
F(111) -210(7) 4480(3) 5902(9)489  
C(126)880(6) 4100(4) 6070(2)700(17)  
F(112)510(9) 3470(5) 5980(4)846  
F(113)830(11)4490(7) 6540(2)846  
F(114) 1730(6) 4230(8) 6010(5)846  
O(56) -3070(2)600(15)1063(13)66(9)  
O(57)-681(19)49(14) 295(12)54(8)  
O(58) -1890(2) 1401(15) 4(13)63(9)  
O(59)1317(19)1265(13) 611(11)50(8)  
O(60) -30(2) 2562(14) 328(12)56(8)  
O(61)1620(2) 3333(15)1843(13)65(9)  
O(62) 570(2)662(15)1467(13)63(9)  
O(63) -1830(2) 1076(16)2157(13)70(9)  
O(64) 750(2) 2792(15)2653(13)64(9)  
O(65) -1691(18)2485(12)1942(10)45(7)  
O(66) -1070(2) 3024(14)1496(12)60(9)

---

C(96)5150(3) 3600(12)2694(5) 55(12)  
C(97)5144(10)3443(6) 3150(4) 62(14)  
F(77)5507(10)2985(6) 3068(4) 62  
F(78)4314(10)3206(6) 3217(4) 62  
C(98)5668(10)4075(6) 3626(4) 60(13)  
F(79)6430(10)4388(6) 3521(4) 60  
F(80)5208(10)4479(6) 3766(4) 60  
C(99)5855(9) 3911(5) 4059(3) 44(11)  
F(81)6446(9) 3610(5) 3954(3) 44  
F(82)5113(9) 3491(5) 4097(3) 44  
C(100) 6208(17)4528(7) 4567(4)120(2)  
F(83)5544(17)4725(7) 4745(4)123  
F(84)6797(17)5017(7) 4500(4)123  
C(101) 6644(9) 4378(6) 4950(3) 45(11)  
F(85)6120(9) 3806(6) 4935(3) 45  
F(86)7407(9) 4313(6) 4822(3) 45  
C(102) 6816(10)4920(7) 5487(4) 60(13)  
F(87)6054(10)4888(7) 5661(4) 60  
F(88)7171(10)5510(7) 5485(4) 60  
C(103) 7447(10)4842(8) 5834(4) 63(14)  
F(89)7238(10)4204(8) 5725(4) 63  
F(90)8275(10)5070(8) 5761(4) 63  
C(104) 7370(3) 5230(2) 6386(4)220(5)  
F(91)6570(3) 4960(2) 6471(4)220  
F(92)7500(3) 5850(2) 6482(4)220  
C(105) 8070(4) 5210(3) 6733(8)380(10)  
F(93)8050(6) 4590(3) 6570(2)459  
F(94)7890(5) 5420(5) 7204(11) 459  
F(95)8870(4) 5600(5) 6730(3)459  
O(45)2840(2)758(16)-127(14)70(10)  
O(46)2960(2) 2781(14)1112(12)55(8)  
O(47)5370(3) 2598(18) 482(15)87(11)  
O(48)5330(2)768(15)1769(13)64(9)  
O(49)3880(2)-81(15) 154(12)59(8)  
O(50)6490(2) 1852(17) 931(13)71(10)  
O(51)2050(3) 56(18) 716(15)86(11)  
O(52)2360(2) 2197(15)1950(12)62(9)  
O(53)3710(2) 1129(17)2344(15)82(11)  
O(54)4629(16)2960(10)2235(9) 43(7)  
O(55)5867(18)2849(12)1926(11)43(7)  
Co(16) -345(4) 1624(2) 1693(2) 37(11)  
Co(17)-1266(3) 1196(2)852(2) 36(1)  
Co(18)222(3) 2074(2) 1081(2) 34(1)  
C(106)280(3) 1070(2) 1571(17)44(11)  
C(107)-1240(3) 1310(2) 1996(19)59(13)  
C(108)350(3) 2340(2) 2262(19)55(12)  
C(109)-2270(4)890(3) 1000(2) 75(16)  
C(110) -940(2)491(18) 503(15)31(9)

F(61)6740(4) 6990(3) 3726(9)571  
C(78)5710(3) 6545(19)4154(8)700(2)  
F(62)4970(3) 6600(19)3991(8)708  
F(63)5470(3) 6040(19)4277(8)708  
C(79)6250(2) 7187(12)4618(7)180(4)  
F(64)5730(2) 7537(12)4825(7)184  
F(65)6910(2) 7553(12)4480(7)184  
C(80)6612(9) 7003(6) 5002(4) 45(11)  
F(66)7309(9) 6832(6) 4859(4) 45  
F(67)5996(9) 6491(6) 5028(4) 45  
C(81)6884(14)7607(7) 5523(5) 95(19)  
F(68)7382(14)8145(7) 5478(5) 95  
F(69)6166(14)7710(7) 5703(5) 95  
C(82)7406(10)7479(7) 5887(4) 55(12)  
F(70)8182(10)7469(7) 5745(4) 55  
F(71)6958(10)6894(7) 5878(4) 55  
C(83)7550(3) 8029(15)6424(5)210(4)  
F(72)7920(3) 8619(15)6424(5)212  
F(73)6780(3) 7997(15)6587(5)212  
C(84)8160(5) 7940(3) 6774(10) 450(13)  
F(74)7810(6) 7330(4) 6750(3)545  
F(75)8260(8) 8390(5) 7249(12) 545  
F(76)8950(5) 8020(6) 6630(3)545  
O(34)3400(2) 6395(15)1459(12)60(9)  
O(35)2780(2) 4390(17) 6(14)73(10)  
O(36)5560(3) 5930(18) 556(15)88(12)  
O(37)5410(3) 3992(18)1720(15)91(12)  
O(38)6440(3) 4970(2)727(17) 108(14)  
O(39)3660(2) 3299(17) 143(15)78(10)  
O(40)1960(2) 3608(18) 713(15)81(11)  
O(41)3680(2) 4150(17)2206(14)80(10)  
O(42)2640(2) 5594(18)2167(15)83(11)  
O(43)5680(2) 5641(14)2273(11)64(9)  
O(44)5090(3) 6350(2) 2206(17) 105(14)  
Co(13) 3950(3) 1838(12)847(2) 37(1)  
Co(14) 4736(4) 1210(3) 1063(2) 38(1)  
Co(15) 3401(3) 1362(2) 1449(2) 36(1)  
C(85)3250(2) 1187(17) 249(15)26(9)  
C(86)3390(3) 2406(18)1030(15)36(10)  
C(87)4870(3) 2280(2)630(2) 63(14)  
C(88)5080(3)1920(2) 1488(18)47(11)  
C(89)4210(2)404(18) 518(15)32(9)  
C(90)5870(6) 1390(4)800(3)140(3)  
C(91)2640(2)605(16)1014(14)23(8)  
C(92)2790(2) 1874(17)1738(14)28(9)  
C(93)3590(3) 1200(2) 1930(2) 61(14)  
C(94)4510(2) 1946(16)1473(14)27(9)  
C(95)5130(3) 2680(2) 1899(17)45(11)

F(46) 12173(12)8095(7) 4586(4) 75  
C(59) 13179(9) 7645(5) 4749(3) 40(10)  
F(47) 13935(9) 7567(5) 4617(3) 40  
F(48) 12632(9) 7072(5) 4722(3) 40  
C(60) 13357(12)8179(7) 5288(4) 78(16)  
F(49) 13768(12)8769(7) 5298(4) 78  
F(50) 12591(12)8175(7) 5451(4) 78  
C(61) 13929(10)8067(7) 5643(4) 60(13)  
F(51) 13653(10)7427(7) 5538(4) 60  
F(52) 14769(10)8252(7) 5575(4) 60  
C(62) 13860(3) 8470(2) 6192(4)260(6)  
F(53) 13050(3) 8220(2) 6279(4)263  
F(54) 13990(3) 9090(2) 6270(4)263  
C(63) 14549(13)8473(11)6557(5)110(2)  
F(55) 14483(17)7852(11)6437(7)130  
F(56) 14405(16)8753(15)7030(5)130  
F(57) 15357(13)8813(14)6519(8)130  
O(23)8410(2) 6365(16)1347(13)69(9)  
O(24)7640(2) 4197(17)6115(7)77(10)  
O(25) 10390(2) 5860(16) 429(14)74(10)  
O(26)8500(3) 3180(2)220(17) 103(13)  
O(27) 10710(4) 4210(2) 1700(2)134(17)  
O(28) 11420(3) 4910(2)543(17) 104(14)  
O(29)7230(5) 3690(3) 1010(3)180(2)  
O(30)8100(3) 5890(2) 2271(17) 107(14)  
O(31)9510(4) 4720(2) 2480(2)141(19)  
O(32) 10478(19)6486(15)2169(12)74(10)  
O(33) 11340(4) 5980(2) 1680(2)132(17)  
Co(10) 4056(4) 5274(3)971(2) 41(2)  
Co(11) 4724(4) 4502(3) 1064(2) 38(2)  
Co(12) 3455(4) 4688(3) 1493(2) 39(2)  
C(64)3640(3) 5970(2) 1283(17)44(11)  
C(65)3260(3) 4750(19) 371(16)37(10)  
C(66)4980(4) 5710(2)730(2) 69(15)  
C(67)5160(3) 4250(2) 1460(17)44(11)  
C(68)5820(3) 4800(2)880(2) 62(14)  
C(69)4120(4) 3760(3)510(2) 68(15)  
C(70)2500(3) 4020(2) 1044(18)46(11)  
C(71)3570(2) 4371(17)1911(15)30(9)  
C(72)2950(3) 5290(2) 1900(2) 62(14)  
C(73)4600(2) 5295(16)1572(14)26(8)  
C(74)5140(3) 5820(2) 2011(19)56(13)  
C(75)6070(3) 6130(2) 2817(11)80(17)  
C(76)5660(6) 5940(3) 3227(8)700(2)  
F(58)5590(6) 5320(3) 3119(8)720  
F(59)4860(6) 5990(3) 3248(8)720  
C(77)6270(4) 6420(3) 3737(9)570(18)  
F(60)6840(4) 6160(3) 3829(9)571

F(31)9283(19)8310(3) 5264(6)320  
C(40) 10790(3) 8950(3) 5570(8)330(8)  
F(32) 11480(3) 9310(3) 5440(8)331  
F(33) 10890(3) 8390(3) 5486(8)331  
C(41) 10750(5) 9330(6) 6132(8)580(17)  
F(34) 10890(5) 9960(6) 6244(8)579  
F(35)9960(5) 9060(6) 6231(8)579  
C(42) 11470(6) 9290(6) 6450(14) 600(2)  
F(36) 11210(9) 8690(7) 6440(7)723  
F(37) 11620(12)9750(9) 6930(2)713  
F(38) 12220(8) 9390(12)6260(5)713  
O(12) 11710(3) 9870(2) 1947(17) 102(13)  
O(13) 11360(2) 7855(15) 850(13)65(9)  
O(14) 10071(18)9097(13) 369(11)47(7)  
O(15)8380(2) 9595(16)1098(14)73(10)  
O(16) 10110(3)10075(19)2558(16)89(12)  
O(17)7430(3) 8573(18)2106(15)87(11)  
O(18)8043(19)8021(14) 106(12)52(8)  
O(19)7110(2) 7106(17)1223(14)78(10)  
O(20)9340(2) 6717(14) 381(12)58(8)  
O(21)9118(19)8014(14)2248(10)56(8)  
O(22) 10410(2) 7977(16)2014(14)73(10)  
Co(7)9040(4) 5266(3)932(3) 49(2)  
Co(8)9789(4) 4544(3) 1048(3) 64(2)  
Co(9)8738(5) 4893(3) 1608(3) 67(2)  
C(43)8700(4) 5910(3) 1170(2) 79(16)  
C(44)8150(3) 4580(2)420(2) 60(13)  
C(45)9820(3) 5600(2)570(2) 61(13)  
C(46)9100(4) 3690(3)570(3) 91(19)  
C(47) 10270(5) 4360(3) 1410(3)110(2)  
C(48) 10750(5) 4770(3)750(3)110(2)  
C(49)8030(6) 4080(4) 1290(3)130(3)  
C(50)8380(5) 5360(4) 1930(3)130(3)  
C(51)9280(5) 4740(3) 2090(3)110(2)  
C(52)9820(4) 5280(3) 1450(2) 90(19)  
C(53) 10600(4) 6080(3) 1820(2) 81(17)  
C(54) 11250(4) 6950(3) 2600(12) 140(3)  
C(55) 11340(4) 6830(2) 3073(18) 420(11)  
F(39) 11500(4) 6280(2) 2954(18) 421  
F(40) 10580(4) 6780(2) 3259(18) 421  
C(56) 12099(18)7422(10)3473(6)150(3)  
F(41) 12804(18)7576(10)3258(6)153  
F(42) 11857(18)7949(10)3680(6)153  
C(57) 12323(13)7218(7) 3882(5) 95(19)  
F(43) 11584(13)6831(7) 3952(5) 95  
F(44) 12860(13)6876(7) 3728(5) 95  
C(58) 12768(12)7829(7) 4379(4) 75(16)  
F(45) 13395(12)8277(7) 4290(4) 75

F(16) 18120(3) 9720(5) 5929(10) 621  
C(21) 17600(5)10310(5) 6653(14) 560(17)  
F(17) 17030(10) 10620(9) 6780(3)673  
F(18) 18360(5)10680(9) 6974(16) 673  
F(19) 17280(12)9730(5) 6680(2)673  
O(1)12610(3) 8050(2) 2066(17) 105(14)  
O(2)14970(3) 9750(2) 2620(2)123(16)  
O(3)13190(3) 9391(19)1145(16)92(12)  
O(4)15030(2) 9357(17) 552(14)77(10)  
O(5)16620(3) 9750(2) 2025(19) 115(15)  
O(6)16420(3) 8019(18) 675(15)91(12)  
O(7)14540(2) 6688(15) 271(13)63(9)  
O(8)12180(2) 6908(15)1025(12)60(9)  
O(9)13210(3) 7995(18)50(16)89(12)  
O(10) 14960(2) 8091(17)2257(15)86(11)  
O(11) 15330(2) 7431(17)1559(14)79(10)  
Co(4) 10253(3) 8703(2) 1208(2) 36(1)  
Co(5)9017(4) 8956(3) 1650(2) 40(2)  
Co(6)8747(4) 7833(2)948(2) 38(2)  
C(22) 10150(3) 8954(18) 713(16)38(10)  
C(23) 11060(3) 9400(2) 1642(17)45(11)  
C(24) 10870(3) 8160(2) 1004(18)51(12)  
C(25)8650(3) 9344(19)1318(16)37(10)  
C(26)9650(4) 9620(3) 2170(2) 71(15)  
C(27)8080(4) 8760(3) 1910(2) 73(15)  
C(28)8300(3) 7922(19) 434(17)40(10)  
C(29)7710(3) 7380(2) 1058(17)47(11)  
C(30)9060(3) 7145(18) 619(16)37(10)  
C(31)9460(3) 8286(19)1575(16)40(10)  
C(32)9720(3) 8040(2) 1923(18)49(12)  
C(33)9300(2) 7910(2) 2712(12)68(14)  
C(34)8486(10)7947(9) 2967(5) 75(16)  
F(20)8430(10)8540(9) 3093(5) 75  
F(21)7758(10)7491(9) 2642(5) 75  
C(35)8543(9) 7834(7) 3436(4) 57(13)  
F(22)8586(9) 7235(7) 3304(4) 57  
F(23)7809(9) 7844(7) 3634(4) 57  
C(36)9339(9) 8347(8) 3837(4) 68(14)  
F(24) 10059(9) 8199(8) 3716(4) 68  
F(25)9466(9) 8941(8) 3855(4) 68  
C(37)9187(9) 8366(9) 4359(4) 85(17)  
F(26)8768(9) 7754(9) 4308(4) 85  
F(27)8684(9) 8725(9) 4560(4) 85  
C(38) 10074(11)8667(14)4708(6)140(3)  
F(28) 10563(11)9222(14)4683(6)137  
F(29) 10508(11)8246(14)4558(6)137  
C(39)9927(19)8820(3) 5254(6)320(8)  
F(30)9687(19)9350(3) 5446(6)320

Table 5. Atomic coordinates ( $\times 10^{-4}$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for sv3-28.U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

---

x y z U(eq)

---

Co(1) 13975(4) 8743(3) 1647(3) 57(2)  
Co(2) 15264(4) 8699(3) 1185(3) 46(2)  
Co(3) 13832(4) 7746(3) 864(2) 41(2)  
C(1) 13010(6) 8460(4) 1970(3) 140(3)  
C(2) 14400(5) 9320(3) 2220(3) 110(2)  
C(3) 13480(3) 9180(2) 1400(2) 67(14)  
C(4) 15100(3) 9100(2) 822(19) 53(12)  
C(5) 16080(4) 9350(3) 1680(2) 69(15)  
C(6) 15900(3) 8300(2) 886(17) 43(11)  
C(7) 14210(2) 7060(17) 466(15) 30(9)  
C(8) 12800(4) 7170(3) 960(2) 72(15)  
C(9) 13530(3) 7920(2) 390(2) 64(14)  
C(10) 14620(3) 8169(19) 1503(17) 44(11)  
C(11) 15010(3) 7820(2) 1753(18) 50(12)  
C(12) 15460(4) 7960(3) 2619(9) 140(3)  
C(13) 15930(3) 8510(4) 3150(2) 540(18)  
F(1) 16540(3) 8360(4) 3340(2) 536  
F(2) 16330(3) 9080(4) 3130(2) 536  
C(14) 15223(19) 8574(16) 3493(8) 350(19)  
F(3) 14528(19) 8587(16) 3254(8) 351  
F(4) 14953(19) 8051(16) 3596(8) 351  
C(15) 15600(15) 9206(10) 3986(6) 110(2)  
F(5) 16052(15) 9708(10) 3885(6) 109  
F(6) 14942(15) 9350(10) 4219(6) 109  
C(16) 16209(10) 9114(7) 4332(5) 58(13)  
F(7) 17025(10) 9261(7) 4223(5) 58  
F(8) 15920(10) 8485(7) 4261(5) 58  
C(17) 16220(3) 9570(2) 4884(6) 250(5)  
F(9) 16350(3) 10180(2) 4934(6) 246  
F(10) 15440(3) 9350(2) 5020(6) 246  
C(18) 16960(3) 9590(3) 5224(7) 340(7)  
F(11) 16890(3) 8970(3) 5128(7) 345  
F(12) 17740(3) 9890(3) 5135(7) 345  
C(19) 16880(3) 9960(3) 5780(6) 260(6)  
F(13) 16240(3) 9570(3) 5914(6) 264  
F(14) 16670(3) 10490(3) 5841(6) 264  
C(20) 17770(3) 10180(5) 6111(10) 620(19)  
F(15) 18320(3) 10740(5) 6111(10) 621

Table 4. Computer Programs used for sv3-28.

---

Data collection program EXPOSE, Stoe & Cie Company, Germany

Cell refinement program CELL, Stoe & Cie Company, Germany

Data reduction program XRED, Stoe & Cie Company, Germany

Structure Solving Program SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)

Structure Refinement Program SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

Pictures drawn with ?

Tables made with SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

---

Number of refined Parameters 937

Goodness-of-fit on  $F^2$  0.936

$S = \left[ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n-p} \right]^{1/2}$ , n= number of reflections,  
p= Parameters used.

Definition of w

calc  $w = 1 / \left[ \sigma^2(F_o^2) + (0.2000P)^2 + 0.0000P \right]$  where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Maximum delta/sigma 1.069

Maximum e-density 2.519 e.A<sup>-3</sup>

Minimum e-density 1.935 e.A<sup>-3</sup>

---

Table 2. Data Collection Details for sv3-28.

---

Diffractometer IPDS, Stoe & Cie Company, Germany

Scan method Phi oscillation scans

Number of Reflections measured 27562

Number of Independent reflections 27562

Number of observed reflections 4617

Criterion for recognizing  $>2\sigma(I)$

$R(\text{int}) = 0.0000$

Theta range for data collection 1.68 to 24.11 deg.

Index ranges  $-18 \leq h \leq 18$ ,  $-26 \leq k \leq 24$ ,  $0 \leq l \leq 33$

Number of standards ?

Intensity variation ?%

$F(000) 5616$

---

Table 3. Refinement Details for sv3-28.

---

Refinement method Full-matrix least-squares on  $F^2$

Final R indices ( $I > 2\sigma(I)$ )  $R1 = 0.1976$ ,  $wR2 = 0.4922$

R indices (all data)  $R1 = 0.3862$ ,  $wR2 = 0.5414$

$R1 = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|}$

$wR^2 = \frac{\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum(wF_o^4)}^{1/2}$

H-locating and refining Method mixed

Number of reflections used 27562

Number of L.S. restraints 108

Table 1. Crystal data table for sv3-28.

---

Identification code sv3-28

Crystal shape bloc

Crystal colour black

Crystal size 0.50 x 0.50 x 0.40 mm

Empirical formula  $C_{21} H_2 Co_3 F_{19} O_{11}$

Formula weight 968.02

Crystal system triclinic

Space group  $P - 1$

Unit cell dimensions  $a = 16.015(2)$  Å  $\alpha = 114.143(14)$  deg.

$b = 23.448(3)$  Å  $\beta = 90.843(15)$  deg.

$c = 29.040(3)$  Å  $\gamma = 108.484(14)$  deg.

Volume  $9305(2)$  Å<sup>3</sup>

Cell refinement parameters

Reflections 5000 (plus equivalents)

Angle range  $2.15 < \theta < 25.08$

Z 12

Density (calculated)  $2.073$  g/cm<sup>3</sup>

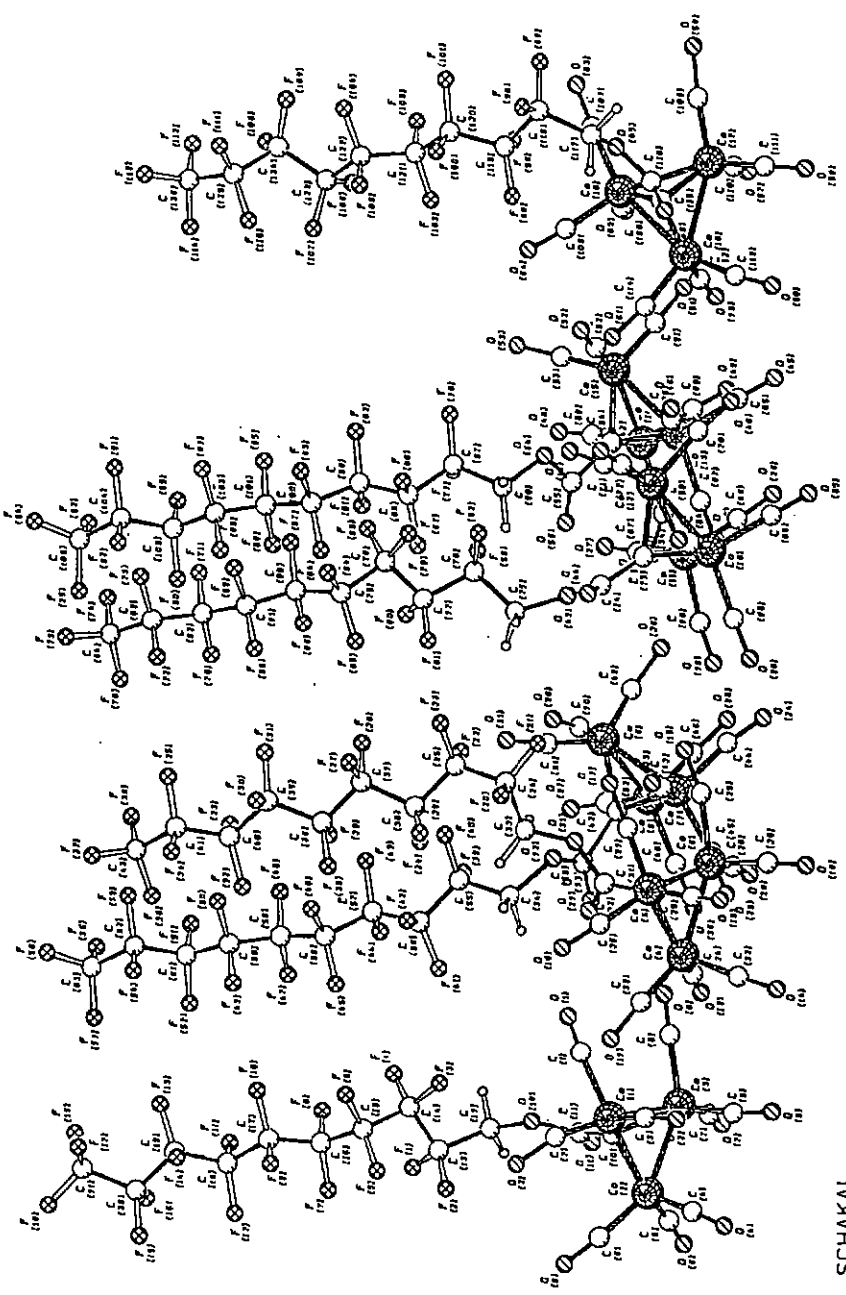
Radiation used MoK $\alpha$

Wavelength  $0.71073$  Å

Linear absorption coefficient  $1.755$  mm<sup>-1</sup>

Temperature  $223(2)$  K

---



SCHAKAL