



THÈSE

présentée à

L'Université de Bordeaux I

pour obtenir le grade de

Docteur en chimie

spécialité

Chimie Organique

par

Artur Motreff-Zeisser

Modification de surfaces de téflon et de SiO₂ par adsorption de complexes de cuivre(II)-
carboxylates perfluorés : élaboration de surfaces auto-adaptatives, hydrophiles et
coordinantes appliquées à la préparation de couches minces de porphyrines

Soutenue publiquement le 21 octobre 2010 devant la commission d'examen :

Chantal Larpent	Professeur, Versailles	Rapporteur
Marie-Pierre Krafft	Directeur de Recherche, Strasbourg	Rapporteur
Corine Mathonière	Professeur, Bordeaux	Examineur
Stéphane Ménage	Directeur de Recherche, Grenoble	Examineur
Jean-Marc Vincent	Directeur de Recherche, Bordeaux	Examineur

Table des matières

Liste des sigles et abréviations.....	7
Introduction générale.....	9
Chapitre I : Modification de surfaces non-fluoreuses et fluoreuses : applications à la formation de couches minces de porphyrines.....	11
I. Couches minces de porphyrines et de fullerènes.....	12
I.A. Modifications covalentes de surfaces.....	12
I.B. Modifications non-covalentes.....	15
I.C. Immobilisation sur des surfaces par liaisons hydrogènes.....	17
I.D. Multicouches de porphyrines et de C ₆₀	19
II. Chimie fluoreuse et modifications de surfaces.....	21
II.A. Applications exploitant des matériaux inorganiques fluoreux.....	22
II.A.1. Recyclage de catalyseurs fluoreux lourds.....	22
II.A.2. Séparations sur silice fluoreuse.....	23
II.A.3. Séparation sur membranes d'alumine modifiée.....	25
II.A.4. Synthèse parallèle.....	26
II.A.5. Détection par biopuces.....	28
II.B. Fluoropolymères.....	29
II.B.1. Modification covalente.....	31
II.B.1.1. Traitement chimique.....	31
II.B.1.2. Traitement par plasma	33
II.B.1.3. Traitement par irradiation.....	34
II.B.1.4. Traitement par électrochimie	35
II.B.2. Modifications non-covalentes.....	36
II.B.2.1. Adsorption de catalyseurs sur ruban de téflon.....	36
II.B.2.2. Adsorption de protéines sur fluoropolymères.....	37
II.B.2.3. Adsorption de polymères hydrocarbonés.....	38
II.B.2.4. Membrane en téflon-AF.....	39

Chapitre II : Réactivité à l'état solide de complexes binucléaires de cuivre(II)-carboxylates fluorés vis à vis de l'eau. Étude des propriétés magnétiques.....41

I. Synthèse et caractérisation de $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2)_4(\text{acétone})_2]$, (1).....	43
I.A. Synthèse de 1	43
I.B. Caractérisations de 1	43
I.B.1. Analyse aux RX.....	43
I.B.2. Spectre IR de 1	46
I.B.3. Spectre UV-Visible de 1	47
I.B.4. Analyse élémentaire de 1	48
II. Synthèse et caractérisations de $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2)_4(\text{HNEt}_3)_2]$, (2).....	49
II.A. Synthèse de 2	49
II.B. Analyse RX de 2	49
II.C. Biopersistance et toxicité du PFOA.....	51
III. Synthèse et caractérisation de $[\text{Cu}_2(\text{C}_{14}\text{F}_{29}\text{O}_4\text{CO}_2)_4(\text{acétone})_2]$, (3).....	52
III.A. Synthèse de 3	53
III.B. Caractérisations de 3	53
III.B.1. Spectre IR de 3	53
III.B.2. Solubilité de 3	54
III.B.3. Analyse élémentaire.....	56
IV. Réactivité de 1 à l'état solide vis à vis de l'eau.....	56
IV.A. Changements d'aspects macroscopiques.....	56
IV.B. Modifications du spectre ATR-FTIR lors de l'hydratation.....	57
IV.C. Modifications des spectres RX sur poudre.....	59
IV.D. Mesure de la quantité d'eau absorbée par 1	61
V. Modifications des propriétés magnétiques de 1 induites par l'humidité.....	63
V.A. Spectres RPE.....	63
V.B. Susceptibilité magnétique.....	67
VI. Proposition d'un mécanisme d'hydratation du complexe 1	68
VII. Réversibilité de l'hydratation.....	70

VII.A. Étude par IR.....	70
VII.B. Étude par RPE.....	71
VII.C. Étude par magnétisme.....	72
VIII. Conclusion et perspectives.....	73
Chapitre III : Chimisorption de complexes de cuivre(II)-carboxylates fluorés sur SiO₂ : caractérisation des propriétés de surface et applications à la préparation de monocouches de porphyrines.....	74
I. Chimisorption de 1 et 2 sur SiO ₂	76
I.A. Méthodologie.....	76
I.B. Caractérisation de la surface.....	76
I.B.1. Dosage du cuivre.....	76
I.B.2. Analyse de la surface modifiée par microscopie.....	78
I.B.2.1. Microscopie AFM.....	78
I.B.2.2. Microscopie HRSEM.....	80
I.B.2.3. Microscopie confocale de fluorescence.....	81
II. Propriétés des surfaces de SiO ₂ modifiées.....	83
II.A. Mouillabilité de la surface.....	83
II.B. Modification des surfaces par chimie de coordination.....	84
II.B.1. Préparation de couches minces de porphyrines.....	85
II.B.1.1. Méthodologie.....	85
II.B.1.2. Caractérisation de la surface.....	86
II.B.1.2.1 Absorption UV-Visible.....	86
II.B.1.2.2 Mesure de l'angle de contact.....	88
II.B.1.2.3 Microscopie confocale de fluorescence.....	88
II.B.1.2.4 Microscopie optique non linéaire de seconde harmonique.....	90
II.B.1.2.5 Analyse en XPS.....	91
II.B.2. Relargage de la couche de porphyrine.....	93
II.B.3. Préparation de multicouches de porphyrines.....	94
II.B.3.1. Méthodologie.....	94

II.B.3.2. Caractérisation de la multicouche de porphyrines.....	94
III. Tentative de préparation d'une couche de fullerène	96
III.A. Méthodologie.....	97
III.B. Caractérisation de la surface.....	97
III.B.1. Absorption UV-Visible.....	97
III.B.2. Analyse XPS.....	100
IV. Réalisation d'une multicouche hétéromoléculaire.....	101
Chapitre IV : Physisorption de complexes de cuivre(II)-carboxylates sur le téflon : caractérisation et étude des propriétés de surface.....	103
I. Méthodologie de modification de la surface du téflon.....	104
I.A. Ruban de téflon : un matériau « poreux ».....	104
I.B. Surface de téflon rigide.....	105
II. Caractérisation des surfaces modifiées.....	105
II.A. Dosage du cuivre.....	105
II.B. Spectroscopie et microscopie de surfaces.....	106
II.B.1. Spectres ATR-FTIR.....	106
II.B.2. Microscopie ESEM.....	107
II.B.3. Microscopie AFM.....	108
III. Mouillabilité des surfaces modifiées.....	109
III.A. Action de l'eau sur le ruban de téflon modifié.....	109
III.B. Action de l'eau sur les morceaux de téflon rigides modifiés.....	111
IV. Propriétés complexantes des surfaces modifiées.....	112
IV.A. Piégeage de dérivés anthracéniques en solution aqueuse.....	112
IV.B. Immobilisation d'une porphyrine à la surface du téflon.....	114
Conclusion générale.....	117
Chapitre V : Partie expérimentale.....	119
I. Synthèse de complexes fluorés de cuivre(II).....	120
I.A. Synthèse de $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2)_4(\text{acétone})_2]$, (1).....	120
I.B. Synthèse de $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2)_4(\text{HNEt}_3)_2]$, (2).....	121

I.C. Synthèse de $[\text{Cu}_2(\text{C}_{14}\text{F}_{29}\text{O}_4\text{CO}_2)_4(\text{acétone})_2]$, (3).....	121
II. Techniques d'analyses spectroscopiques.....	122
II.A. Spectres IR.....	122
II.B. Spectres UV-Visible.....	122
II.C. Spectres RPE.....	122
II.D. Analyse RX.....	123
II.E. Magnétisme.....	123
III. Microscopies.....	124
III.A. Microscopie confocale de fluorescence.....	124
IV. Dosages colorimétriques du cuivre(II).....	125
IV.A. dosage à la dithizone.....	125
IV.A.1. Sur le verre.....	125
IV.A.2. Sur le téflon.....	127
IV.B. Dosage à la TPP.....	127
Publications.....	129

Liste des sigles et abréviations

AFM	Microscope à Force Atomique
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflectance Fourier Transformed InfraRed
BzCl ₂	orthodichlorobenzène
DCM	Dichlorométhane
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
ϵ	Coefficient d'extinction molaire
ECTFE	Polyéthylène-co-chlorotrifluoroéthylène
ESEM	Microscope Electronique Environnemental à Balayage
ETFE	Tétrafluoroéthylène-alt-éthylène
EtOH	Ethanol
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FEP	Polytétrafluoroéthylène-co-hexafluoropropylène
HC	Hydrocarbure
HPLC	Chromatographie Liquide Haute performance
HRSEM	Microscope Electronique à Balayage Haute Résolution
IR	Infrarouge
ITO	Oxyde d'indium et d'étain
J	Constante de couplage magnétique
MeOH	Méthanol
NEt ₃	Triéthylamine
OTf	Triflate
PCTFE	Polychlorotrifluoroéthylène
PFA	Polytétrafluoroéthylène-co-perfluoroalkoxy
PFC	Perfluorocarbure
PFD	Perfluorodécane
PFOA	Acide perfluorooctanoïque
PTFE	Polytétrafluoroéthylène (téflon)
PVDF	Fluorure de polyvinylidène

RPE	Résonance Paramagnétique Électronique
R_{rms}	Indice de rugosité
RX	Rayons X
SAXS	Diffraction des rayons X aux petits angles
SHG	Génération de Seconde Harmonique
téflon AF	Poly-4,5-difluoro-2,2-bistrifluorométhyl-1,3-dioxole- co-tétrafluoroéthylène
TFT	Trifluorotoluène
TG-MS	Termogravimétrie couplée avec un spectromètre de masse
THF	Tétrahydrofurane
TPP	<i>méso</i> -tétraphénylporphyrine
TPyP	<i>méso</i> -tétrapyridineporphyrine
u.a.	Unité arbitraire
UV	Ultraviolet
XPS	Spectrométrie Photoélectronique aux rayons X

Introduction générale

La chimie de coordination est un outil puissant pour réaliser des assemblages moléculaires en mono ou multicouche présentant, dans certains cas, un contrôle élevé de l'agencement moléculaire [1]. Un intérêt tout particulier est porté à la formation de films de porphyrines, phtalocyanines et autres molécules conjuguées, en raison des nombreuses applications auxquelles elles sont associées : élaboration de dispositifs photovoltaïques et opto-électroniques [2], détection optique [3], ou catalyse [4]. Nous avons étudié l'adsorption de complexes de cuivre(II)-carboxylates fluoreux sur SiO₂ et sur téflon. Les surfaces résultantes sont à la fois hydrophiles et coordinantes ce qui permet d'y complexer efficacement des porphyrines modifiées par des tags pyridines. Le premier chapitre de cette thèse apporte des éléments bibliographiques sur la préparation de couches minces de porphyrines impliquant des liaisons covalentes ou non-covalentes. Les principales techniques utilisées pour modifier des surfaces fluoreuses y sont également décrites. Le deuxième chapitre présente la synthèse et la caractérisation des complexes de cuivre(II)-carboxylates fluoreux **1-3**. Le complexe **1** à l'état solide, possède une affinité remarquable avec l'eau, ses propriétés magnétiques sont radicalement modifiées lors du processus d'hydratation. Une proposition de structure du complexe hydraté ainsi qu'une étude réalisée sur la réversibilité du mécanisme d'hydratation sont décrites. Le troisième chapitre traite de la chimisorption des complexes de cuivre fluoreux **1** et **2** conduisant à des monocouches de cuivre. La formation et la caractérisation par microscopies et spectroscopies de couches minces de porphyrines sur les surfaces de SiO₂ modifiées sont également décrites. La stratégie de formation de ces films est appliquée à un dérivé de fullerène avec un succès limité. Le quatrième chapitre traite de la modification de la surface du téflon par un procédé de

[1] H. Nishihara, K. Kanizuka, Y. Nishimori, Y. Yamanoi, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 2674-2687.

[2] (a) H. Imahori, S. Fukuzumi, *Advan. Funct. Mater.*, **2004**, 14, 525-536; (b) C. Di Natale, D. Salimbeni, R. Paolesse, A. Macagnano, *Sens. Actat. B Chem.*, **2000**, 65, 220-226.

[3] I. Okura, *J. Porph. Phthalocyan.*, **2002**, 6, 268-270.

[4] B. Meunier, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 1411-1456.

physisorption impliquant le complexe **3**. La mouillabilité de la surface de ce matériau modifiée par **3** est grandement affectée par la présence du complexe. Il est possible d'y former un film de porphyrines ce qui laisse envisager de multiples applications pour le téflon ainsi modifié. Le cinquième chapitre précise finalement des détails expérimentaux.

**Chapitre I : Modification de surfaces non-fluoreuses et
fluoreuses : applications à la formation de couches
minces de porphyrines**

I. Couches minces de porphyrines et de fullerènes

A l'heure du réchauffement climatique, l'utilisation d'énergies renouvelables et notamment de l'énergie solaire est au cœur de bien des débats. Les cellules photovoltaïques organiques représentent une alternative prometteuse aux cellules inorganiques pour baisser les coûts de production de l'électricité photovoltaïque. Elles sont constituées d'un substrat recouvert d'une ou de plusieurs couches de molécules organiques qui sous l'action d'un rayonnement lumineux vont produire des paires électrons/trous. Ces paires sont ensuite dissociées sous l'action d'un potentiel ce qui génère un courant photo-électrique. Les porphyrines bonnes donneuses d'électrons sont souvent associées aux fullerènes bons accepteurs d'électrons pour former un système organique photosensible. Une irradiation génère dans ce système des séparations de charges aux durées de vie longues avec un rendement quantique élevé. L'une des difficultés auxquelles est confrontée la Recherche sur la fabrication de ce type de cellules solaires est de réussir à associer des molécules organiques avec un substrat qui peut être métallique, inorganique ou polymérique [5]. Nous nous intéresserons dans un premier temps à décrire les techniques développées pour immobiliser sur une surface des fullerènes et des porphyrines par des liaisons covalentes, des liaisons hydrogènes, ou des liaisons de coordinations. Dans un deuxième temps, nous décrirons une étude portant sur la formation de multicouches de ces composés.

I.A. Modifications covalentes de surfaces

Les silanes sont connus pour réagir avec les fonctions silanols du verre et ainsi former des liaisons covalentes Si–O–Si fortes [6]. Hoffbauer a démontré que la TPyP pouvait

[5] T. L. Benanti, D. Venkataraman, *Photosynthesis Research*, **2006**, 87, 73–81.

[6] Y. C. Araujo, P. G. Toledo, V. Leon, H. Y. Gonzalez, *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, 176, 485–490.

dans un second temps être greffée sur une plaque de silice modifiée par du (p-(chlorométhyl)phényl) trichlorosilane [7] (Figure 1).

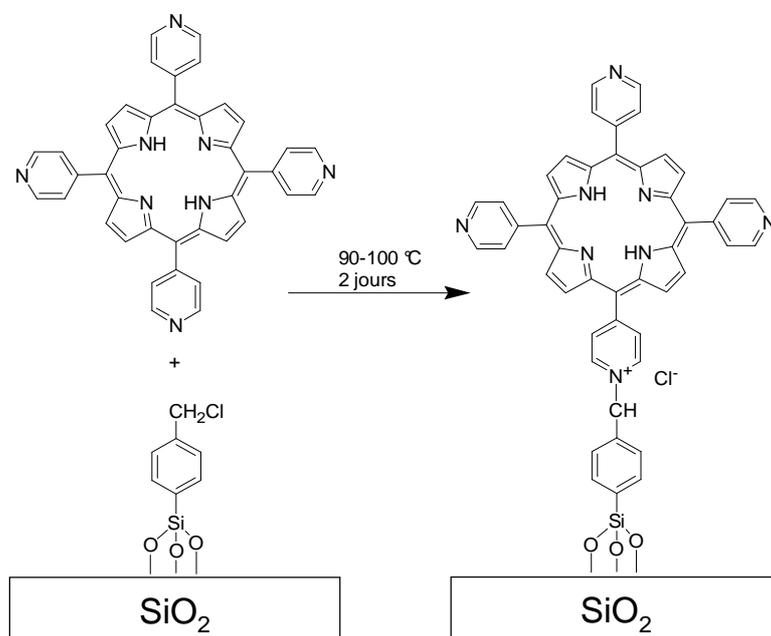


Figure 1 : Greffage covalent de TPyP sur plaque de SiO₂ (Adaptée de la référence [7]).

La densité de porphyrines adsorbées a été évaluée à $\sim 2.10^{-7}$ mol.cm⁻² et l'épaisseur du film à ~ 17 Å ce qui laisse penser que les porphyrines sont organisées en monocouche. Il est remarquable qu'un tel système fournisse un signal SHG intense ($\chi_{zzz} \sim 2.10^{-8}$ esu). Un des intérêts du greffage covalent est que les porphyrines sont immobilisées de manière irréversible. Par contre les conditions de greffage (température élevées et temps de réaction long) sont un désavantage de la technique.

De façon assez semblable, Bocian et coll. ont fixé de façon covalente une porphyrine sur SiO₂ à l'aide d'une triple hydrosilation [8].

[7] D. li, B. I. Swanson, J. M. Robinson, M. A. Hoffbauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6979-6980.

[8] K. Padmaja, L. Wei, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 7972-7978.

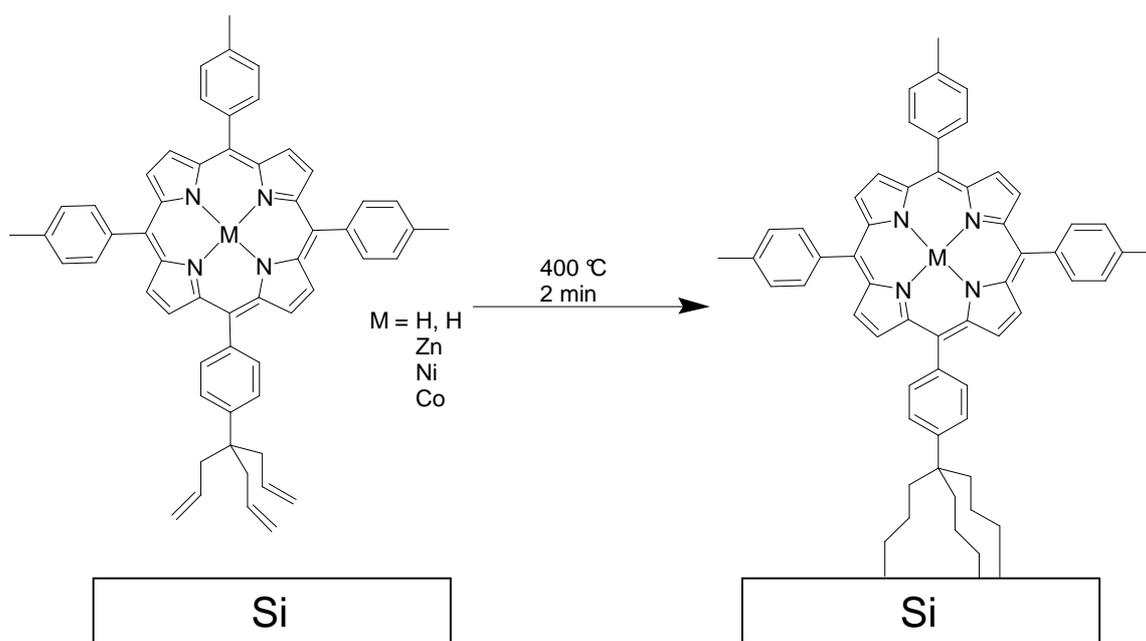


Figure 2 : Adsorption covalente de porphyrines sur plaque de silice (Adaptée de la référence [8]).

Lorsque la surface est saturée, la densité de porphyrine adsorbée est de $\sim 2.10^{-10}$ mol.cm⁻². Cette dernière est 1000 fois inférieure à celle mesurée par Hoffbauer et coll. mais semble malgré tout suffisamment élevée pour envisager l'utilisation de cette couche comme élément de stockage d'informations à l'échelle moléculaire [9]. L'utilisation de porphyrines dans ce domaine est en effet potentiellement intéressante pour deux raisons principales :

- Les porphyrines forment des radicaux π -cations dont les propriétés d'oxydo-réduction (nombre d'états et potentiel rédox) peuvent être aisément modulées par synthèse organique.
- Le temps de rétention de la charge par les porphyrines est relativement long (quelques minutes) comparé à celui des matériaux utilisés dans les composants électroniques de type DRAM (dizaines de millisecondes) actuellement sur le marché.

[9] Z. Liu, A. A. Yasseri, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *Science*, **2003**, 302, 1543-1545.

Bocian et coll. ont par ailleurs démontré que les durées de demi-vie de rétention de la charge augmentent de 10 -50 s pour un recouvrement modéré en porphyrines ($1-5 \cdot 10^{-11}$ mol.cm⁻²) à pratiquement 200 s pour une surface saturée ($\sim 2 \cdot 10^{-10}$ mol.cm⁻²).

I.B. Modifications non-covalentes

Il est communément admis que la chimie de coordination est née à la fin du XIX^{ème} siècle dans l'esprit d'un chimiste alsacien Alfred Werner (prix Nobel 1913). Cependant, ce n'est que dans les années 1980 qu'ont été publiées les premières découvertes concernant la formation de monocouches auto-assemblées complexées sur des surfaces métalliques [10^{a,b}].

La complexation de mercaptans sur des surfaces en or a été étudiée à maintes reprises car cette stratégie permet d'obtenir un auto-assemblage à la fois dense et bien ordonné [11]. Il est ainsi possible d'immobiliser par liaisons covalentes des porphyrines [12^{a,b}] et des fullerènes [13] afin de former des couches photosensibles. Par exemple, Mirkin et coll. ont formé des monocouches auto-assemblées de fullerènes sur des surfaces en or préalablement modifiées par NH₂CH₂CH₂SH (cystéamine) [13]. Ils ont évalué la densité de fullerènes à $2,0 \cdot 10^{-10}$ mol.cm⁻² ce qui est proche de la valeur théorique de la densité d'une mono-couche obtenue par modélisation à partir de données cristallographiques ($1,9 \cdot 10^{-10}$ mol.cm⁻²). Ils ont également démontré qu'il est possible de diminuer de façon contrôlée la densité de C₆₀ adsorbés en modifiant la surface à l'aide d'un mélange de cystéamine et d'éthanethiol (Figure 3).

[10] (a) D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Langmuir*, **1985**, 1, 45-52; (b) H. Ogawa, T. Chihera, K. Taya, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 1365-1369.

[11] A. Chaudhuri, T. J. Lertholi, D. C. Jackson, D. P. Woodruff, V. R. Dhanak, *Surf. Sci.*, **2010**, 604, 227-234.

[12] (a) Y. Chan, A. E. Schuckman, L. M. Pérez, M. Vinodu, C. M. Drain, J. D. Batteas, *J. Phys. Chem.*, **2008**, 112, 6110-6118; (b) A. Ishida, T. Majima, *Chem. Comm.*, **1999**, 14, 1299-1300.

[13] W. B. Caldwell, K. Chen, C. A. Mirkin, S. J. Babinec, *Langmuir*, **1993**, 9, 1945-1947.

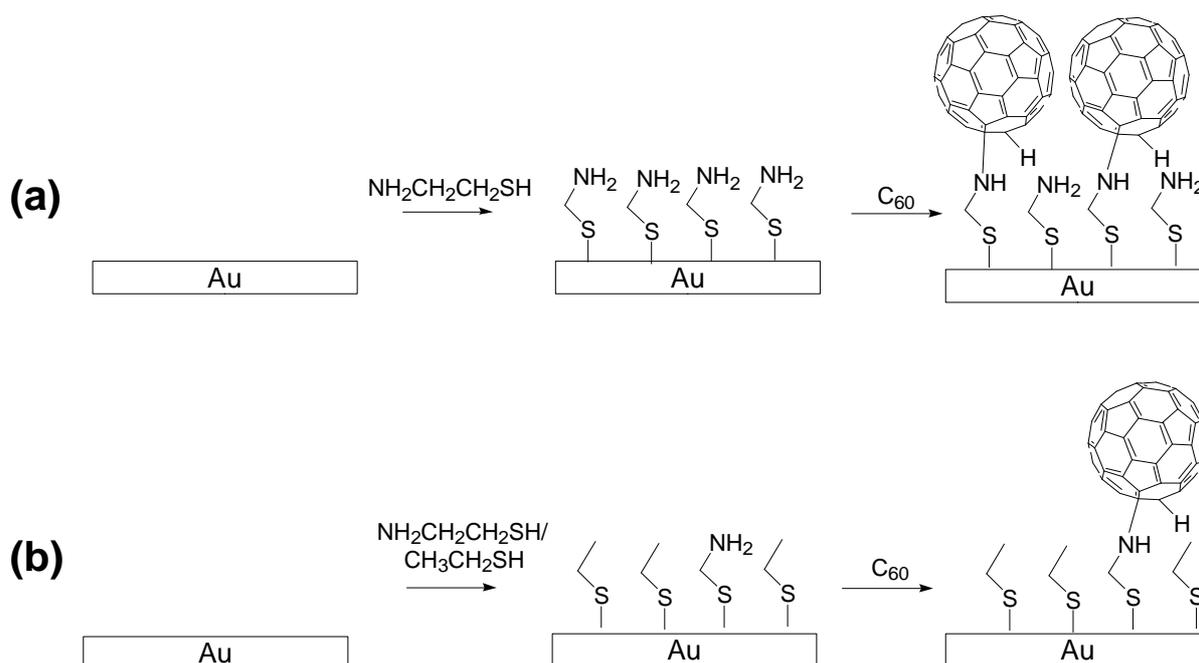


Figure 3 : Formation (a) d'une mono-couche et (b) d'une couche partielle de C_{60} sur de l'or (Adaptée de la référence [13]).

De nombreux types d'architectures supra-moléculaires ont été formés par complexation sur des surfaces. Yamanoi et coll. ont par exemple procédé à plusieurs cycles « trempage, rinçage, séchage » pour construire des nano-cables terminés par une fonction porphyrine sur une surface en ITO [14]. Ces nano-cables sont formés d'un dérivé de terpyridine (Terpy-CO₂H) ancré à la surface par une liaison de coordination via une fonction acide benzoate puis lié par coordination à un métal (Co, Zn ou Fe). Ce dernier est ensuite complexé par une terpyridine liée à une porphyrine (Terpy-ZnTriPP) (Figure 4).

[14] M. Miyachi, M. Ohta, M. Nakai, Y. Kubota, Y. Yamanoi, *Chem. Lett.*, **2008**,37, 404-405.

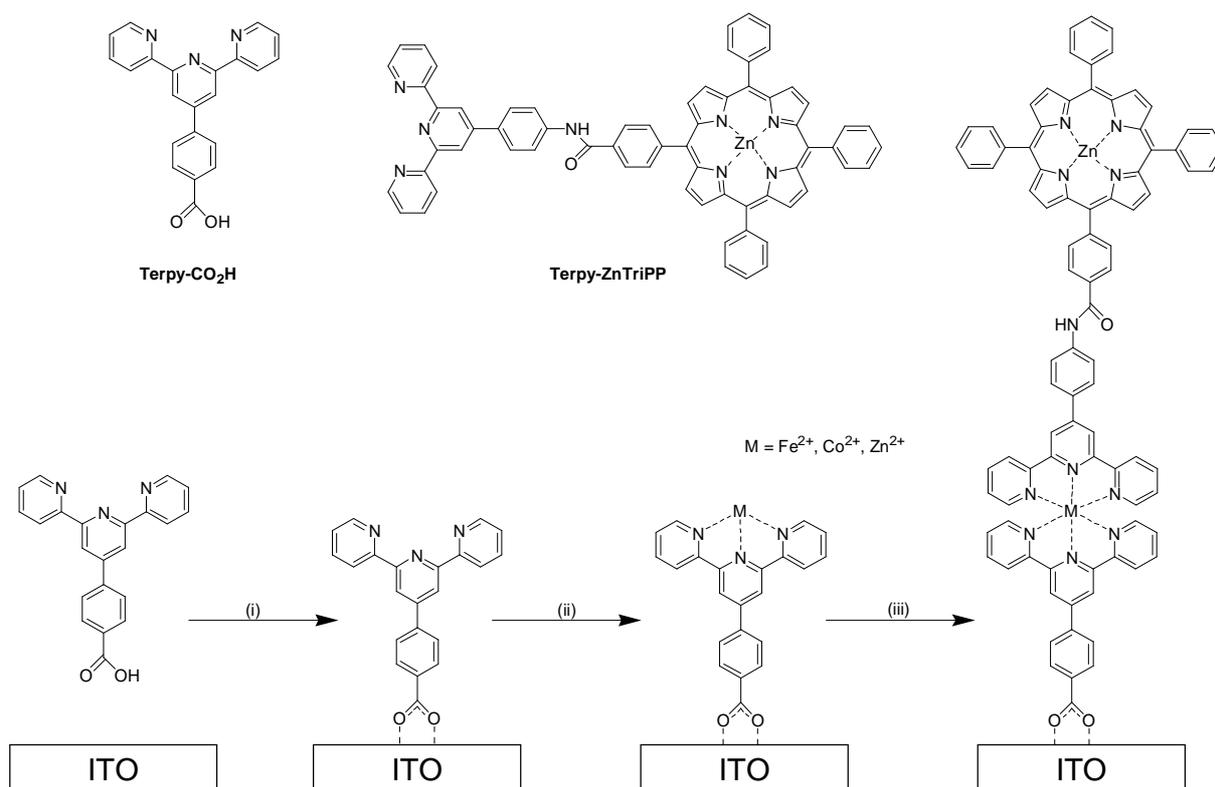


Figure 4 : Modification par chimie de coordination en multi-étapes d'une électrode d'ITO : (i) immobilisation de Terpy-CO₂H, (ii) complexation avec un ion métallique, (iii) complexation avec Terpy-ZnTriPP (Adaptée de la référence [14]).

Soumis à une irradiation monochromatique (largeur 28 nm; gamme 400-600 nm) cet assemblage fournit un photo-courant dont l'intensité dépend de la nature du métal utilisé. Le transfert d'électrons de la porphyrine vers la surface en ITO est donc bien assuré par le nano-cable.

I.C. Immobilisation sur des surfaces par liaisons hydrogènes

Les cellules solaires nécessitent une immobilisation forte de la couche organique sur le substrat. Les composés organiques sont donc généralement fixés par des liaisons de coordinations ou covalentes. Bien qu'énergétiquement plus faible, la liaison hydrogène représente une alternative intéressante en terme de simplicité de mise en œuvre. Rogers et coll. ont étudié la formation de couches de ~ 10 Å d'épaisseur de *meso*-tétrapyridylporphyrine (TPyP) sur une surface en or préalablement modifiée par

une monocouche auto-assemblée formée de thiols [15]. Selon eux, les porphyrines possédant quatre fonctions pyridines sont susceptibles de former de multiples liaisons hydrogènes avec les acides carboxyliques des thiols (Figure 5). Il est également possible que les pyridines déprotonent les carboxylates. Les interactions entre la surface et les porphyrines seraient alors de type ioniques.

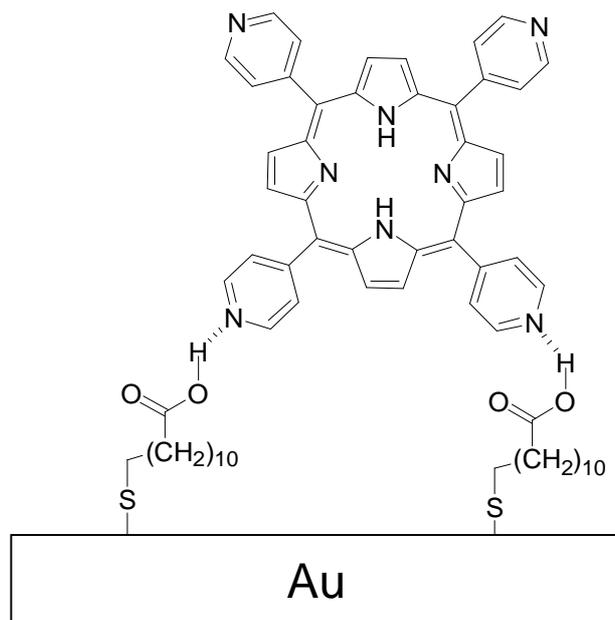


Figure 5 : Proposition de structure de TPyP adsorbées sur une surface en or par liaisons hydrogène (Adaptée de la référence [15]).

Les variations du spectre d'absorption des porphyrines lorsqu'un cation métallique est complexé permet d'envisager l'utilisation de ces surfaces comme détecteurs d'ions. En outre, il a été proposé par Roger et coll. que les groupements pyridines non-complexés présents à la surface pourraient intervenir dans la formation de multicouches par liaisons hydrogènes. L'adsorption de porphyrines par cette technique est particulièrement efficace : le film est obtenu en seulement 1-12 h à température ambiante par simple trempage du substrat modifié dans une solution de porphyrine

[15] C. V. K. Sharma, G. A. Broker, G. J. Szulczewski, R. D. Rogers, *Chem. Comm.*, **2000**, 12, 1023-1024.

0,1 mM dans CHCl₃. En contrepartie, l'organisation structurale des porphyrines dans le film n'est pas parfaitement contrôlée.

I.D. Multicouches de porphyrines et de C₆₀

Dans une cellule photovoltaïque, la séparation de charges a lieu à l'interface entre les composés donneurs (D) et accepteurs d'électrons (A). L'organisation supra-moléculaire de D et A est donc déterminante pour l'efficacité de la cellule et l'arrangement idéal est obtenu quand A et D sont alignés l'un à côté de l'autre. Imahori et coll. ont démontré qu'il était possible d'aligner par complexation des porphyrines et des fullerènes sur une surface semi-conductrice d'oxyde d'étain (SnO) [16]. Une porphyrine et un fullerène comportant tous deux une fonction acide carboxylique sont simultanément liés sur la surface par liaisons de coordinations (Figure 6). Puis, une chaîne de porphyrines est créée en complexant alternativement un ion Pd(II) et une porphyrine substituée par deux pyridines en position *mé*ta. Le nombre de porphyrines « n » dans la chaîne est contrôlé par le nombre de cycles de déposition et peut atteindre une valeur limite de 8. Des dérivés de fullerènes comportant un groupement pyridine sont ensuite intercalés entre les alignements de porphyrines par complexation sur l'ion zinc de ces dernières (Figure 6). Le rendement quantique maximum de la cellule solaire ainsi formée est de 21 % (n = 3; λ = 440nm) ce qui est comparable aux valeurs obtenues pour les arrangements verticaux D-A dans les cellules organiques les plus efficaces [17].

[16] A. Kira, T. Umeyama, Y. Matano, K. Yoshida, S. Isoda, J. K. Park, Dongho, Kim, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 3198-3200.

[17] A. L. Sisson, N. Sakai, N. Banerji, A. Fürstenberg, E. Vauthey, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 3727-3729

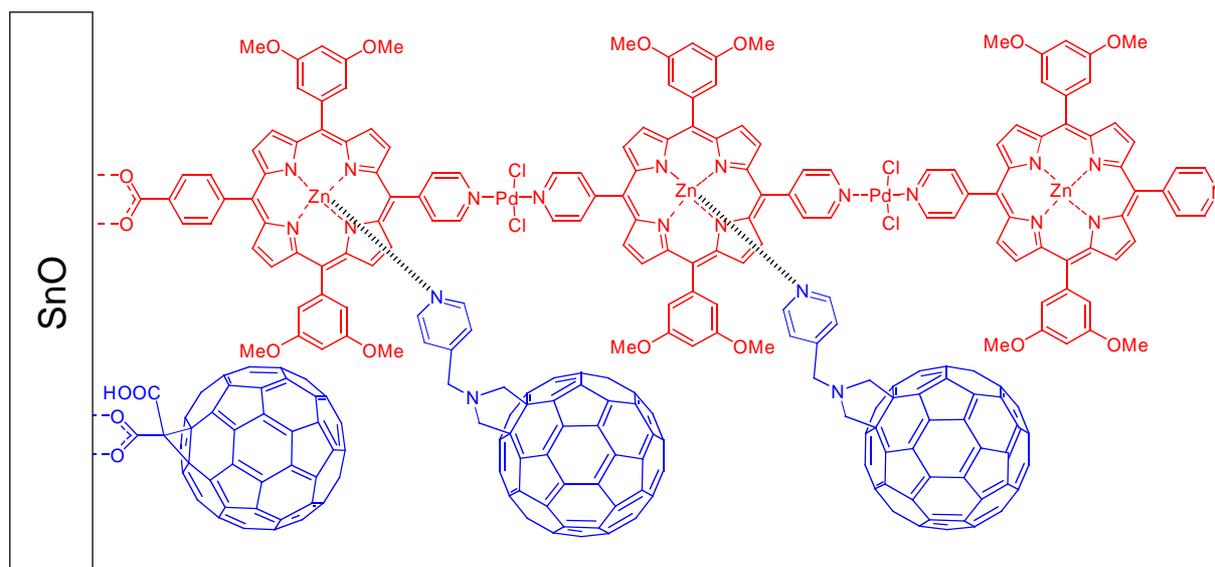


Figure 6 : Arrangement schématique de porphyrines et de C_{60} sur une électrode de SnO (Adaptée de la référence [16]).

Drain et coll. ont quant à eux réalisé le dépôt simultané d'une porphyrine fluoreuse (TPP-(Rf₁₀)₄) (Figure 7) et du C_{60} sur une électrode d'ITO [18]. Le film est formé simplement par immersion de l'électrode dans une solution équimolaire ($6 \cdot 10^{-5}$ M) de ces deux composés dissouts dans CCl_4 . La cohésion du film d'une épaisseur de $7 \pm 0,4$ nm est assurée à la fois par les interactions entre les chaînes perfluorées et par celles entre la porphyrine et le C_{60} . Une étude en microscopie confocale de fluorescence révèle que la fluorescence de la porphyrine est complètement inhibée par la présence du C_{60} . En répétant deux fois la procédure de formation du film, Drain et coll. sont parvenus à former une « bicouche ». La procédure mise en jeu est remarquablement simple d'utilisation et le film résultant est homogène et lisse ($R_{rms} = \sim 1$ nm). Néanmoins, il est probable que les porphyrines et les C_{60} soient répartis de façon aléatoire dans le film et que, par conséquent, les interactions entre ces deux molécules ne soient pas optimales. Ceci est d'autant plus vrai que l'épaisseur de la couche semble trop élevée pour une monocouche.

[18] A. Varotto, L. Todaro, M. Vinodu, J. Koehne, G. Liu, C. M. Drain, *Chem. Comm.*, **2008**, 40, 4921-4923

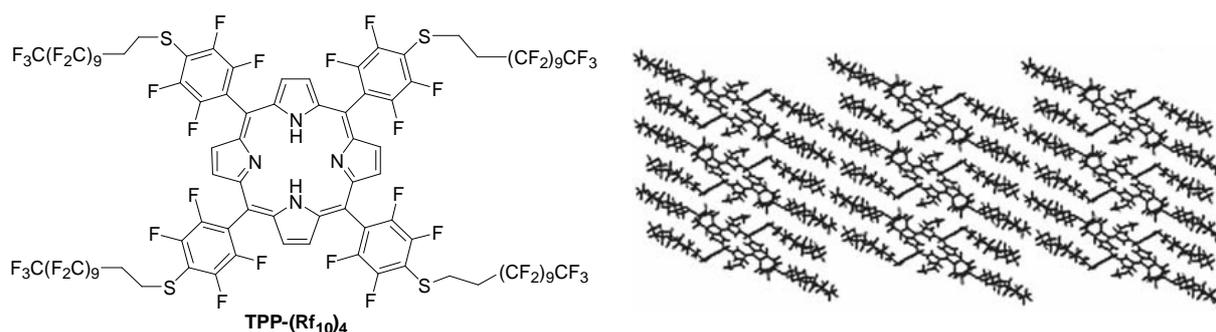


Figure 7 : A gauche, la structure de la TPP-(Rf₁₀)₄. A droite, arrangement spatial des molécules dans un cristal de cette porphyrine (Adaptée de la référence [18]).

II. Chimie fluoreuse et modifications de surfaces

En 1994, Horváth et Rábai décrivent pour la première fois dans la revue *Science* l'utilisation d'un système biphasique perfluorocarbure/hydrocarbure (PFC/HC) pour faciliter la séparation et le recyclage d'un catalyseur [19]. Ils introduisent alors le terme de « fluorous » (dont la traduction la plus fidèle en français correspond à « fluoreux ») qui va permettre de définir un nouveau domaine de la chimie. Ce terme a été proposé par analogie avec celui « aqueous ». Dès lors, de très nombreuses recherches ont été menées permettant d'accroître considérablement le champ des applications de la chimie fluoreuse. Le principe de cette chimie consiste à exploiter les propriétés physico-chimiques particulières de molécules (catalyseurs, substrats, réactifs) comportant des groupements fluorés de formule générale $((\text{CH}_2)_n(\text{CF}_2)_m\text{CF}_3)$ appelés « tag fluoreux ». Ces derniers permettent d'augmenter la fluorophilie des molécules auxquelles ils sont fixés, c'est à dire leur affinité pour les phases fluoreuses. Les composés fluoreux sont classés en deux catégories :

- La première est celle des composés fluoreux légers (« light fluorous compounds ») qui ne possèdent typiquement qu'un seul tag fluoré. Ces composés sont lipophiles et faiblement fluorophiles. En synthèse, ils sont typiquement utilisés en solution dans les solvants organiques puis sont séparés/recyclés par élution sur du gel de silice fluoreuse.

[19] I. T. Horváth, J. Rábai, *Science*, **1994**, 266, 72-75.

- La seconde catégorie regroupe les composés fluoreux lourds (« heavy fluoruous compounds ») modifiés par au moins trois chaînes perfluorées. Ceux-ci sont généralement extrêmement fluorophiles et lipophobes. Ils sont classiquement utilisés dans des systèmes biphasiques liquide/liquide PFC/HC dans lesquels ils se partitionnent exclusivement dans la phase fluorée ce qui permet de les récupérer efficacement par simple décantation.

Dans les prochains paragraphes, nous nous restreindrons au domaine de la chimie fluoreuse ayant attrait aux modifications de surfaces. Nous verrons tout d'abord une application faisant intervenir un composé fluoreux lourd puis nous décrirons plusieurs applications (la synthèse organique, la synthèse parallèle et la détection par biopuces) où sont utilisés des composés fluoreux légers.

II.A. Applications exploitant des matériaux inorganiques fluoreux

II.A.1. Recyclage de catalyseurs fluoreux lourds

L'adsorption de catalyseurs fluoreux sur des supports solides rend efficace et aisé leur recyclage et ne nécessite pas de PFC qui sont des solvants à la fois coûteux et bioaccumulables. Bannwarth et coll. [20] et Biffis et coll. [21] ont de manière indépendante été les premiers à montrer que les catalyseurs fluoreux lourds s'adsorbaient efficacement sur la surface de silice fluoreuse. Ces catalyseurs peuvent alors être utilisés comme des catalyseurs supportés conventionnels en conditions hétérogènes avec l'avantage d'être séparables par simple filtration ou décantation. Cette stratégie a été appliquée aux couplages de Suzuki et Sonogashira catalysés par des complexes fluoreux Pd-phosphines [20] (Figure 8), et à la silylation d'alcools catalysés par des complexes Rh-carboxylates [21]. Pour la réaction de Suzuki les catalyseurs (*para*-Rf₈)₆Pd, (*mé*ta-Rf₈)₆Pd et (Rf₇)₆Pd ont subi trois recyclages sans qu'une baisse significative de leur activité soit observée (baisse de rendement inférieure à 10 % entre la 1^{ère} et la 4^{ème} utilisation).

[20] C. C. Tzschucke, C. Markert, H. Glatz, W. Bannwarth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 4500-4503.

[21] A. Biffis, M. Zecca, M. Basato, *Green Chem.*, **2003**, 5, 170-173.

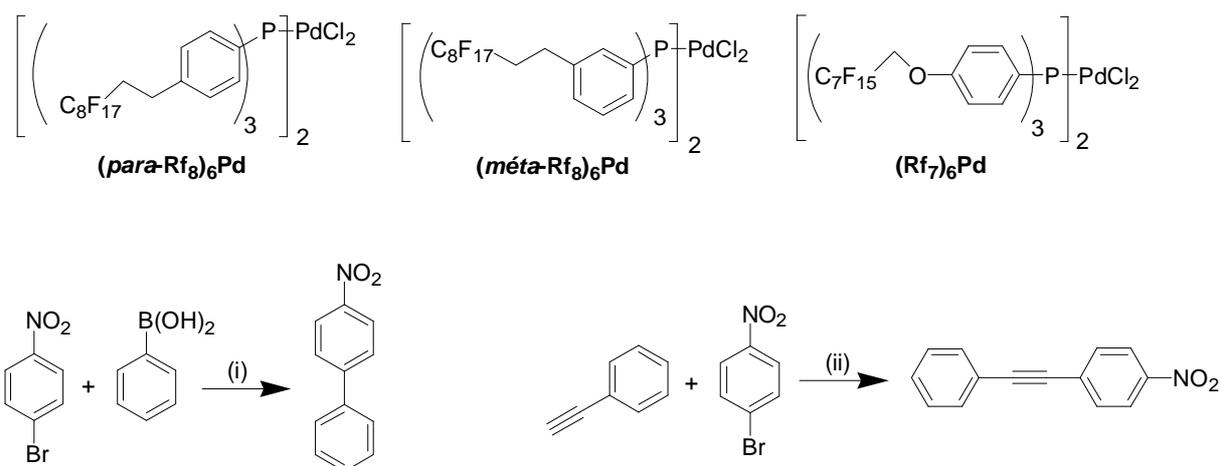


Figure 8 : Exemples de réactions utilisant un catalyseur supporté sur silice fluoreuse : (i) réaction de Suzuki catalysée par (para-Rf₈)₆Pd, (méta-Rf₈)₆Pd et (Rf₇)₆Pd et (ii) réaction de Sonogashira catalysée par (para-Rf₈)₆Pd (Adaptée de la référence [20]).

II.A.2. Séparations sur silice fluoreuse

En chimie organique, l'une des étapes cruciales et cependant souvent négligée de la synthèse est l'étape de purification. Les produits de réactions peuvent être séparés des réactifs en excès et des sous-produits à l'aide de silice fluoreuse (Si-Rf₆₋₈). Cette dernière est disponible dans le commerce sous forme de poudre, de plaques de chromatographie sur couches minces, de cartouches pour chromatographie « flash » ou de colonnes de Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC). Ce type de silice est composé de groupements fluorés comportant 6 ou 8 carbones ancrés par liaisons covalentes via un espaceur hydrocarboné possédant 2-3 carbones (Figure 9) [22]. D'autres de silices fluoreuses ont été synthétisées notamment celle décrite par Bannwarth et coll. (Si-(Rf₆)₃) [20] ou celle synthétisée par Tsang et coll. (Si-Rf₈) [23]. Ces silices ont une fraction de fluors plus importante que Si-Rf₆₋₈ et les fonctions éther de Si-Rf₈ permettent d'augmenter la flexibilité des chaînes perfluorées tout en rendant possible la création de liaisons hydrogènes avec des composés organiques.

[22] J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horváth, *Handbook of fluorine chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.

[23] P. M. Jenkins, A. M. Steele, S. C. Tsang, *Catal. Commun.*, **2003**, 4, 45-50.

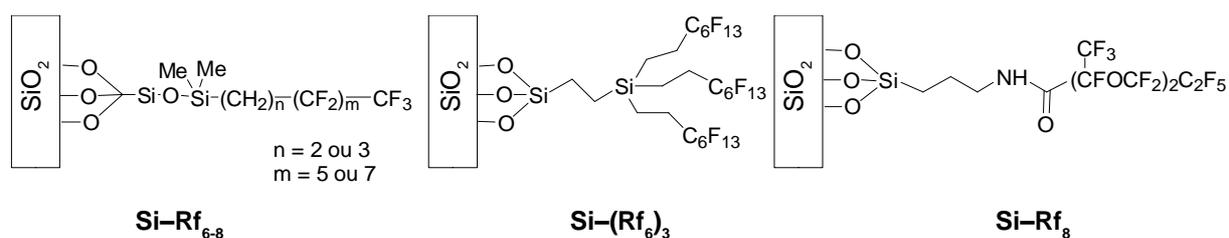


Figure 9 : Différents types de silice fluoreuse (Adaptée de la référence [22])

Dès 1997, Curran et coll. ont publié des résultats portant sur la purification sur Si-Rf₆₋₈ (n = 2; m = 7) de mélanges réactionnels comportant des molécules fluoreuses légères [24^{a, b}]. Ces dernières présentant une forte affinité pour le support sont fortement retenues alors que les composés non fluoreux migrent quand un mélange MeOH/H₂O est utilisé comme éluant (Figure 10). L'emploi d'un éluant moins polaire et donc plus fluorophile tel que le MeOH pur ou le THF pur permet de récupérer les composés fluorés. Il convient de noter que cette stratégie de purification particulièrement sélective pour les composés légèrement fluorés ne nécessite pas de PFC.

[24] (a) D. P. Curran, S. Hadida, M. He, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 6714-6715; (b) W. Zhang, D. P. Curran, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 11837-11865.

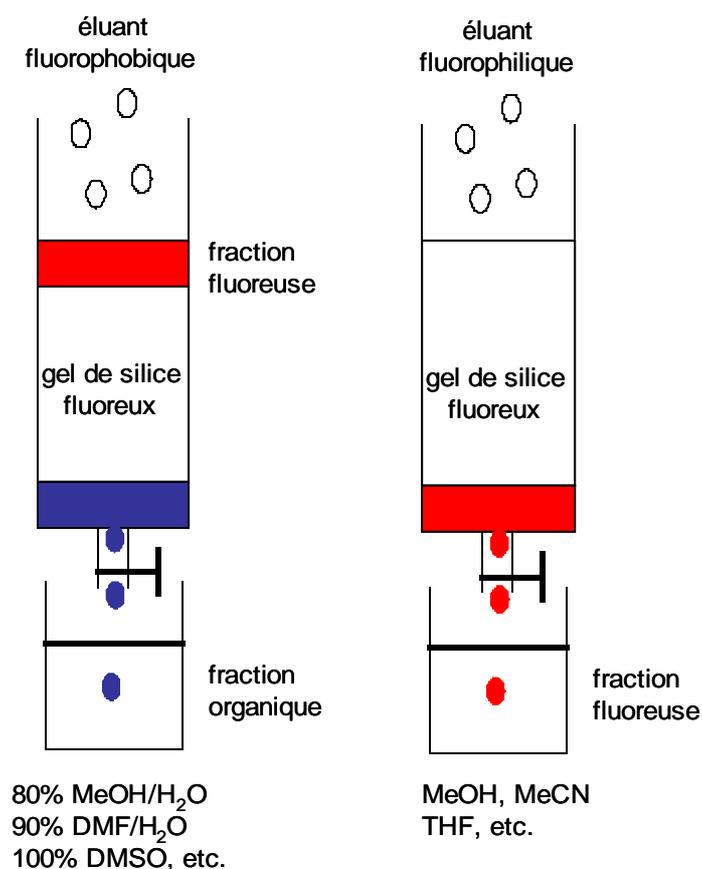


Figure 10 : Stratégie de séparation de composés fluoreux sur colonne en silice fluoreuse (Adaptée de la référence [24^b]).

II.A.3. Séparation sur membranes d'alumine modifiée

Weber et coll. ont réalisé récemment d'importantes avancées concernant la séparation de composés fluoreux légers sur des membranes liquides [25]. Cette dernière est supportée par une matrice en alumine caractérisée par une structure de pores cylindriques parfaitement ordonnés, une densité de pores importante et une stabilité thermique élevée. Weber et coll. ont modifié la surface de cette structure par adsorption d'acides carboxyliques perfluorés, le C₁₇F₃₅COOH ou le Krytox 157FSH dont la formule chimique est CF₃CF₂CF₂O(CF(CF₃)CF₂O)₂₉COOH. Ce traitement rend la surface du

[25] Y. Yang, L. Nithya, N. Vaidyanathan, S. G. Weber, *J. Mem. Sci.*, **2009**, 345, 170-176.

matériau fluorophile ce qui permet de l'imbiber de PFC (HFE-7100, FC-3283, ou PF-5080). La sélectivité pour les composés fluorés de la membrane liquide ainsi formée est particulièrement élevée puisque la perméabilité de Styr-OH (Figure 11) est 100 fois inférieure à celle de Styr-Rf₈ ($0,017 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $1,61 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement).

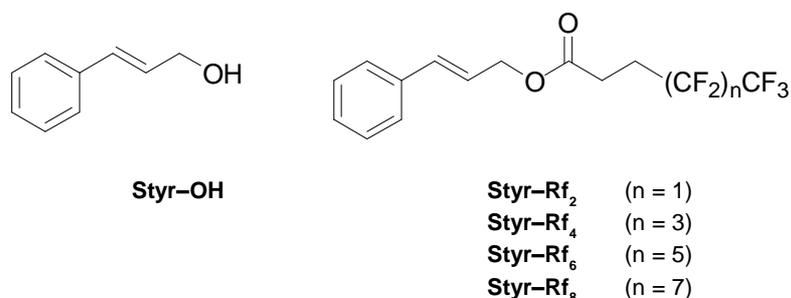


Figure 11 : Famille de molécules utilisée pour tester la perméabilité de la membrane liquide (Adaptée de la référence [25]).

Weber et coll. ont remarqué que la présence des carboxylates perfluorés sur les parois de la structure en alumine permettait une meilleure dissolution de Styr-Rf₈ (le composé le plus fluorophile) dans les PFC ce qui engendrait une légère variation de sa perméabilité. Ils ont également démontré que la taille des pores (bien supérieure à la taille des composés) n'influençait pas la perméabilité des composés Styr-Rf_{2, 4, 6} ce qui signifie que le système étudié se comporte comme une membrane liquide.

II.A.4. Synthèse parallèle

Curran et coll. ont couplé la stratégie de la synthèse parallèle avec la techniques HPLC sur silice fluoreuse pour synthétiser une bibliothèque de 560 dérivés de la (S)-mappicine possédant une activité biologique contre le virus de l'herpès cytomégalovirus humain [26].

[26] W. Zhang, Z. Luo, C. H. Chen, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10443-10450.

1.Tag 2.Mélange 3.Synthèse 4.Séparation 5.Chromatographie 6.Détag

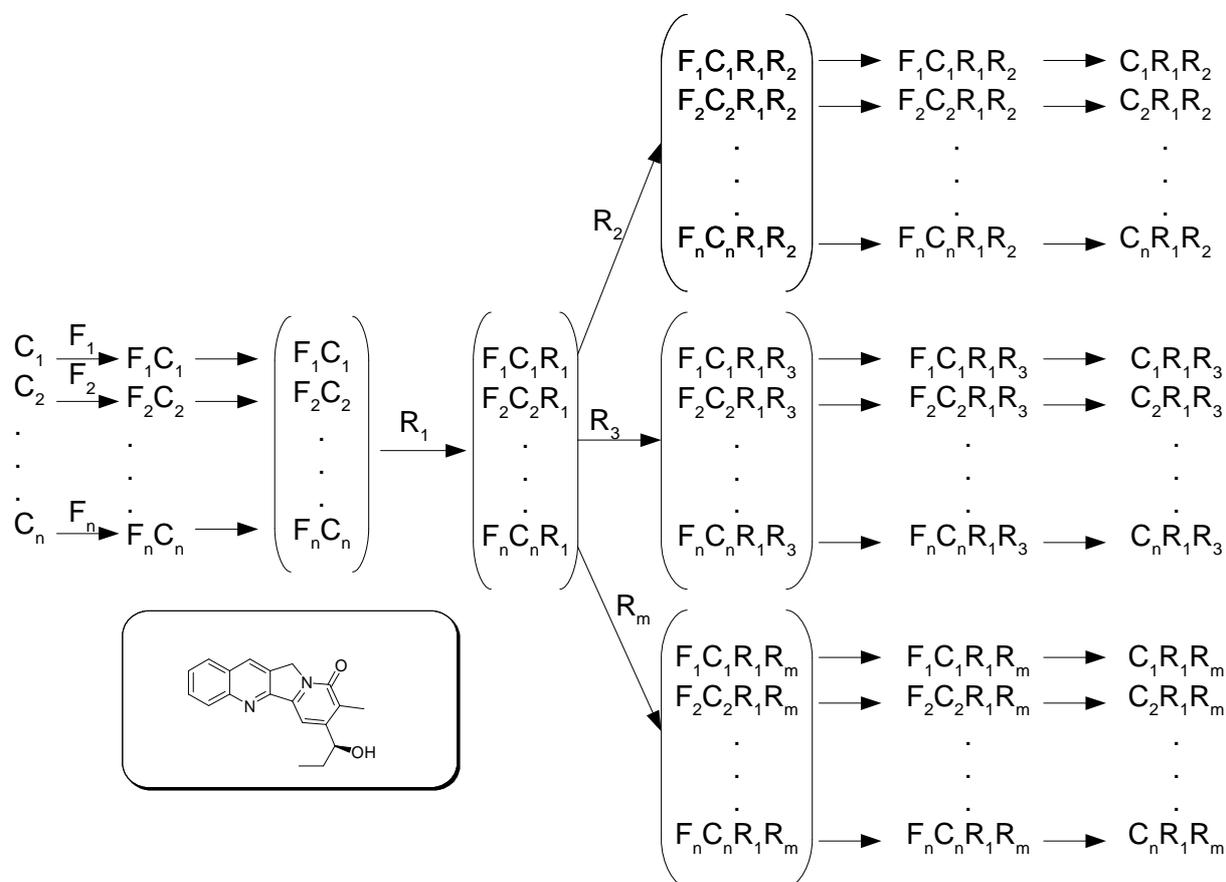


Figure 12 : Principe de la synthèse parallèle avec séparation sur colonne HPLC fluoreuse. En encart, structure de la (S)-mappicine (Adaptée de la référence [26]).

Ils ont en effet remarqué qu'il était possible d'isoler par cette technique de chromatographie des composés légèrement fluorés n'étant différenciés que d'un CF_2 . Le principe de cette synthèse, schématisé Figure 12, consiste à modifier individuellement chaque composé d'une même famille (C_1, C_2, \dots, C_n) à l'aide d'un groupement fluoré d'une longueur différente ($C_3F_7, C_4F_9, C_5F_{11}, \dots$). Tous ces composés sont ensuite mélangés pour subir simultanément l'étape de synthèse R_1 . Le mélange contenant les n produits de réaction est ensuite purifié par simple chromatographie sur silice fluoreuse. Pour obtenir un plus grand nombre d'analogues, il est possible de diviser ce mélange et de faire réagir en parallèle chacune des fractions (R_2, R_3, \dots, R_m) avec des composés différents. Les mélanges obtenus sont purifiés sur colonne en silice fluoreuse. Enfin,

chaque produit formé est isolé par HPLC sur colonne fluoreuse puis le tag fluoreux est ôté. Tout l'intérêt de la synthèse parallèle est qu'en réalisant m réactions il est possible d'obtenir individuellement $n \times m$ produits avec une grande pureté et en quantité relativement élevée (~ 1 -2 mg dans le cas de la mappicine).

II.A.5. Détection par biopuces

Les plaques de verre (de 1 à quelques cm^2) peuvent servir à immobiliser des molécules d'ADN, des protéines, des oligosaccharides, ou d'autres molécules pour former des biopuces qui permettent de mettre en évidence des interactions entre biomolécules. Afin d'éviter la migration de ces molécules à la surface, celles-ci sont généralement greffées par liaisons covalentes ce qui n'est pas sans poser des problèmes de sélectivité et de mise au point des conditions expérimentales. Pour palier aux besoins toujours croissants de biopuces, Polh et coll. ont mis au point une stratégie qui consiste à fonctionnaliser les biomolécules à l'aide de groupements C_8F_{17} et à les immobiliser sur de la silice fluoreuse en tirant parti de la solvophobie générée par les tags fluoreux [27^{a,b}]. Pour vérifier la validité de cette stratégie, ils ont immobilisé des monosaccharides et des disaccharides sur de la silice fluoreuse puis les ont détectés en complexant sélectivement certains de ces sucres par des protéines fluorescentes (lectines modifiées par des tags fluorescents) (Figure 13).

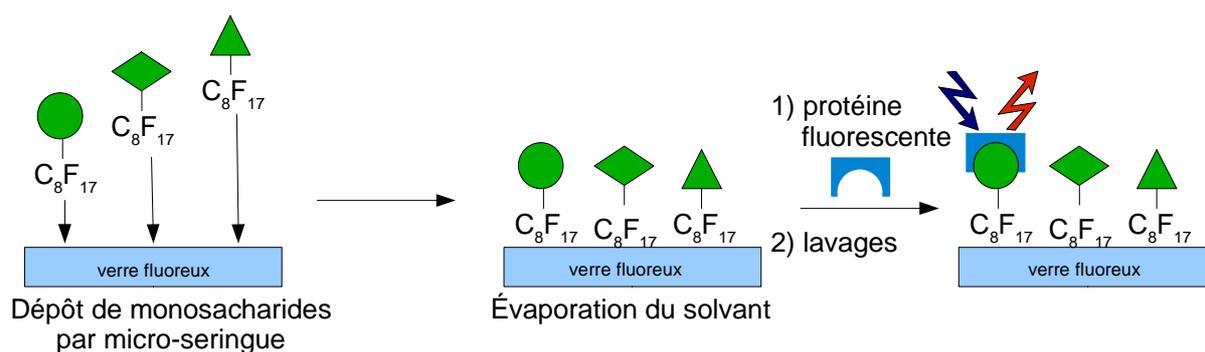


Figure 13 : Principe de formation et d'utilisation de biopuces sur silice fluoreuse (Adaptée de la référence [27^b]).

[27] (a) N. Pohl, *Angew. Int. Ed.*, **2008**, 47, 3868-3870; (b) K. Ko, . F. A. Jaipuri, N. L. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13162-13163.

D'abondants lavages de la surface et des incubations sur de longues périodes n'affectent pas l'intensité de fluorescence de ces complexes ce qui démontre une stabilité élevée des biopuces bien que les composés soient simplement physisorbés sur la surface[28]. Cette stratégie a permis, par ailleurs, de mesurer la force des interactions entre les sucres et les protéines en mesurant la variation d'intensité de fluorescence en fonction de la concentration en protéines des solutions d'incubation [29].

II.B. Fluoropolymères

Les fluoropolymères ont été découverts accidentellement en 1938 par R. J. Plunkett quand il polymérisa du tétrafluoroéthylène pour former le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Ce polymère de formule chimique $(CF_2CF_2)_n$ est plus connu sous le nom de téflon, marque déposée en 1945 par la société américaine Du Pont de Nemours. Le téflon possède des propriétés physico-chimiques exceptionnelles. Il est chimiquement inerte et présente une toxicité quasiment nulle [30]. Il est stable thermiquement jusqu'à environ 400 °C, température à laquelle il commence à se décomposer [31]. Sa surface est à la fois hydrophobe et lipophobe (angle de contact avec l'eau et avec la glycérine 114 ° et 107 °, respectivement) [32] et possède un coefficient de friction particulièrement faible (0,10-0,15) [33]. Le téflon est également un bon isolant électrique (constante diélectrique $\sim 2,0$) [34].

[28] S. K. Mamidyala, K. S. Ko, F. A. Jaipuri, G. Park, N. L. Pohl, *J. Fluor. Chem.*, **2006**, 127, 571-579.

[29] F. A. Jaipuri, B. Y. M. Collet, N. L. Pohl, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2008**, 47, 1707-1710.

[30] D. A. Purser, *Fire Mater.*, **2004**, 16, 67-75.

[31] E. E. Lewis, M. A. Naylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 1968-1970.

[32] C. Jie-Rong, T. Wakida, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 63, 1733-1739.

[33] D. Xiang, K. Tao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 103, 1035-1041.

[34] E. T. Kang, Y. Zang, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1481-1494.

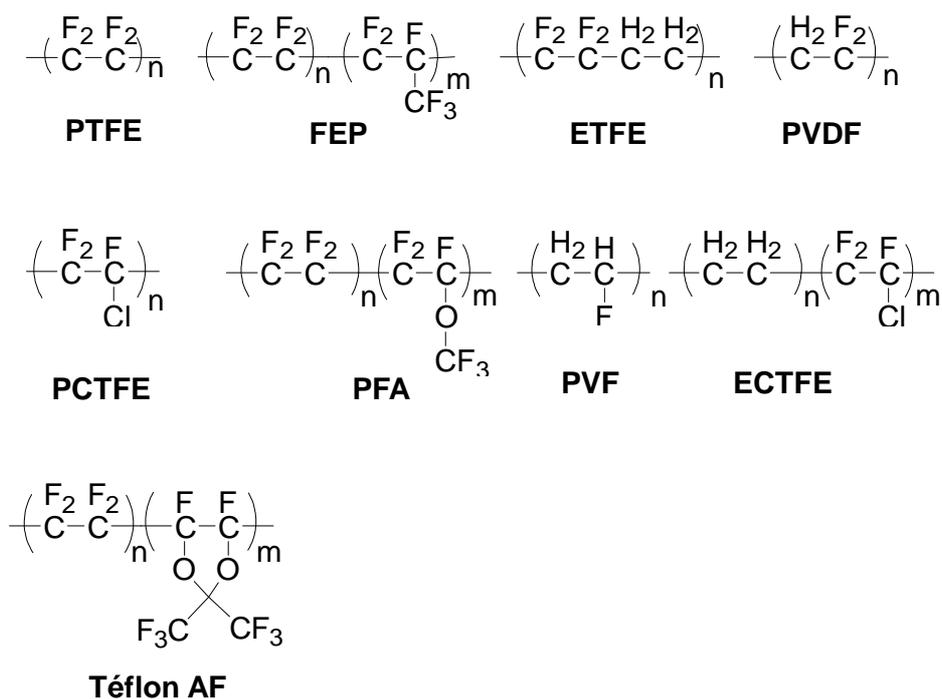


Figure 14 : Formules chimiques et dénominations de fluoropolymères courants

Les propriétés extraordinaires du PTFE et de ses dérivés (Figure 14) en font des matériaux de choix pour de nombreuses applications. Ils sont notamment utilisés comme revêtements antiadhésifs pour les ustensiles de cuisine, pour étanchéifier les raccords filetés en plomberie, ou comme revêtements de récipients ou de tuyaux utilisés pour contenir des produits chimiques ou alimentaires. Plus récemment, ces matériaux ont été utilisés en microélectronique comme isolant notamment pour les très hautes fréquences, ou intégré à des fibres textiles pour les rendre étanches, douces au touché et anti-salissures [35].

II.B.1. Modification covalente

II.B.1.1. Traitement chimique

[35] R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow, *Organofluorine Chemistry, Principles and Commercial Applications*, Plenum, New York, **1994**.

Depuis une cinquantaine d'années les fluoropolymères sont traités chimiquement notamment pour y faire adhérer des métaux dans le domaine de la microélectronique. Il existe toute une gamme d'agents de gravure réducteurs pour casser les liaisons C–F de surface connues pour être parmi les plus fortes liaisons en chimie organique (énergie de liaison C–F 130 kcal.mol⁻¹) [36]. Le principe de fonctionnement de ces puissants réducteurs est représenté sur la Figure 15.

La réaction entre les fluoropolymères et des métaux alcalins (Li, Na, K) ou un amalgame de ces métaux dans du mercure est rapide et produit une surface colorée riche en carbones insaturés et poreuse ce qui favorise l'adhésion de métaux [37]. Le complexe naphthalène/sodium en solution dans le tétrahydrofurane (THF) permet également de carboniser la surface des fluoropolymères [38]. Après 30 secondes d'un tel traitement, la profondeur de gravure a été évaluée à ~300 nm [39]. Des réducteurs plus doux tels que la benzoïne dianionique nécessitent plusieurs heures pour obtenir une carbonisation entière de la surface [40]. Iqbal et coll. ont montré que la profondeur de gravure d'un tel traitement était de 30-100 Å et qu'elle induisait une perte de 3,8 fluors par (CF₂CF₂) [41].

[36] D. M. Lemal, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 1-11.

[37] L. Kavan, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3061-3082.

[38] M. S. Shoichet, T. J. McCarty, *Macromol.*, **1991**, 24, 982-986.

[39] R. Rye, G. W. Arnold, A. J. Ricco, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, 3233-3239.

[40] V. Boittiaux, F. Boucetta, C. Combellas, F. Kanoufi, A. Thiébault, M. Delamar, P. Bertrand, *Polymer*, **1999**, 40, 2011-2026.

[41] Z. Iqbal, D. M. Ivory, J. S. Szobota, R. L. Elsembaumer, R. H. Baughman, *Macromol.*, **1986**, 19, 2992-2996.

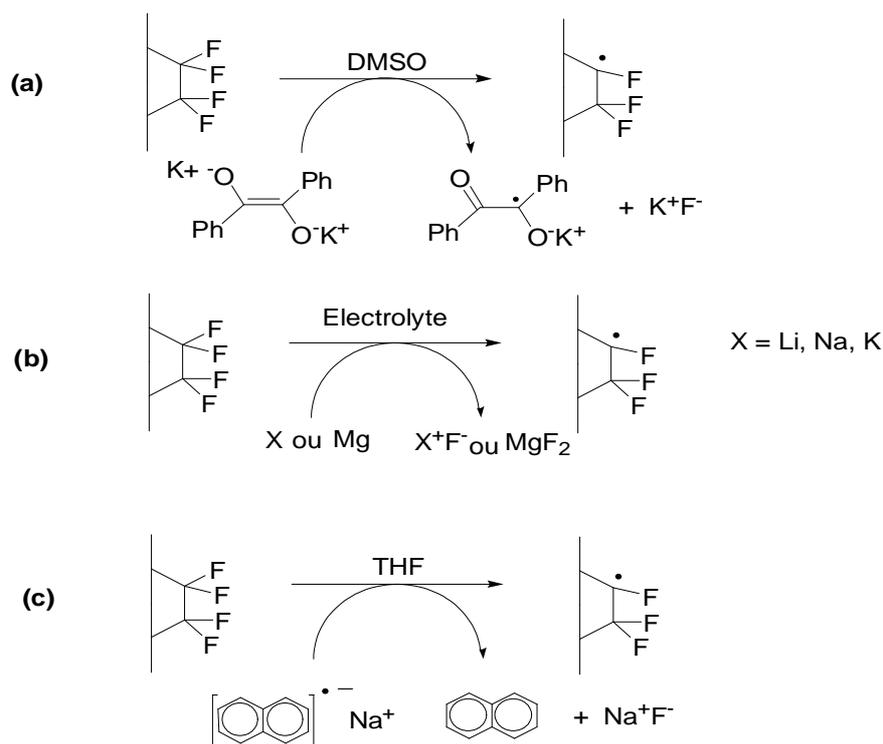


Figure 15 : Principe de la gravure de fluoropolymères par traitement chimique à l'aide de (a) la benzoïne dianionique, (b) de métaux alcalins ou du magnésium et (c) du complexe naphthalène/sodium (Adaptée des références [34 - 40]).

Ces étapes de gravure sont généralement suivies d'un traitement oxydant à l'aide de chlorate de potassium et d'acide sulfurique afin de neutraliser les agents de gravure et d'introduire des groupements acides carboxyliques ce qui rend la surface légèrement plus hydrophile. Par exemple, l'angle de contact à l'avancement du FEP est supérieur de 16° à celui du FEP-CO₂H obtenu par ce traitement (115° et 99° , respectivement). Un amalgame de magnésium dans de l'ammoniaque réagit avec les fluoropolymères pour former une fine couche 1-100 Å comportant des carbones insaturés réactifs à l'oxydation [42]. Cette technique contrairement aux précédentes a l'avantage de ne pas modifier le polymère dans la masse.

Les principaux inconvénients de la modification de la surface des fluoropolymères par traitements chimiques sont :

- Le manque de maîtrise du profil de gravure

[42] L. Kavan, P. Janda, J. Weber, *J. Mater. Sci.*, **2001**, 36, 879-885.

- La modification des propriétés physicochimiques dans la masse (excepté pour le traitement au magnésium)
- La toxicité pour l'environnement des agents de gravures et des eaux usées de réactions.

II.B.1.2. Traitement par plasma

La modification des fluoropolymères par traitement plasma intéresse beaucoup le milieu de l'industrie car la technique est simple, facile à mettre en œuvre, reproductible et bon marché [43]. Elle permet à la fois de nettoyer la surface d'éventuels polluants et de graver la surface du polymère. Suivant le gaz utilisé pour la torche, différentes compositions de surfaces sont obtenues. Par exemple, un traitement plasma/oxygène permet d'augmenter l'énergie de surface contrairement au traitement plasma/fluor qui l'abaisse. Le PTFE et le PVF exposés pendant 20 min et 60 s respectivement à un plasma sous O₂ présentent un taux d'oxygène à la surface de 1,7 % et de 12,4 %, respectivement. Ce taux d'oxygène sept fois supérieur pour le PVF provient du fait que, contrairement au PTFE, ce polymère possède des liaisons C-H plus faciles à rompre. On notera que le traitement au plasma a comme inconvénients de faire vieillir la surface prématurément et de nécessiter de placer la surface à traiter sous vide ce qui augmente le prix de production.

II.B.1.3. Traitement par irradiation

Diverses sources d'irradiations sont utilisées pour modifier la surface des fluoropolymères : les rayons γ [44], la lumière UV [45], le rayonnement laser [46], les faisceaux d'électrons [47], ou d'ions [48]. Ces irradiations permettent de générer des hétérogénéités de deux types :

[43] C. M. Chan, T. M. Ko, H. Hiraoka, *Surf. Sci. Rep.*, **1996**, 24, 1-54.

[44] T. Jun, X. Qunji, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 69, 435-441.

[45] C. Girardeaux, Y. Idrissi, J. J. Pireaux, R. Caudano, *Appl. Surf. Sci.*, **1996**, 96-98, 586-590.

[46] B. Ivanov, C. Popov, M. Lekova, D. Yankova, G. Peev, *Appl. Surf. Sci.*, **1997**, 108, 297-301.

[47] U. Lappan, U. Geißler, K. Lunchwitz, *Nucl. Instr. And Methods B*, **1999**, 151, 222-226.

[48] Y. Zhang, A. C. H. Huan, E. T. Kang, K. L. Tan, *Nucl. Instrum. Methods B*, **2000**, 168, 29-39.

- Le premier est de nature chimique car en présence d'une atmosphère de gaz contrôlée (oxygène, air humide, hydrazine), il y a formation de nouveaux groupements fonctionnels à la surface du polymère tels que des groupements acides carboxyliques ou amines.
- Le deuxième est de nature physique. L'énergie apportée par la source de lumière induit des réactions photochimiques ou thermiques qui provoquent l'ablation du polymère sur la zone irradiée.

L'irradiation de fluoropolymères par des RX représente un cas particulier de modifications car ce type de rayonnement provoque la réticulation du polymère. Ce dernier est alors plus résistant à la gravure chimique dans les zone irradiées [49]. Ainsi l'utilisation d'un masque entre la source de rayonnement et le fluoropolymère permet la structuration à l'échelle sub-micrométrique de ce dernier. La modification des fluoropolymères par irradiation est certes efficace et permet la structuration de la surface du matériau mais elle présente comme inconvénient de faire intervenir des techniques technologiquement lourdes et coûteuses. Elles sont donc bien souvent cantonnées à l'échelle du laboratoire.

II.B.1.4. Traitement par électrochimie

La microscopie électrochimique de balayage (SECM) est une technique performante pour structurer chimiquement la surface de toute une gamme de matériaux et notamment de fluoropolymères. Cette technique consiste à déplacer une microsonde électrochimique au voisinage d'une interface. Shanahan et coll. ont montré qu'il est possible de rompre la liaison C-F à la surface du PTFE par réduction à l'aide du radical anion de la 2,2-bipyridine ou de celui du téréphthalonitrile [50]. Ces radicaux sont générés au voisinage de la microélectrode (Figure 16) et carbonisent le PTFE sur des bandes de $\sim 200 \mu\text{m}$ de large.

[49] R. R. Rye, N. D. Shinn, *Langmuir*, **1990**, 6, 142-146.

[50] F. Kanoufi, C. Combellas, M. E. R. Shanahan, *Langmuir*, **2003**, 19, 6711-6716.

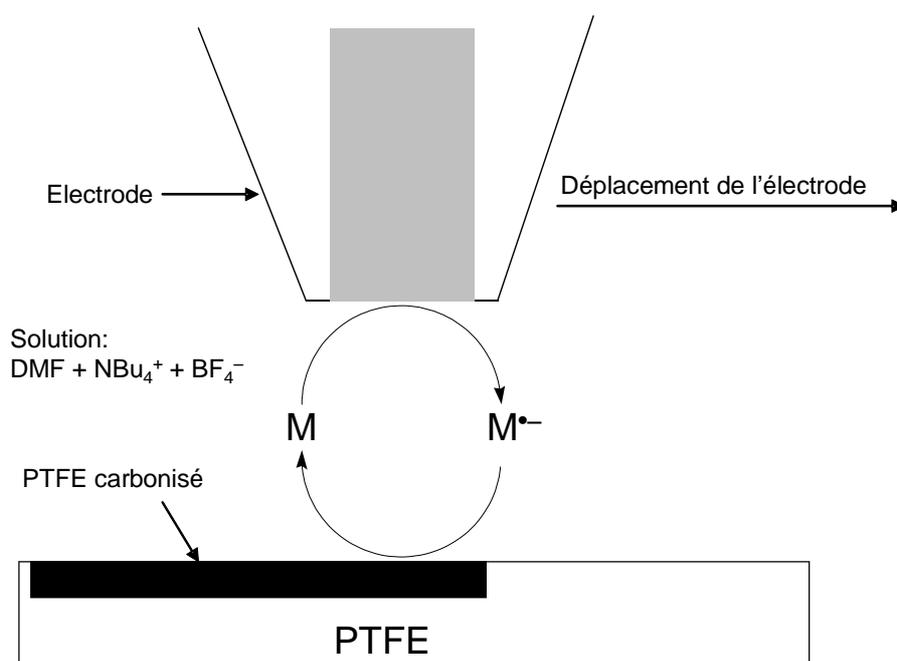


Figure 16 : Représentation schématique du traitement par SECM de la surface du PTFE. La 2,2-bipyridine et le téréphthalonitrile sont utilisés comme agents réducteurs (M) (Adaptée de la référence [50]).

Le PTFE ainsi réduit présente un caractère hydrophile et sa tension de surface (partie dispersive et non-dispersive) est bien plus élevée que celle du PTFE non-traité ($40\text{-}50 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ et $18\text{-}20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ respectivement). Des études plus récentes publiées par Combellas ont montré que les dimensions de la zone carbonisée dépendaient directement de la vitesse de balayage, du courant appliqué ainsi que du rayon de l'électrode [51]. Il a également été démontré que la taille du faisceau de gravure était gouvernée par un mécanisme de diffusion plus rapide en surface du matériau que dans sa profondeur. Le contraste entre les zones hydrophiles de PTFE carbonisé et celles hydrophobes du PTFE vierge devrait pouvoir trouver des applications dans le domaine de la micro-fabrication.

II.B.2. Modifications non-covalentes

La liaison C-F étant particulièrement difficile à rompre, des études ont été réalisées pour modifier la surface des fluoropolymères par des interactions non-covalentes. Les

[51] C. Combellas, F. Kanoufi, D. Mazouzi, *J. Electroanal. Chem.*, **2006**, 589, 243-248.

techniques développées présentent comme avantages de ne pas nécessiter d'appareillages lourds ni de produits chimiques très réactifs. En effet, les composés fluorés, les polymères hydrocarbonés et les protéines peuvent, dans certaines conditions, s'adsorber spontanément sur la surface des fluoropolymères.

II.B.2.1. Adsorption de catalyseurs sur ruban de téflon

Dinh et Gladysz ont montré que le ruban de téflon utilisé en plomberie pouvait servir de support à des catalyseurs comportant des groupements perfluorés facilitant ainsi leur manipulation et leur recyclage [52]. Le complexe de rhodium fluoreux catalyse l'hydrosilylation d'une cétone dans une solution d'éther éthylique à 55 °C. Puis, un morceau de ruban de téflon est ajouté à la solution et le système est refroidi jusqu'à 20 °C. Le complexe s'adsorbe alors sur le téflon plutôt que de précipiter. Le catalyseur peut ensuite être recyclé car il se désorbe facilement du téflon lorsque la température augmente (Figure 17).

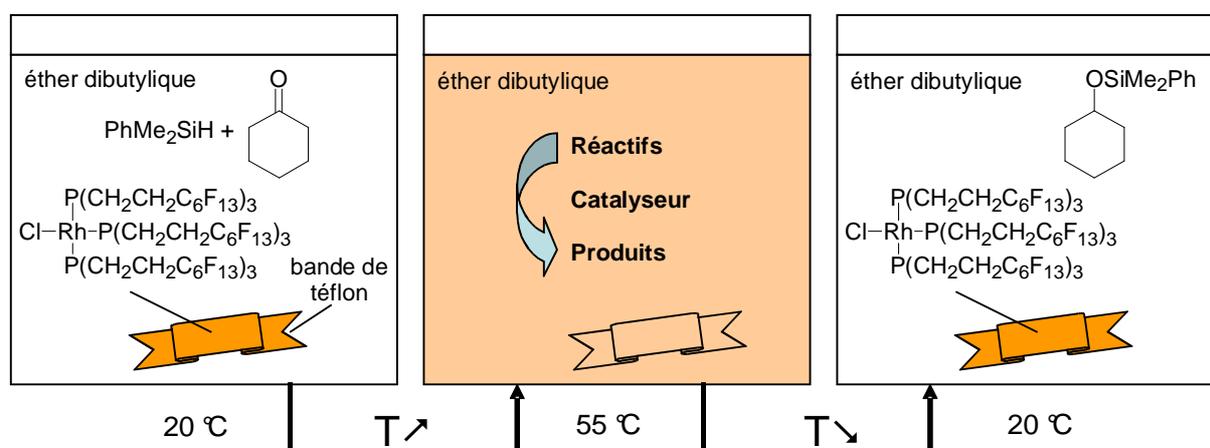


Figure 17 : Schéma du recyclage d'un complexe fluoreux de rhodium par séparation de phase solide/liquide sur ruban de téflon (Adaptée de la référence[52]).

Trois cycles réactionnels ont été réalisés sans qu'une baisse significative de l'activité catalytique soit observée. Plus récemment Gladysz a montré que la morphologie du support et notamment sa surface spécifique, avait un impact sur l'efficacité du recyclage

[52] L. V. Dinh, J. A. Gladysz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4095-4097.

[53]. L'utilisation de fibres de « Gore-Rastex » comme support comparée au ruban de téflon de porosité modéré permet une meilleure récupération du catalyseur car elle en améliore l'adsorption.

II.B.2.2. Adsorption de protéines sur fluoropolymères

La mise en contact de protéines en solution aqueuse avec une surface conduit généralement à l'accumulation de ces biomolécules à l'interface liquide/solide. L'hydrophobie de cette surface et de certaines protéines constitue probablement la force motrice de l'adsorption [54]. W. Norde et coll. ont démontré par exemple que l' α -chymotrypsine et la cutinase s'adsorbaient en quantité plus importante sur le PFA que sur le verre comme le montre le Tableau 1 [55].

Tableau 1 : Quantité maximum d' α -chymotrypsine et de cutinase adsorbées sur de la silice et du PFA ($T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,1$) (Adaptée de la référence [54]).

	α -chymotrypsine	cutinase
silice	2,3 mg.m ⁻²	1,3 mg.m ⁻²
PFA	5,1 mg.m ⁻²	2,2 mg.m ⁻²

Il convient de remarquer que les protéines ainsi immobilisées ne peuvent plus se réorganiser spatialement comme elles le feraient en milieu liquide ce qui leur fait perdre une partie de leur activité catalytique. Norde et Guppen ont également démontré que la β -caséine pouvait s'adsorber sur un latex de téflon. En solution la structure secondaire de cette protéine est un enroulement aléatoire et désordonné alors que l'adsorption sur le téflon entraîne l'apparition de structures ordonnées telles que des hélices α [56]. La quantité de β -caseine adsorbée sur le téflon a été évaluée à 3,0 mg.m⁻² ($T = 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} =$

[53] F. O. Seidel, J. A. Gladysz, *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, 350, 2443-2449.

[54] C. A. Haynes, W. Norde, *Colloids Surf. B : Biointerfaces*, **1994**, 2, 517-567.

[55] T. Zoungrana, G. H. Findenegg, W. Norde, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1997**, 190, 437-448.

[56] P. W. J. R. Caessens, H. H. J. De Jongh, W. Norde, H. Gruppen, *Biochem. Biophys. Acta*, **1999**, 1430, 73-83.

6,7) ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour l' α -chymotrypsine et la cutinase [45].

II.B.2.3. Adsorption de polymères hydrocarbonés

W. Chen et coll. ont montré que différents polymères tels que l'acide polyacrylique (PAA), l'hydrochlorure de polyallylamine (PAH), le polyéthylénimine (PEI) pouvaient s'adsorber spontanément sur le FEP, un copolymère du téflon (Figure 14), par simple trempage dans une solution aqueuse de ces composés [57]. L'angle de contact à l'avancement du FEP de 117° est abaissé à 99° , 103° et 113° par adsorption du PAA, du PAH et du PEI, respectivement. L'ajout de fonctions polaires sur une surface non-polaire permet en effet d'augmenter l'affinité de la surface avec l'eau. Moins le polymère est soluble dans l'eau et plus la quantité de ce polymère adsorbé sur la surface du FEP est importante. En jouant sur la force ionique de la solution de trempage on peut ainsi faire varier la quantité de polymère adsorbée. Il est également possible d'adsorber par liaisons hydrogènes ou par interactions électrostatiques (suivant le pH de la solution de trempage) un second polymère sur celui adsorbé à la surface du FEP (Figure 16).

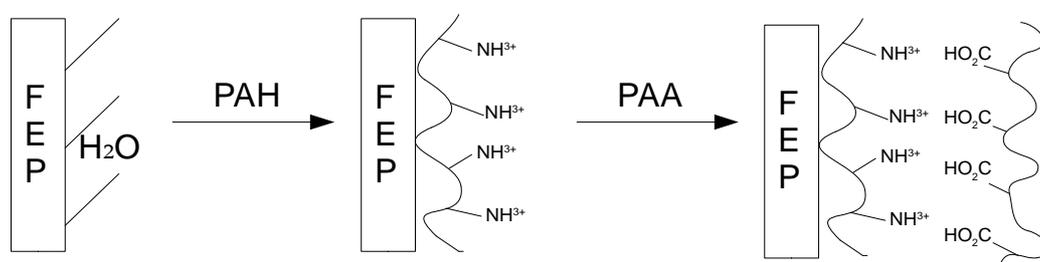


Figure 18 : Adsorption séquentielle de deux polymères hydrocarbonés à l'interface fluoropolymère/eau (Adaptée de la référence [57]).

Au regard de l'absence de liaisons covalentes entre les polymères adsorbés et le téflon, un simple ruban adhésif permet d'arracher les polymères adsorbés et de livrer une surface parfaitement vierge. D'après les mesures réalisées en XPS, Chen et coll. ont d'ailleurs émis l'hypothèse que la couche de polymère n'excède pas les 40 \AA . On

[57] B. Coupe, M. E. Evangelista, R. M. Yeung, W. Chen, *Langmuir*, **2001**, 17, 1956-1960.

remarquera que l'influence de l'adsorption de ces polymères sur l'angle de contact avec l'eau est plutôt faible.

II.B.2.4. Membrane en téflon-AF

Weber et coll. ont utilisé un copolymère du téflon, le téflon-AF (Figure 14) comme membrane pour séparer sélectivement des composés comportant un groupement fluoreux [58]. Le téflon AF est caractérisé par une fraction de volume libre importante de 0,327 [59] ce qui rend ce polymère particulièrement poreux. Il se présente comme un film transparent dans une large gamme de longueurs d'ondes allant de l'UV à l'IR. Cette particularité facilite les analyses par techniques spectroscopiques. Pour valider leur stratégie, Werber et coll. ont notamment démontré que la perméabilité de l' α,α,α -trifluorotoluène à travers une telle membrane était deux fois supérieure à celle de son analogue hydrogéné le toluène ($47.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $24.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, respectivement). De même la perméabilité de l'acide pentafluorobenzoïque est trois fois supérieure à celle de l'acide benzoïque ($4,8.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $1,5.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ respectivement). Les membranes en téflon-AF autorisent l'utilisation de différents solvants tels que l'eau, CHCl_3 ou MeOH. L'adsorption de Krytox FSH (Figure 19) adsorbé à la surface du matériau plastifie ce dernier et fait passer sa température de transition vitreuse de 240°C pour un film vierge à -40°C pour un film dont la masse en krytox adsorbée représente 50 % de la masse du polymère modifié. Cette modification n'affecte pas la sélectivité de la membrane mais ralentit la diffusion des composés à séparer.

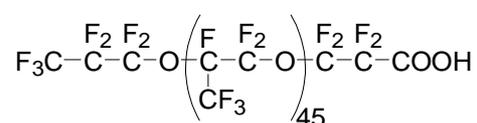


Figure 19 : Structure du Krytox.

[58] H. Zhao, J. Zhang, N. Wu, X. Zhang, K. Crowley, S. G. Weber, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15112-15119.

[59] I. Pinnau, T. G. Toy, *J. Membr. Sci.*, **1996**, 109, 125-133.

**Chapitre II : Réactivité à l'état solide de complexes
binucléaires de cuivre(II)-carboxylates fluorés vis à vis
de l'eau. Étude des propriétés magnétiques**

La synthèse du complexe cuivre(II)-carboxylates $[\text{Cu}_2(\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3)_2\text{CHCO}_2]_4$ présenté Figure 20 a été publié par le groupe en 2002 [60]. Ce complexe est utilisé pour transférer de façon réversible des porphyrines comportant des tags pyridine d'une phase organique à une phase fluorée. Il adopte une structure classique dite en "roue à aubes" (traduction de « paddle-wheel ») où deux ions Cu^{2+} sont reliés par quatre carboxylates pontants [61^{a-c}]. Les effets électroattracteurs des chaînes perfluorées sur les fonctions carboxylates sont réduits en raison de la présence d'un espaceur hydrocarboné. Une synthèse similaire en utilisant l'acide $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2\text{H}$ à la place de $(\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3)_2\text{CHCO}_2\text{H}$ a donc été tentée, pour ensuite étudier l'influence des effets électroniques sur la stabilité des complexes et leur réactivité vis à vis de l'eau [62].

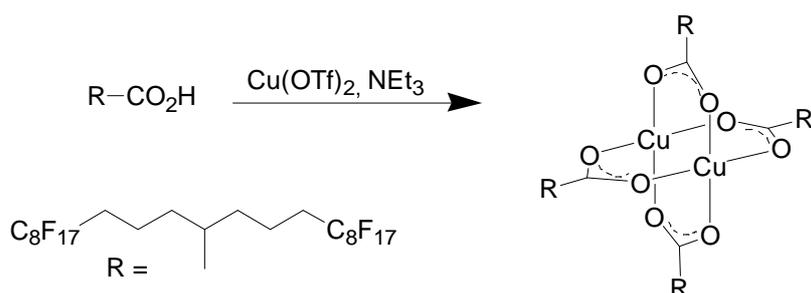


Figure 20 : Synthèse de $[\text{Cu}_2(\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3)_2\text{CHCO}_2]_4$ (Adaptée de la référence [60]).

[60] M. El Bakkari, N. McClenaghan, J. M. Vincent, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12942-12943.

[61] (a) R. D. Harcourt, F. L. Skrezenek, R. G. A. R. Maclagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5403-5408; (b) J. C. Stephens, M. A. Khan, R. P. Houser, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5064-5065; (c) N. Lah, G. Giester, J. Lah, P. Segedin, I. Leban, *New J. Chem.* **2001**, 25, 753- 759.

[62] A. Motreff, R. Correa da Costa, H. Allouchi, M. Duttine, C. Mathonière, C. Duboc, J. -M. Vincent, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 5623-5625.

I. Synthèse et caractérisation de $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2)_4(\text{acétone})_2]$, (**1**)

I.A. Synthèse de **1**

La synthèse de **1** est réalisée en une étape, à température ambiante en quelques heures seulement. Après avoir déprotoné, à l'aide de la triéthylamine, l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) disponible dans le commerce (ABCR), du $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ dissout dans l'acétone est additionné (0,5 équ./PFOA). Le composé **1** précipite sous forme d'un solide cristallin bleu-vert lorsque le mélange est placé à $-18\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h et sous forme de cristaux exploitables en diffraction par RX sur monocristaux lorsque ce mélange est placé à $4\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3-4 jours (Figure 21).



Figure 21 : Photographie d'un cristal de **1**. ($\sim 5 \times 3 \times 1\text{ mm}$).

I.B. Caractérisations de **1**

I.B.1. Analyse aux RX

Une analyse aux RX sur monocristaux est réalisée par Brice Kauffmann sur le composé **1** fraîchement préparé et enrobé dans de la paraffine afin de le préserver de l'humidité ambiante. Une sélection des données cristallographiques de **1** est présentée dans le Tableau 2. Cette analyse révèle une structure classique en "roue à aubes" avec une configuration pyramidale à base carrée où deux ions cuivre(II) sont reliés par quatre

carboxylates pontants en configuration *syn-syn* (Figure 22). Les sites de coordinations axiaux sont occupés par deux molécules d'acétone et aucune molécule d'eau n'est présente dans le cristal tant que celui-ci n'a pas été en contact avec l'air. Les liaisons C₇-C₈ de deux des quatre chaînes perfluorées adoptent une configuration gauche alors que les autres liaisons sont de type *anti*. Une telle isomérisation a déjà été observée dans les structures cristallines de complexes fluorés de métaux de transition [63, 64].

Tableau 2 : Sélection des données cristallographiques de 1.

Formule brute	C ₄₂ H ₆ Cu ₂ F ₆₈ O ₁₀	
Masse molaire	2095,6 g.mol ⁻¹	
Température	125(2) K	
μ(MoKα)	0,71073 Å	
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	P-1	
Dimensions de la cellule	a = 9,9252(1) Å	α = 71,087(1) °
	b = 11,9339(2) Å	β = 83,369(1) °
	c = 14,6689(2) Å	γ = 81,262(1) °
Volume	1620,52(4)Å ³	
Z	2	
Densité	2,147 g.cm ⁻³	
Coefficient d'absorption	0,906 mm ⁻¹	
F(000)	1014	
Taille du cristal	0,43×0,29×0,12 mm	
2θ _{max}	31,61 °	
Réflexions observées [I > 2σ(I)]	9769	
Réflexions variables	6870	
Méthode d'affinement	Full-Matrix least-squares on F ²	
Qualité de l'affinement	1,089	
Nombre de paramètres	541	
Indices finaux	R1 = 0,073	ωR2 = 0,227
Données cristallographiques	CCDC-714312	

Il est vraisemblable que les interactions intra et intermoléculaires entre les chaînes perfluoroalkyles ainsi que l'optimisation de l'arrangement spatial du complexe dans le

[63] E. Wolf, A. L. Speck, B. W. M. Kuipers, A. P. Philipse, J. D. Meeldijk, P. H. H. Bomans, P. M. Frederik, B. J. Deelman, G. van Koten, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 3911-3922.

[64] M. A. Guillevic, A. M. Arif, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 1612-1615.

crystal soient à l'origine d'une telle isomérisation. Il convient de noter que le désordre de l'une des chaînes perfluorées a été difficilement modélisé.

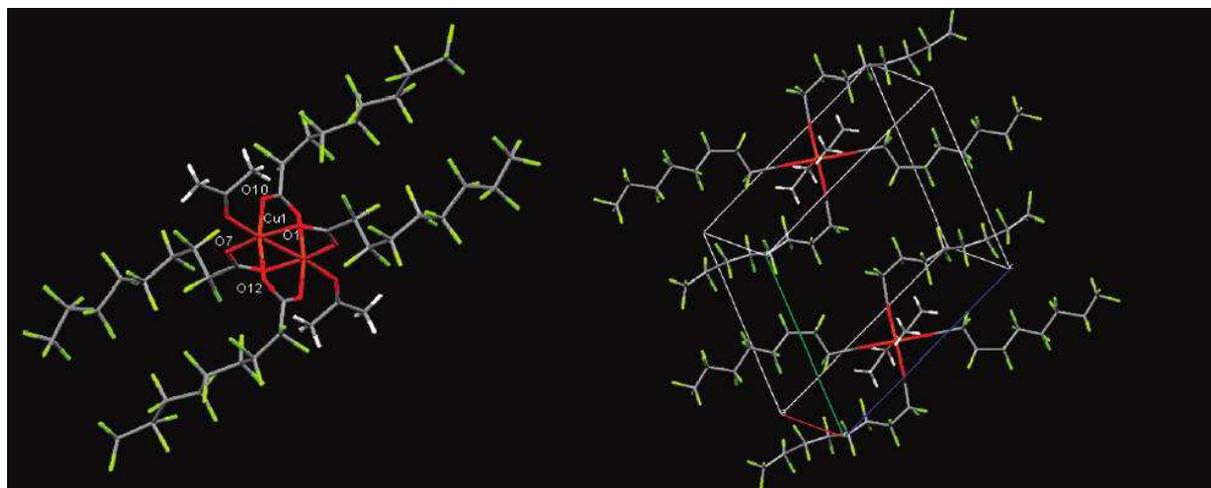


Figure 22 : Structure de $[Cu_2(C_8F_{17}COO)_4(acétone)_2]$ obtenue par diffraction RX sur monocristaux et organisation spatiale de ce composé dans un cristal vue selon l'axe Cu ... Cu. Représentation des atomes : C = gris; H = blanc; O = rouge; F = vert.

La distance moyenne entre les ions cuivre(II) et les oxygènes des carboxylates (1,974 Å) est légèrement plus élevée que celle généralement observée pour les carboxylates de cuivre(II) (1,960-1,970 Å) [65^{a-c}] ce qui traduit l'appauvrissement en électrons des carboxylates par les chaînes perfluorées. Les liaisons Cu–O sont alors moins fortes ce qui devrait faciliter le réarrangement de la sphère de coordination.

1.B.2. Spectre IR de 1

Le spectre IR de **1** est mesuré sur un cristal écrasé à l'aide d'une presse sur le détecteur ATR-FTIR (Figure 23). En procédant ainsi, la partie du cristal analysé n'est à aucun moment en contact avec l'humidité ambiante. Les bandes d'absorption caractéristiques de l'élongation symétrique et antisymétrique des carboxylates pontants sont présentes à 1435 cm^{-1} et 1678 cm^{-1} , respectivement. La bande à 1714 cm^{-1} est attribuée à

[65] (a) J. C. Stephen, M. A. Khan, R. P. Houser, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 5064-5065; (b) N. Lah, G. Giester, J. Lah, P. Segedin, I. Leban, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 753-759; (c) H. Huang, S. H. Yu, H. B. Liu, M. Shi, *Polyhedron*, **2004**, 23, 55-58.

l'élongation de la liaison C=O de l'acétone. Cette valeur est, en effet, proche de celle mesurée dans les mêmes conditions pour l'acétone pure (1712 cm^{-1}). Aucune bande d'absorption n'est observée entre 3000 et 3650 cm^{-1} ce qui confirme l'absence de molécules d'eau dans le cristal.

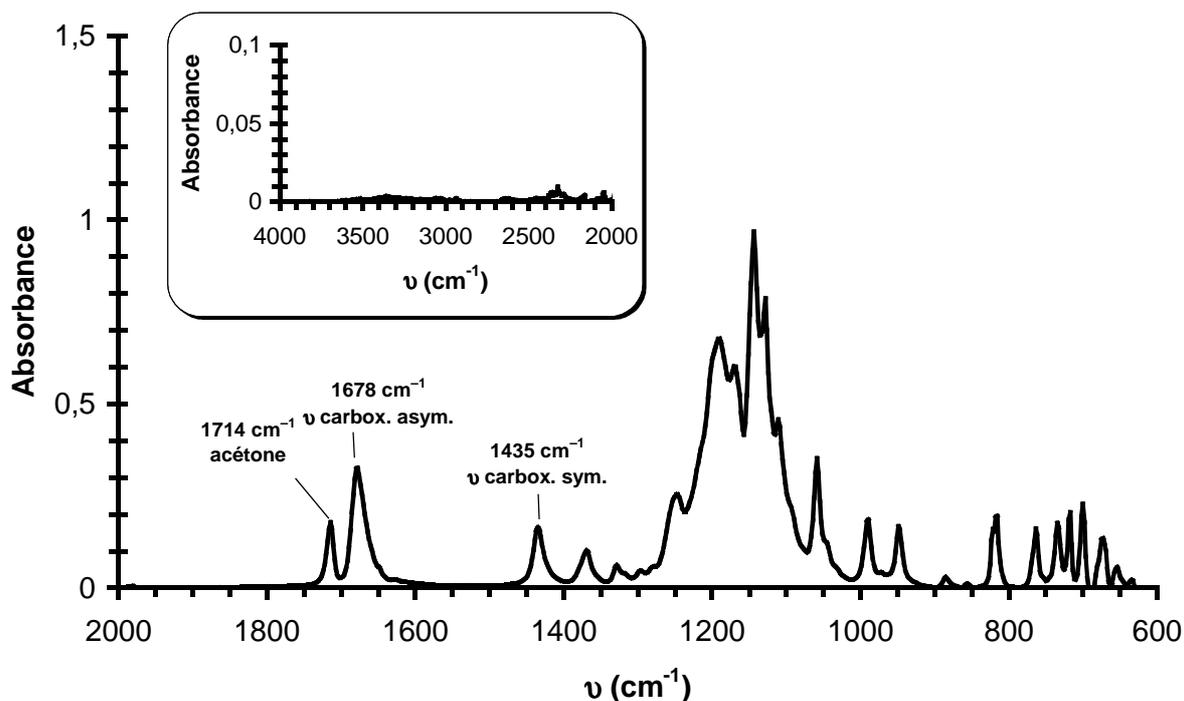


Figure 23 : Spectre IR de **1** entre $2000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$. En encart, le spectre entre $4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$.

I.B.3. Spectre UV-Visible de 1

Le spectre d'absorption électronique de **1** est mesuré entre 200 et 850 nm dans MeOH à température ambiante (Figure 24). Les coefficients d'absorption molaires de 4970 et $60\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 232 et 782 nm respectivement démontrent que le composé **1** n'absorbe que faiblement entre 200 et 850 nm (comparativement aux fullerènes et aux porphyrines vus aux chapitres III et IV).

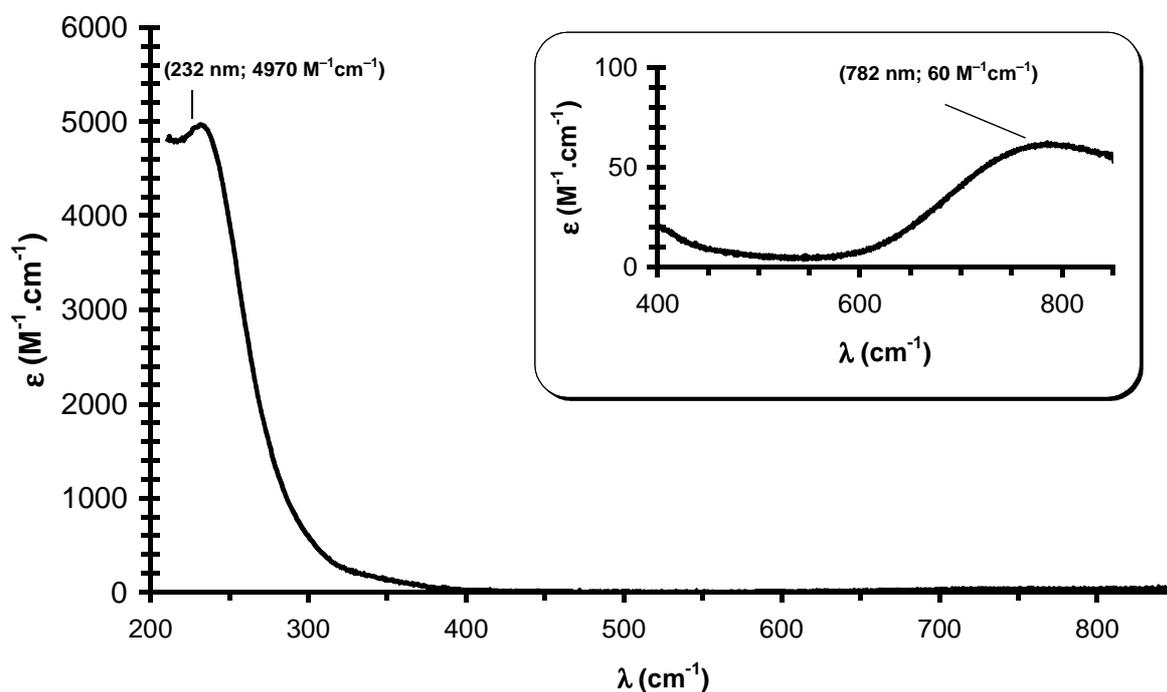


Figure 24 : Spectre d'absorption électronique de **1** dans le MeOH. En encart, un agrandissement du spectre entre 400 et 850 nm.

A noter que le MeOH est un solvant fortement coordinant susceptible de se complexer sur les ions cuivre(II) et lorsque les carboxylates sont appauvris en électrons, de favoriser la formation de complexes mononucléaires stabilisés par la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre une molécule de MeOH et un carboxylate monodente [66] (Figure 25). Une étude RPE devrait permettre de savoir si ce complexe maintient ou non sa structure dimérique quand il est en solution dans MeOH.

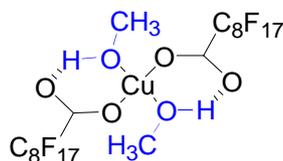


Figure 25 : Proposition de structure de **1** en solution dans MeOH.

[66] F. A. Chavez, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *Chem. Comm.*, **2001**, 1, 111-112.

I.B.4. Analyse élémentaire de 1

La composition élémentaire de cristaux de **1** mesurée par analyse élémentaire est présentée dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Analyses élémentaires de **1**. Valeurs exprimées en pourcentage massique.

	C	H	F	Cu
Valeurs mesurées	22,11%	0,85%	57,12%	5,98%
	21,64%	0,76%	56,58%	6,04%
Valeurs théoriques				
	pour $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COO})_4(\text{acétone})_2]$	27,41%	0,60%	64,09%
pour $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_6(\text{acétone})]$	21,83%	0,85%	60,21%	5,92%

Afin d'éviter tout contact avec l'humidité ambiante, les échantillons ont été préalablement scellés dans un tube en verre sous vide primaire (2.10^{-1} mbar). Aux vues des valeurs mesurées (Tableau 3), il semblerait que ces précautions n'aient pas été suffisantes. Les taux de fluor, de carbone et de cuivre sont beaucoup plus faibles que ceux attendus pour **1**. Les échantillons très hygroscopiques ont peut être été exposés à l'air entre leur sortie du tube scellé et le moment de leur mesure. Les valeurs mesurées sont en effet proches d'un complexe qui aurait perdu une molécule d'acétone et gagné ~ 6 molécules d'eau.

II. Synthèse et caractérisations de $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2)_4(\text{HNEt}_3)_2]$, (2)

II.A. Synthèse de 2

Lors de la synthèse de **1**, il est parfois observé la formation de cristaux bleu-marine en même temps que des cristaux de **1** vert-turquoise. La caractérisation par diffraction aux RX sur monocristaux de ces cristaux montre qu'il s'agit du complexe monomérique $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2)_4(\text{HNEt}_3)_2]$, (**2**). Ce composé peut être obtenu sélectivement en augmentant la quantité de carboxylates (4 équ./Cu(II)) (voir partie expérimentale).

II.B. Analyse RX de 2

Une analyse aux RX sur monocristaux de **2**, a été effectuée (Figure 26).

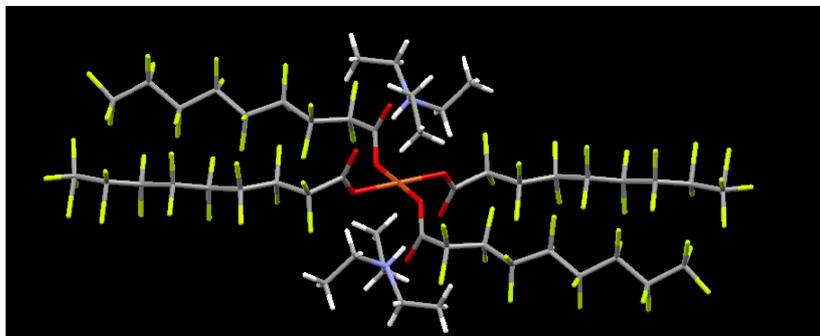


Figure 26 : Structure obtenue par analyse RX sur monocristaux de $[Cu(C_8F_{17}COO)_4(HNEt_3)_2]$. Représentation des atomes : C = gris; H = blanc; O = rouge; N = bleu; F = vert; Cu = orange.

Un résumé des données cristallographiques de **2** est présenté dans le Tableau 4. Cette analyse révèle un complexe dianionique formé d'un seul ion cuivre(II) et de quatre carboxylates. Chacun des carboxylates est complexé de manière monodente à l'ion cuivre(II) dans une géométrie plan carré. La longueur moyenne de la liaison Cu–O est de 1,929 Å. Les liaisons C=O de deux carboxylates adjacents pointent du même côté du plan de coordination du cuivre alors que les deux autres sont situés du côté opposé. Les deux contre-cations triéthylammonium sont placés de part et d'autre de ce plan de géométrie.

Tableau 4 : Résumé des données cristallographiques de 2.

Formule brute	$C_{48}H_{32}CuF_{68}N_2O_8$
Masse molaire	$2119,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Température	150(2) K
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	0,71073 Å
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca
Dimensions de la cellule	$a = 10,3234(15) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 19,225(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 36,002(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$7145,22 \text{ \AA}^3$
Z	8
Densité	$1,971 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Coefficient d'absorption	$0,535 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	4156
Taille du cristal	$0,15 \times 0,12 \times 0,05 \text{ mm}$
$2\theta_{\text{max}}$	$27,06^\circ$
Réflexions observées [$I > 2\sigma(I)$]	8003
Réflexions variables	4459
Méthode d'affinement	Full-Matrix least-squares on F^2
Qualité de l'affinement	1,06
Paramètres	584
Indices R finaux	$R1 = 0,086$ $\omega R2 = 0,194$

La faible distance (1,900 Å) entre les protons des triéthylammoniums et certains oxygènes non-liés des carboxylates suggère la présence d'une liaison hydrogène. Cette structure dianionique plan carré est très rare pour les complexes Cu(II)-carboxylates. Spiccia et coll. ont décrit le premier exemple de complexe anionique et mononucléaire de cuivre(II)-acétate adoptant une structure de ce type [67]. Ce complexe $[\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ est formé de quatre acétates disposés de telle sorte que deux acétates adjacents sont placés de part et d'autre du plan de coordination de Cu(II). Par ailleurs, chaque complexe est engagé via ces carboxylates dans un réseau tridimensionnel par liaisons hydrogène avec l'eau et par liaison de coordination avec les ions sodium(II).

[67] A. C. Warden, M. T. W. Hearn, L. Spiccia, *Inorg. Chem.*, **2003**, 7037-7040.

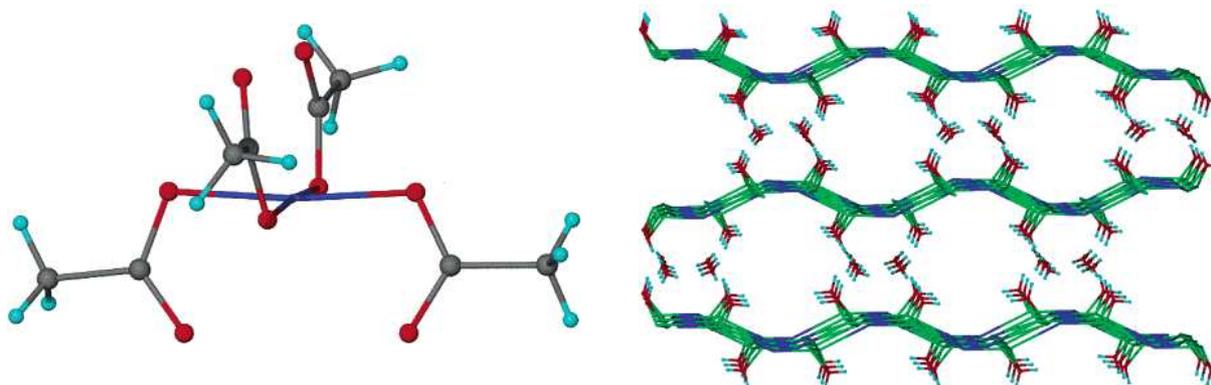


Figure 27 : A gauche, représentation de la géométrie plan-carré de $[Na_2Cu(CH_3COO)_4(H_2O)] \cdot H_2O$. A droite, représentation de l'empilement de ce complexe. Pour plus de clarté les liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau ont été omises. Représentation des atomes : C = gris; H = bleu ciel; O = rouge; Cu = bleu marine; Na = vert.

II.C. Biopersistance et toxicité du PFOA

Les composés **1** et **2** sont synthétisés à partir d'acide perfluorooctanoïque (PFOA). Une étude récente a montré que ce composé utilisé pour la fabrication de nombreux objets de la vie courante (ustensiles de cuisine, cosmétiques, emballages, textiles) pollue la grande majorité des biotopes. Il a par exemple été détecté dans 97 % des échantillons prélevés dans 100 rivières des 27 pays de l'union européenne [68]. Ce composé lipophile pénètre facilement les organismes vivants où il est difficilement dégradé. Le PFOA possède en effet un temps de demi-vie de 3,8 ans dans les sérums humains. Goldman et coll. ont également démontré que le PFOA présent dans le sérum ombilical provoquait une diminution de la taille et du poids des nouveaux-nés [69]. Des études plus récentes ont démontré que ce composé provoque chez la femme une baisse de la fécondité [70] tout comme chez l'homme [71]. A cause de l'importance de la pollution,

[68] R. Loos, B. M. Gawlik, G. Locoro, E. Rimaviciute, *Environ. Pollution*, **2009**, 157, 561-568.

[69] B. J. Apelberg, F. R. Witter, J. B. Herbstman, A. M. Calafat, R. U. Halden, L. L. Needham, L. R. Goldman, *Environ. Health Perspect.*, **2007**, 115, 1670-1676.

[70] C. Frei, J. K. McJaughlin, L. Lipworth, J. Olsen, *Hum. Reprod.*, **2009**, 24, 1200-1205.

[71] U. N. Joensen, R. Bossi, H. Leffers, A. A. Jensen, N. E. Skakkebeak, N. Jorgensen, *Environ. Health Perspect.*, **2009**, 117, 923-927.

du problème de bioaccumulation et des effets potentiellement néfastes sur la population, Dupont de Nemours (détenteur de la marque téflon) a donc décidé de ne plus utiliser de PFOA d'ici 2015.

III. Synthèse et caractérisation de $[\text{Cu}_2(\text{C}_{14}\text{F}_{29}\text{O}_4\text{CO}_2)_4(\text{acétone})_2]$, (3**)**

L'acide $\text{C}_{14}\text{F}_{29}\text{O}_4\text{CO}_2\text{H}$ représenté sur la Figure 28 apparaît comme un dérivé intéressant du PFOA pour plusieurs raisons :

- Sa faible lipophilie (voir paragraphe III.B.2.) est susceptible de limiter sa pénétration dans les tissus organiques.
- Les chaînes perfluoroalkyles possédant des fonctions éther sont susceptibles de se bio-dégrader plus facilement que le PFOA.
- Sa fluorophilie est particulièrement élevée en raison de son nombre de fluor important. Le dimère de cuivre formé à partir de cet acide est donc susceptible de s'adsorber plus fortement sur les surfaces perfluorées que celui obtenu avec le PFOA
- Cet acide ainsi que le dimère de cuivre résultant se présentent sous forme amorphe à température ambiante (contrairement au PFOA) ce qui devrait favoriser l'étalement sur les surfaces. Les fonctions éther présentes dans les chaînes perfluorées permettent en effet d'en augmenter la flexibilité.

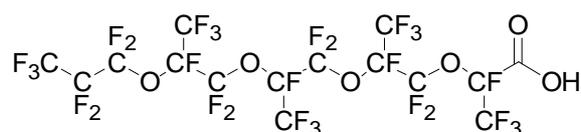


Figure 28 : Structure de $\text{C}_{14}\text{F}_{29}\text{O}_4\text{CO}_2\text{H}$.

III.A. Synthèse de **3**

La synthèse de **3** est semblable à celle de **1** et consiste à déprotonner l'acide perfluoré $\text{C}_{14}\text{F}_{29}\text{O}_4\text{CO}_2\text{H}$ à l'aide de NEt_3 puis d'ajouter du $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ dissout dans de l'acétone (voir partie expérimentale). Le composé **3** se forme alors sous forme d'une huile

vert-turquoise qui se sépare du mélange réactionnel quand celui-ci est placé à 4°C (Rdt : 91%).

III.B. Caractérisations de **3**

III.B.1. Spectre IR de **3**

Le spectre IR est mesuré en plaçant une goutte d'huile de **3** directement sur le détecteur ATR (Figure 29). Le spectre IR de **3** est assez similaire à celui de **1** et présente les bandes d'absorption caractéristiques de l'élongation symétrique et asymétrique des carboxylates pontants à 1690 et 1428 cm^{-1} , respectivement, ainsi que la bande d'absorption correspondant à l'élongation de la liaison C=O de l'acétone à 1714 cm^{-1} . Le massif des bandes d'absorption entre 1400 et 1100 cm^{-1} induit par les chaînes perfluorées est plus intense pour **3** que pour **1** : le nombre de fluor par carboxylates est en effet plus important pour **3** que pour **1** (29 et 17, respectivement). L'eau n'est pas détectée comme en témoigne l'absence de bande d'absorption entre 3000 et 3650 cm^{-1} correspondant à l'élongation de la liaison O–H de l'eau.

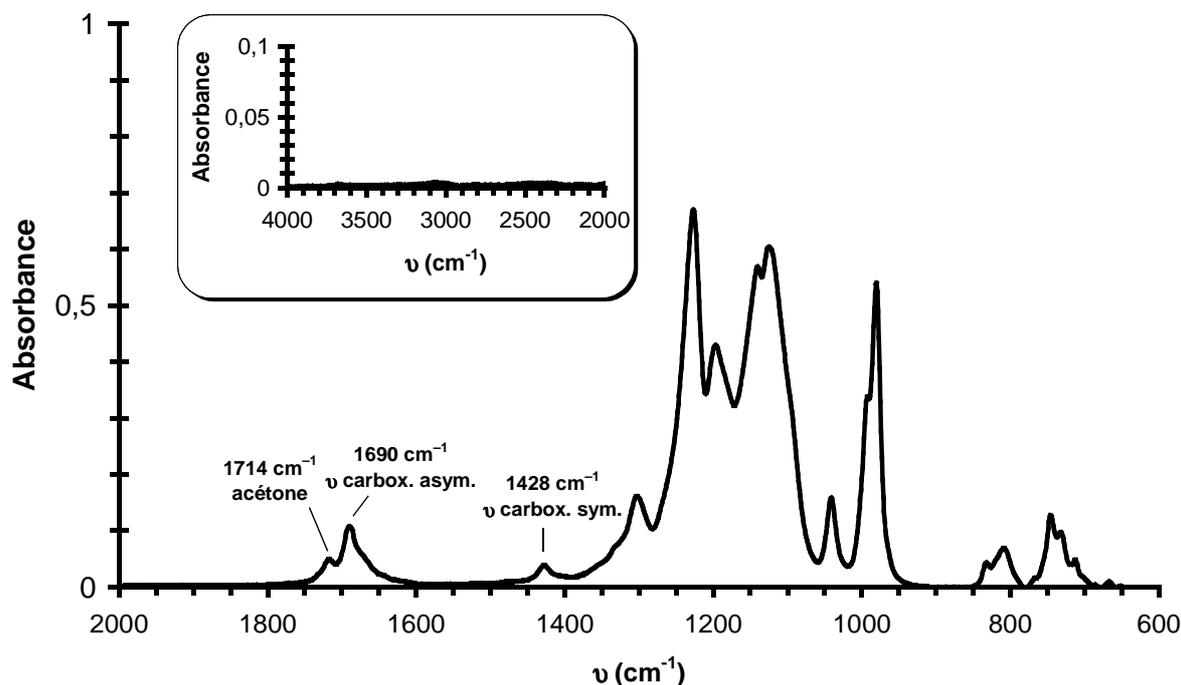


Figure 29 : Spectre ATR-FTIR de **3** entre 2000-650 cm^{-1} . En encart, le même spectre entre 4000-2000 cm^{-1} .

III.B.2. Solubilité de **3**

Un mélange hétérogène de 40 mg de **3** (70 mg dans le cas du trifluorotoluène) et de 3 mL d'un solvant donné (octane, toluène, DCM, CH_3CN , eau, TFT) est agité vigoureusement pendant 1 min à 20 °C. Après avoir laissé le système au repos pendant 4 h, le spectre d'absorption de la phase supérieure, liquide et homogène est mesuré entre 300 et 800 nm. Une estimation de la concentration de saturation de **3** dans ces solvants à 20 °C est calculée en utilisant le coefficient d'extinction molaire mesuré à 780 nm dans la perfluorodécane ($155 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), solvant dans lequel **3** est très soluble. Les résultats sont consignés dans le Tableau 5. Comme attendu, **3** est modérément soluble dans le TFT et pratiquement insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques (octane, toluène, DCM et CH_3CN). Cette orthogonalité de solubilité sera mise à profit pour modifier de façon homogène et robuste des surfaces de verre et de téflon (voir chapitre III et IV).

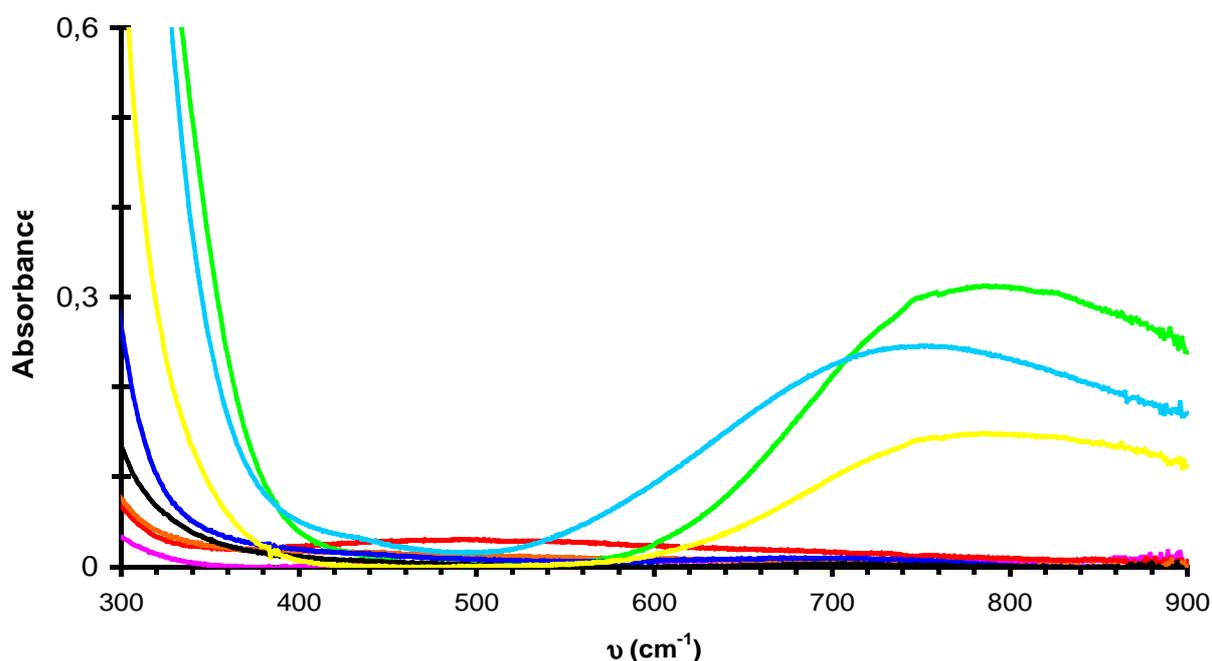


Figure 30 : Spectre d'absorption de solutions saturées de **3** dans l'octane (rose), toluène (rouge), DCM (orange), CH₃CN (noir), eau (bleu marine), EtOH (jaune), et TFT (bleu ciel), MeOH (vert) à 20 °C.

La solubilité de **3** dans EtOH et surtout dans MeOH, solvants protiques et polaires, est de manière contre-intuitive assez élevée. Ces solvants ont en effet la possibilité d'interagir fortement avec le cuivre par coordination et de former des liaisons hydrogène avec les carboxylates comme présenté Figure 25 ce qui se traduit sur le spectre UV-Visible par un déplacement bathochrome important de la bande d'absorption à 780 nm de ~ 30 nm.

Tableau 5 : Concentration de saturation estimée (C_{sat}) de **3** dans plusieurs solvants à 20 °C.

Solvant	MeOH	TFT	EtOH	octane	toluène	DCM	acétonitrile	eau
C_{sat} (M)	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$

III.B.3. Analyse élémentaire

La composition élémentaire de **3** est présentée dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Analyse élémentaire de **1**. Valeurs exprimées en pourcentage massique.

	C	F	Cu
Valeurs mesurées	21,33%	56,96% 56,00%	3,74%
Valeurs théoriques pour $[\text{Cu}_2(\text{C}_{14}\text{F}_{29}\text{O}_4\text{COO})_4(\text{acétone})_2]$	22,32%	62,05%	3,58%

Les valeurs théoriques sont assez proches des valeurs expérimentales ce qui permet de conclure à l'obtention du composé **3** avec une pureté satisfaisante pour les applications envisagées.

IV. Réactivité de 1 à l'état solide vis à vis de l'eau

IV.A. Changements d'aspects macroscopiques

Les cristaux de **1** en contact avec l'eau changent d'aspect (Figure 31) : de vert-turquoise ils deviennent bleu-ciel, de cristallins ils deviennent opaques et gonflent d'environ 10% de leur volume . La poudre verte-bleue de **1** devient bleue ciel en quelques minutes seulement lorsqu'elle est exposée à l'air (humidité relative : 60 %). L'eau semble donc pénétrer à l'intérieur du solide et modifier la sphère de coordination autour des ions cuivre(II). Il est remarquable que ce processus s'effectue si rapidement et en préservant une certaine cohésion du cristal. Quand une goutte de **3** est placée dans de l'eau distillée, un changement similaire de couleur du complexe de cuivre est observé après environ 10 min seulement ce qui laisse penser que le **3** et **1** réagissent de manière identique quand ils sont placés en présence d'eau.

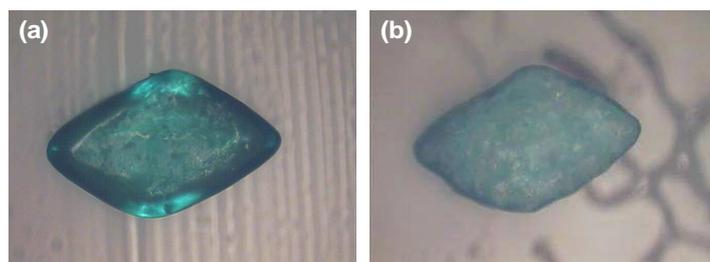


Figure 31 : Photographies a) d'un cristal de **1** fraîchement préparé et b) du même cristal après 10 min d'immersion dans l'eau.

IV.B. Modifications du spectre ATR-FTIR lors de l'hydratation

Des cristaux verts de **1** fraîchement préparés sont placés sur le détecteur ATR du spectromètre FTIR puis immédiatement écrasés à l'aide de la presse. En possédant ainsi, la partie du cristal analysée est isolée de l'humidité ambiante. Après mesure du spectre IR, cet échantillon est finement broyé puis exposé à l'humidité ambiante (60 % d'humidité relative) pendant ~ 10 min. Le spectre IR de la poudre bleu-ciel ainsi obtenue est ensuite mesuré (Figure 32). Lorsque **1** est hydraté, une large bande d'absorption apparaît entre 3000 et 3650 cm^{-1} caractéristique de la fréquence d'élongation de la liaison O-H de l'eau. La bande plus fine à 3512 cm^{-1} pourrait correspondre aux molécules d'eau directement complexées au cuivre(II) [72]. L'hydratation de **1** s'accompagne d'un relargage des molécules d'acétone comme en témoigne la disparition de la bande à 1714 cm^{-1} caractéristique de l'élongation de la liaison C=O de l'acétone ce qui conforte l'hypothèse selon laquelle les molécules d'eau sont complexées sur les ions cuivre(II). L'absorption à 1678 cm^{-1} générée par le mode de vibrations asymétriques de la liaison C=O des carboxylates décroît de moitié en intensité alors qu'une nouvelle bande apparaît à 1623 cm^{-1} jusqu'à l'obtention de deux bandes d'intensités similaires dans le composé hydraté. Ce comportement suggère que le composé **1** hydraté possède deux populations de carboxylates : l'une correspondant aux carboxylates pontants (1678 cm^{-1}) et l'autre à des carboxylates monodentes (1623

[72] S. Bauer, J. Marrot, T. Devic, G. Férey, N. Stock, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 9998-10002.

cm^{-1}) probablement en interaction par liaison hydrogène avec les molécules d'eau liées au cuivre.

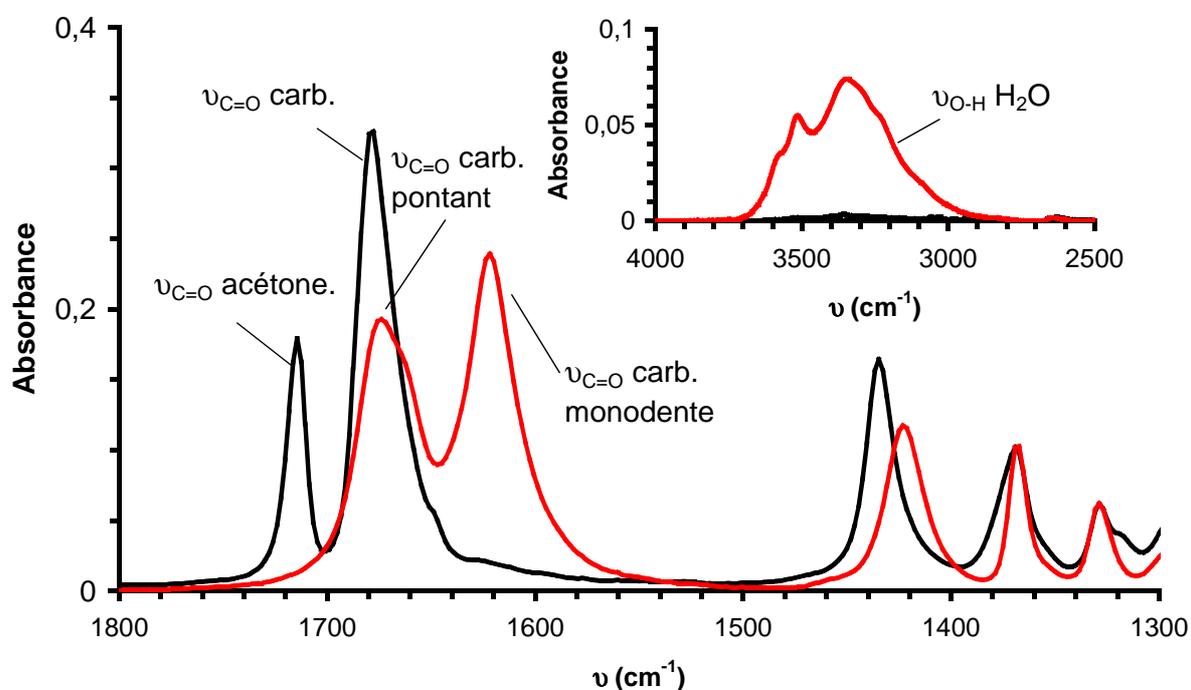


Figure 32 : Spectres ATR-FTIR entre 1800 et 1300 cm^{-1} de **1** avant (noir) et après hydratation (rouge). En encart, un agrandissement de ces spectres entre 4000 et 2500 cm^{-1} .

Les spectres IR d'une goutte de **3** avant et après avoir été plongée 10min dans de l'eau (Figure 33) laisse supposer que ce composé réagit de manière semblable à **1** lorsqu'il est mis en contact avec l'eau. Il convient de noter que le composé **3** plus fluorophile et non-cristallin ne s'hydrate pas, contrairement à **1**, au contact de l'humidité ambiante.

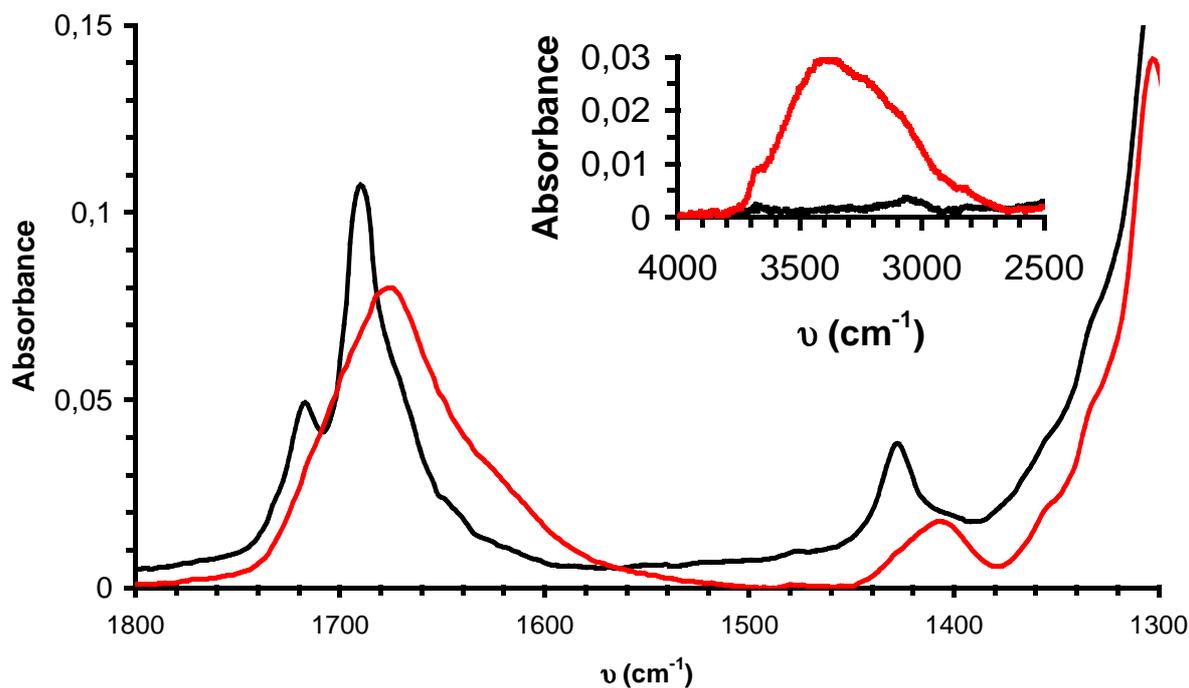
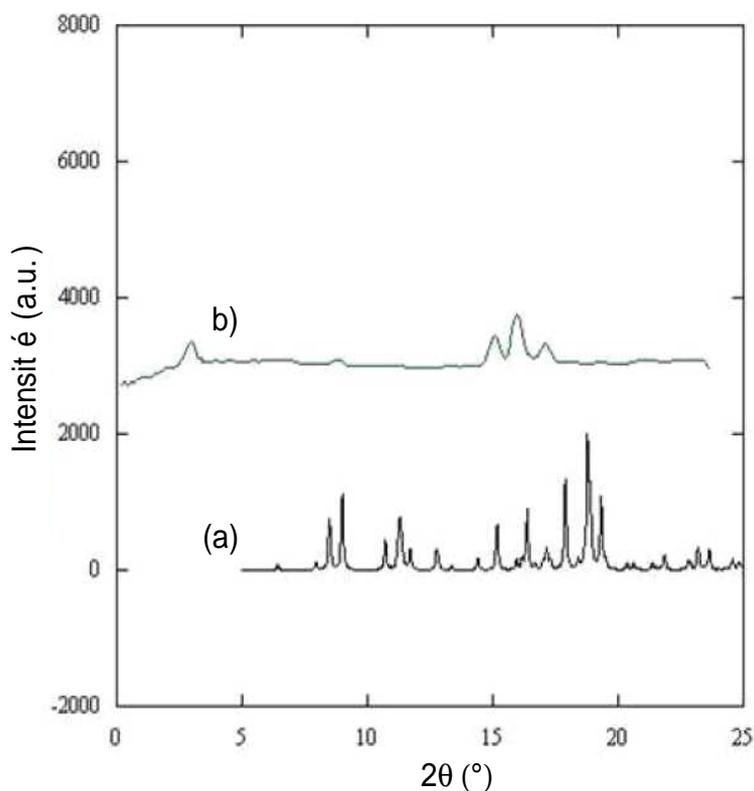


Figure 33 : Spectres IR de **3** entre 1800 et 1300 cm^{-1} avant (noir) et après hydratation (rouge). En encart, un agrandissement de ces spectres entre 4000 et 2500 cm^{-1} .

IV.C. Modifications des spectres RX sur poudre

Il aurait été intéressant que l'hydratation ait pu se faire de monocristal à monocristal. Malheureusement, dans les conditions d'hydratation employées (non-contrôlées), la cristallinité du complexe hydraté est perdue comme en témoigne les spectres de diffraction aux RX sur poudre réalisés en collaboration avec Brice Kauffmann (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) sur un diffractomètre SAXS (Figure 34).



*Figure 34 : Spectres RX sur poudre de a) **1** et de b) **1** hydraté.*

La disparition des raies de diffraction au cours de l'hydratation de **1** démontre que ce dernier perd complètement sa cristallinité en s'hydratant. En effet, la quantité importante d'eau à pénétrer dans le cristal, les changements de structure du complexe ainsi que le départ des molécules d'acétone ne favorisent pas le maintien de la cristallinité.

IV.D. Mesure de la quantité d'eau absorbée par **1**

La quantité d'eau présente dans **1** hydraté est estimée à ~ 6 molécules d'eau par dimère de cuivre ce qui correspond à la formule brute $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_6]$. Cette valeur a été obtenue en mesurant sur microbalance de précision la prise de masse d'un tube exposé à l'air et contenant 10 mg de **1** préalablement réduits en poudre sous atmosphère inerte puis placés sous vide secondaire ($7 \cdot 10^{-5}$ mbar) pendant 4 h (Figure 35). Le spectre IR

d'un échantillon préparé suivant la même procédure confirme la déshydratation complète de l'échantillon ainsi que la perte des molécules d'acétone.

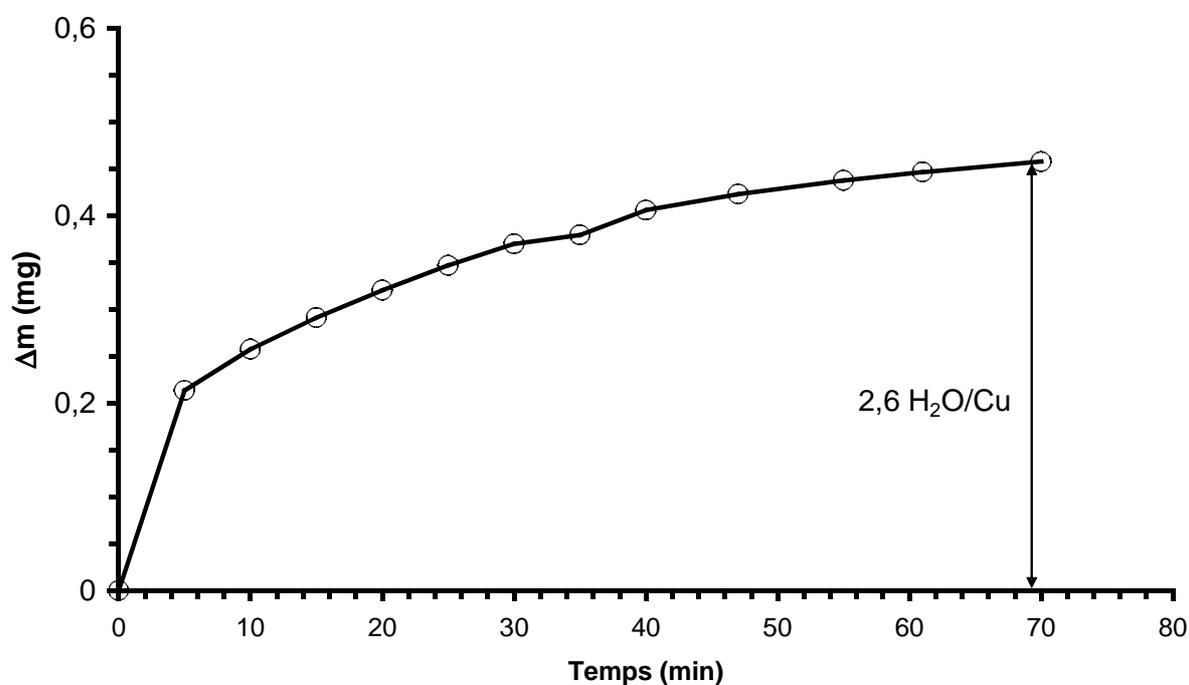


Figure 35 : Variation de masse de **1** (10 mg) lors de son hydratation. (**1** est préalablement soumis à un vide secondaire afin d'éliminer les molécules d'acétone).

Une analyse en TG-MS d'un échantillon de **1** hydraté (10 mg) a permis de mettre en évidence une perte de masse de 5 à 6 % correspondant à 6 ou à 7 molécules d'eau par complexe (calcul pour 6 molécules d'eau : 5,2 %) entre 70 et 200 °C (Figure 36).

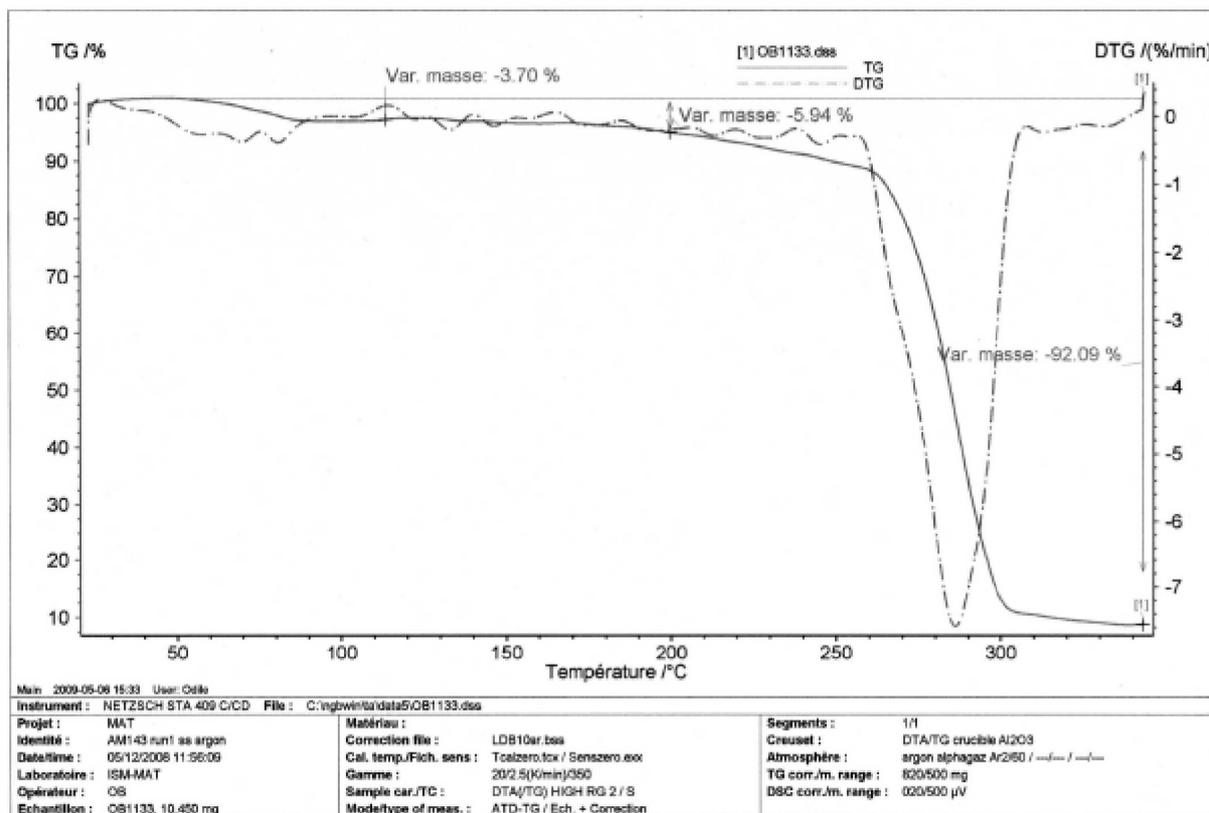


Figure 36 : Analyse thermogravimétrique de **1** hydraté. La perte de masse entre 70 et 200 °C est attribuée par spectroscopie de masse à la perte de 6 à 7 molécules d'eau par dimère de cuivre.

La présence de molécules d'eau dans ce composé à des températures supérieures à 100 °C signifie que la complexation des molécules d'eau est particulièrement forte. Cette analyse démontre également que la décarboxylation du complexe a lieu à des températures supérieures à 250 °C.

V. Modifications des propriétés magnétiques de 1 induites par l'humidité

V.A. Spectres RPE

Les spectres RPE bande X et bande Q (Figure 37) sont réalisés en collaboration avec Carole Duboc (Département de Chimie Moléculaire, Université de Grenoble) et Mathieu Duttine (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Université de

Bordeaux) sur des cristaux de **1** broyés sous atmosphère inerte en boîte à gants et placés dans un tube scellé. Ceux de **1** hydraté sont obtenus à partir de cette même poudre exposée à l'humidité ambiante en dehors du tube RPE pendant plus de 24 h avant d'être replacée dans le tube RPE.

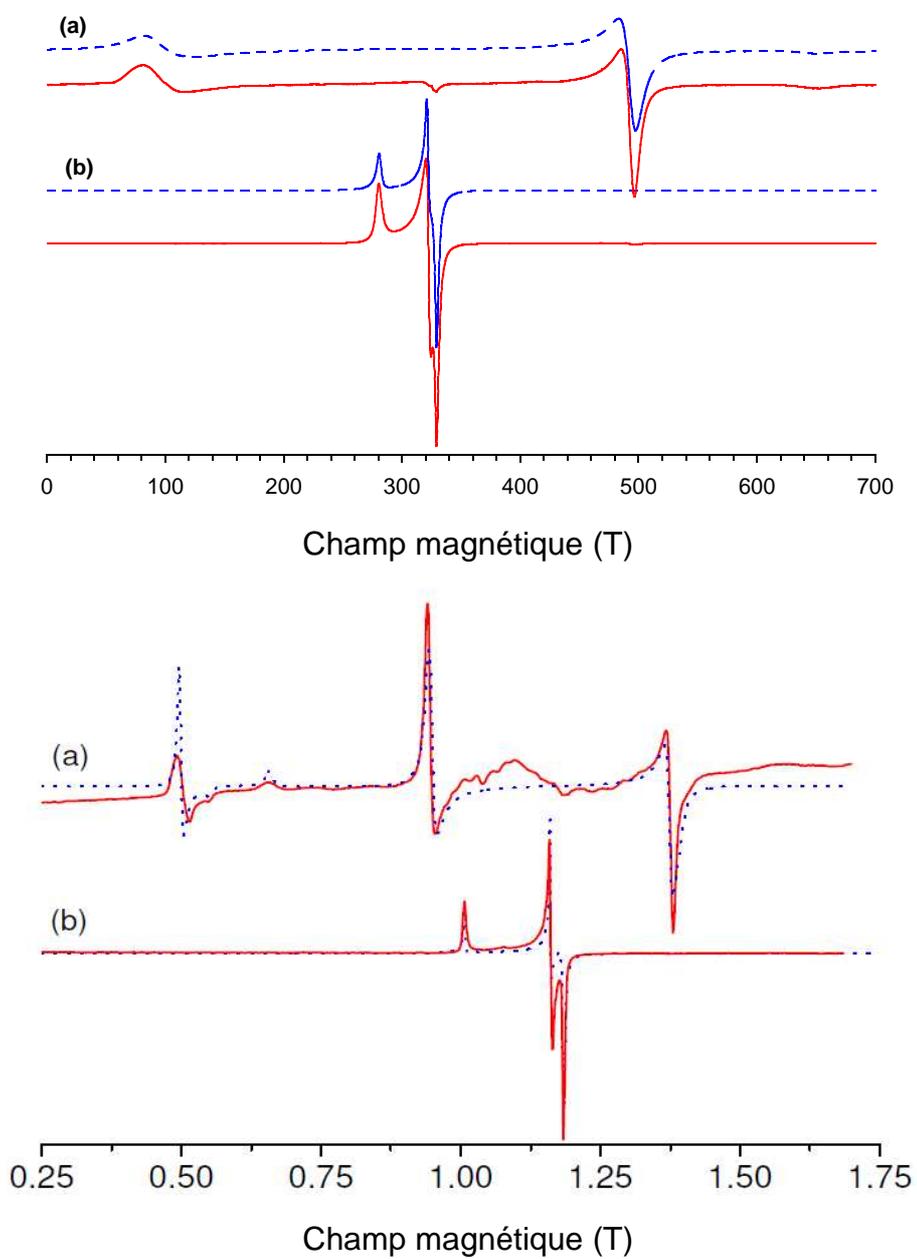


Figure 37 : Spectres RPE bande X (au dessus) et bande Q (en dessous) mesurés à 293 K (trait rouge) et simulés (pointillés bleus) à partir de a) **1** et de b) **1** hydraté par exposition à l'air de **1** sous forme de poudre.

Les spectres bande X et Q de **1** sont caractéristiques de complexes dimériques de carboxylates de cuivre(II) ayant un fort couplage antiferromagnétique entre les ions cuivre(II) ($g_{x,y} = 2,057$; $g_z = 2,372$, $|D| = 0,405 \text{ cm}^{-1}$; $E/D = 0$). Par exemple, le spectre RPE bande X à température ambiante réalisé par Melník et coll. sur de la poudre de $[\text{Cu}_2(2\text{-MeSnic})_4(\text{DMSO})_2]$ (où 2-MeSnic = 2-methylthionicotinate), est similaire ($g_{x,y} = 2,05$; $g_z = 2,36$, $|D| = 0,340 \text{ cm}^{-1}$; $E/D = 0$) (Figure 38) [73].

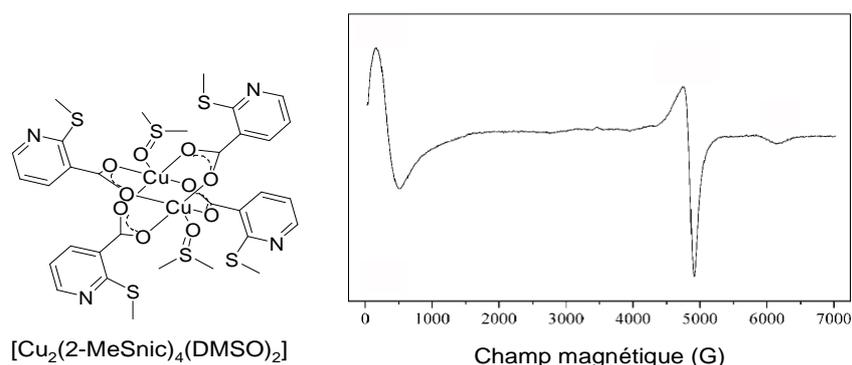


Figure 38 : A droite, structure du $[\text{Cu}_2(2\text{-MeSnic})_4(\text{DMSO})_2]$. A gauche, spectre RPE réalisé à température ambiante sur de la poudre de ce composé (Adaptée de la référence [73]).

Ces spectres sont modifiés de façon radicale quand l'échantillon de **1** en poudre est exposé à l'humidité ambiante. La disparition du signal de **1** s'accompagne de l'apparition d'un signal très intense typique d'ions cuivre(II) magnétiquement isolés à température ambiante ($g_x = 2,41$; $g_y = 2,096$; $g_z = 2,052$). Ces paramètres sont confirmés par simulation. La cinétique d'hydratation est obtenue en suivant l'évolution du spectre RPE bande X en fonction du temps d'exposition à l'humidité ambiante d'un échantillon de **1** préalablement broyé en boîte à gants. Afin de s'affranchir des problèmes de diffusion de l'air à l'intérieur du tube RPE, l'échantillon est exposé à l'air en dehors du tube RPE puis replacé dans celui-ci pour une nouvelle mesure.

[73] D. Mikloš, M. Palicová, P. Segl'a, M. Melník, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 2862-2868.

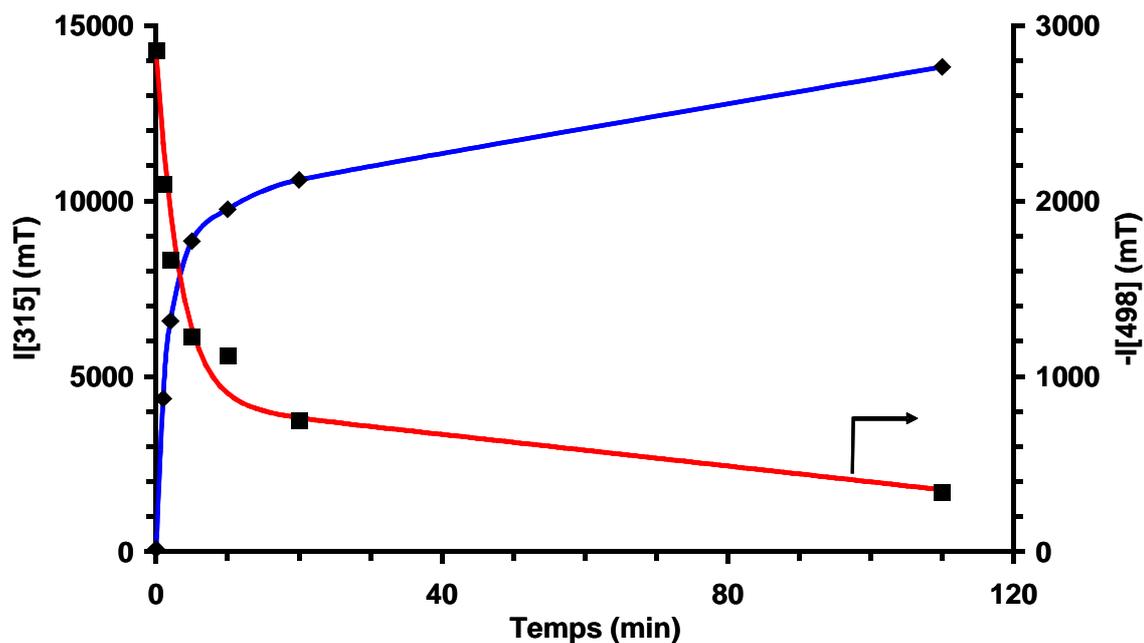
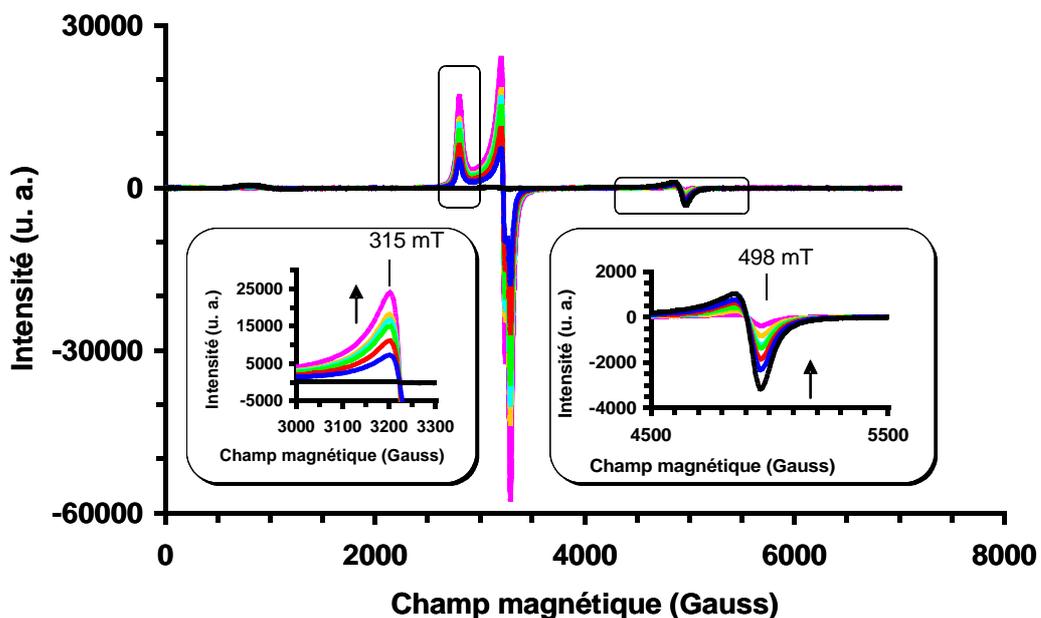


Figure 39 : A dessus, spectres RPE bande X à 293 K de **1** après 0, 1, 2, 5, 10, 20 et 110 min d'exposition à l'humidité ambiante. En encarts, des agrandissements de ces spectres. En dessous, cinétique disparition de **1** (rouge) et d'apparition de **1** hydraté (bleu).

La cinétique d'hydratation de **1** révèle que $\sim 65\%$ du solide est transformé en moins de 5 min et que la transformation complète est réalisée en moins de 4 h. Ce processus d'hydratation est extrêmement rapide et efficace. Une bonne corrélation a été observée entre la cinétique de disparition de **1** et d'apparition de **1** hydraté.

V.B. Susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique χ de cristaux de **1** fraîchement préparés est mesurée par Corrine Mathonière (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Université de Bordeaux) pour des températures comprises entre 300 et 2 K sous un champ magnétique de 0,5 T. Les données pour **1** hydraté sont mesurées sur des cristaux de **1** broyés et exposés à l'humidité ambiante pendant ~ 24 h. Les variations du χT de **1** et de **1** hydraté en fonction de la température sont présentées Figure 40.

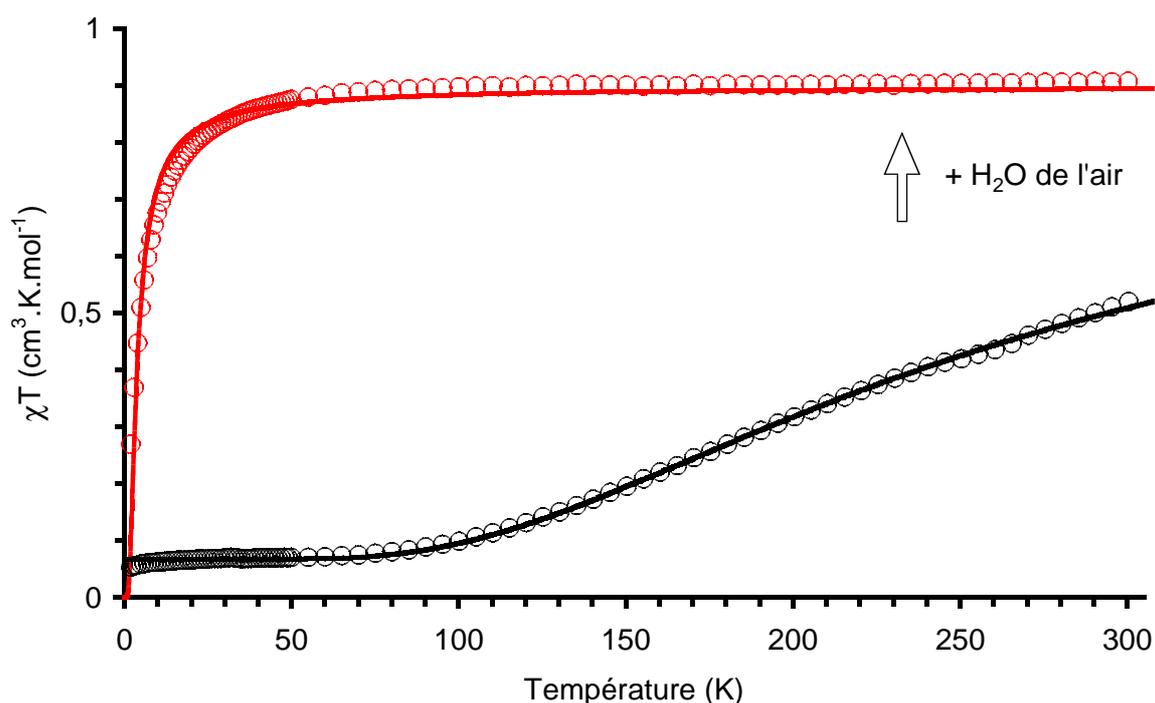


Figure 40 : χT expérimental (O) et calculé (-) d'un cristal de **1** (noir) et de **1** hydraté (rouge) en fonction de la température.

A 300 K la valeur de χT du composé **1** est de $0,51 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ ce qui est inférieur à la valeur théorique attendue pour deux atomes de cuivre ($0,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$) ayant une répartition électronique d^9 ($S = 1/2$; $g = 2$). Lors du refroidissement, le χT diminue régulièrement jusqu'à atteindre une valeur limite de $0,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour des températures inférieures à 50 K. Ce comportement est typique des composés présentant un fort couplage antiferromagnétique entre deux ions cuivre(II). Les données magnétiques obtenues sont simulées avec un modèle de dimère de spin $S = 1$ composé de deux ions cuivre(II) de spin $1/2$. Les valeurs de $2J$ et de g sont évaluées à -480 cm^{-1} et $2,3$ respectivement en appliquant le modèle de Bleaney –Browers [74] aux valeurs de χT mesurées, ce qui est caractéristique des complexes de cuivre(II) adoptant la configuration en "roue à aube". A titre de comparaison, les valeurs de $2J$ et de g de $[\text{Cu}_2(2\text{-MeSnic})_4(\text{DMSO})_2]$ ont été évaluées à -420 cm^{-1} et $2,16$, respectivement (Figure 38) [73] ce qui est assez proche des valeurs trouvées pour **1**. Les mesures de magnétisme à température ambiante réalisées sur **1** hydraté ont permis de mettre en évidence un comportement typique d'ions cuivre(II) isolés magnétiquement à température ambiante. La valeur de χT de ce composé est en effet constante et égale à $0,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ entre 300 et 50 K. Cette valeur décroît ensuite entre 50 et 2 K pour atteindre une valeur minimale de $0,27 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui suggère la présence d'un couplage antiferromagnétique faible ($2J \approx 7 \text{ cm}^{-1}$) mais non nul entre les ions cuivre(II).

VI. Proposition d'un mécanisme d'hydratation du complexe 1

Les modifications des propriétés magnétiques et spectroscopiques de **1** quand celui-ci est exposé à l'humidité ambiante permettent d'avancer l'hypothèse présentée Figure 41.

La coordination de molécules d'eau sur les ions cuivre(II) provoque le départ des molécules d'acétone ainsi qu'un déplacement partiel des carboxylates. Le complexe ainsi obtenu présente deux familles de carboxylates. La première, composée de carboxylates pontants entre les ions cuivre pourrait être responsable du faible couplage

[74] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. V. Rijn, G. C. Verschoor, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1984**, 7, 1349-1356.

antiferromagnétique ($J \approx 3 \text{ cm}^{-1}$) observé en magnétisme, surtout si la transformation s'accompagne d'une augmentation de la distance Cu...Cu. Ceci pourrait être confirmé par des mesures EXAFS. La seconde serait constituée de carboxylates coordonnés de manière unidente sur les ions cuivre. Ceux-ci forment une liaison hydrogène intermoléculaire forte avec une molécule d'eau ce qui permet d'expliquer la présence de la bande d'absorption de la liaison C=O à plus basse fréquence (1623 cm^{-1}) sur le spectre FTIR de **1**.

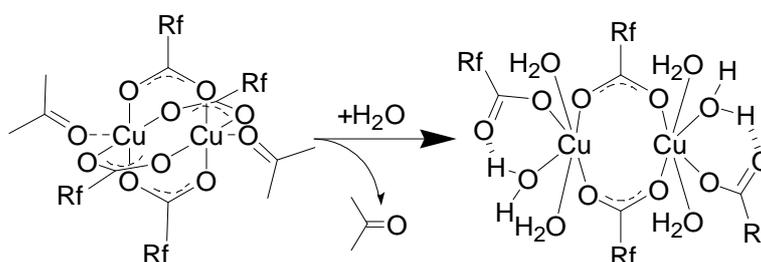


Figure 41 : Proposition d'un mécanisme d'hydratation de **1** à l'état solide.

De plus, comme le montre les travaux de Troyanov et coll. la complexation de l'eau favorise la structure mononucléaire stabilisée par des liaisons hydrogènes intramoléculaires entre les C=O des carboxylates monodentes et les molécules d'eau coordonnées au cuivre. Cela est clairement observé sur la structure RX du complexe $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ [75]. La présence de molécules d'eau fortement complexées a pu être mise en évidence sur le spectre IR par la présence d'une bande d'absorption à 3512 cm^{-1} et par l'évaporation de ces molécules observée en TG-MS à des températures supérieures à $100 \text{ }^\circ\text{C}$. La quantité d'eau adsorbée est évaluée à environ 6-7 molécules par complexe en mesurant la variation de la masse du composé lors de son hydratation et par TG-MS.

[75] E. Karpova, A. I. Boltain, M. A. Zakharov, N. I. Sorokina, Y. M. Korenev, S. I. Troyanov, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 741-744.

VII. Réversibilité de l'hydratation

VII.A. Étude par IR

Soumis à un vide poussé (7.10^{-5} mbar) pendant 4 h le composé **1** hydraté est quantitativement déshydraté comme le confirme l'absence de bandes d'absorption sur le spectre IR entre 3000 et 3650 cm^{-1} correspondant à la fréquence d'élongation de la liaison O-H de l'eau (Figure 21).

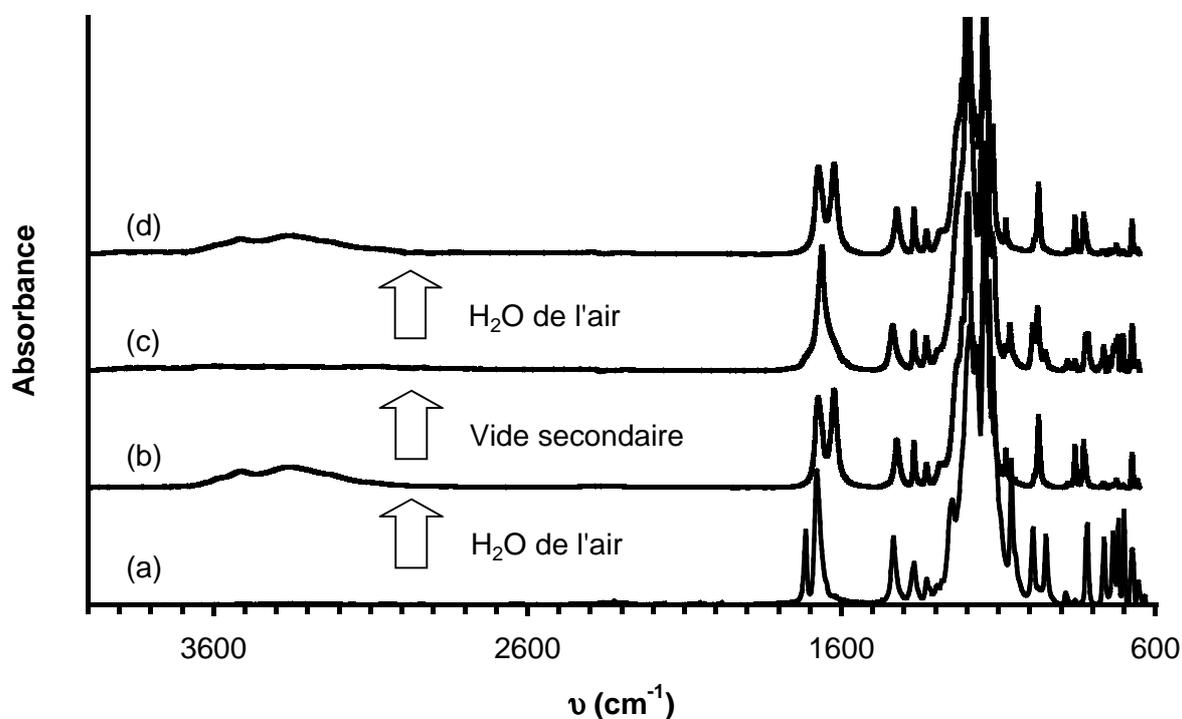


Figure 42 : Spectres IR a) de **1**, b) après hydratation à l'air, puis c) soumis à un vide secondaire, et enfin c) réhydraté en présence de l'humidité ambiante.

Les quatre carboxylates semblent alors adopter un type de coordination proche puisqu'une seule bande d'absorption correspondant à l'élongation asymétrique de la liaison C=O est observée à 1663 cm^{-1} .

Lorsque cet échantillon est exposé à l'humidité ambiante, il se réhydrate et son spectre IR est en tous points semblable à celui du composé **1** hydraté. Un processus d'hydratation réversible est donc observé.

VII.B. Étude par RPE

Après avoir été placé sous vide secondaire pendant ~ 4 h le composé **1** hydraté génère en RPE bande X un signal différent à la fois de **1** et de **1** hydraté (Figure 42).

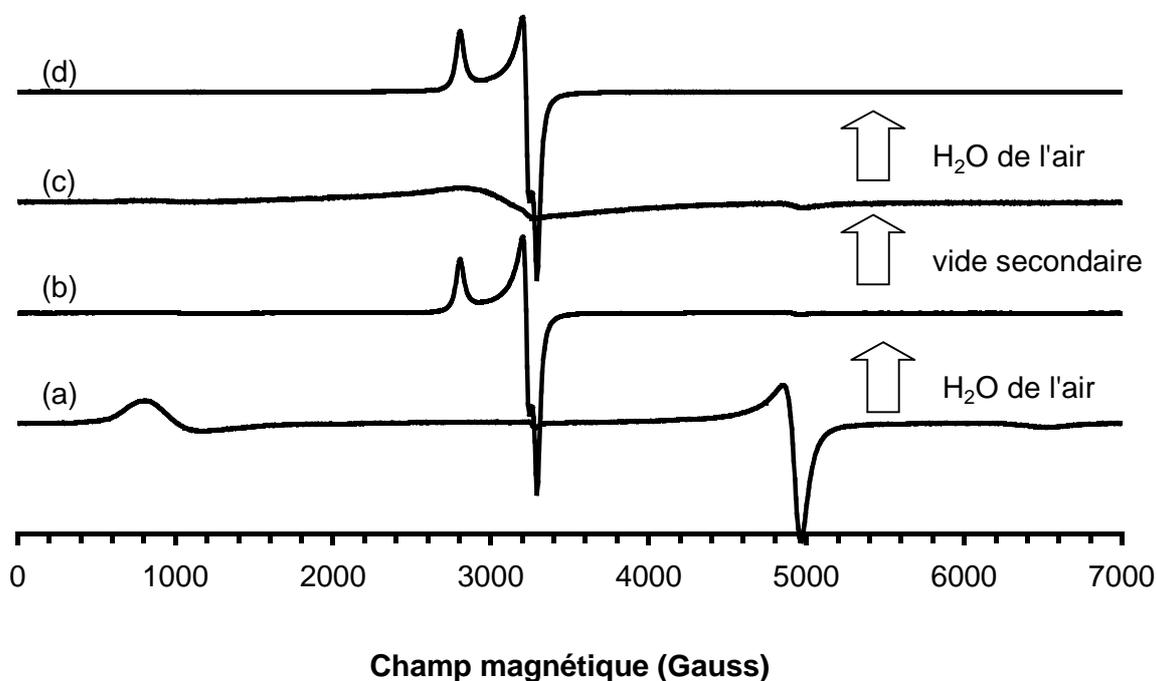


Figure 43 : Spectres RPE bande X à température ambiante a) de **1**, b) après hydratation à l'air, c) soumis à un vide secondaire, et d) réhydraté en présence de l'humidité ambiante.

Le signal intense de **1** hydraté disparaît pour conduire à un signal peu intense (intensité ~ 300 u.a. comparé à ~ 12000 pour **1** hydraté) centré autour de $g = 2$. La disparition du signal semble indiquer que le composé déshydraté présente un couplage antiferromagnétique plus fort que celui du composé hydraté. Un processus réversible d'un point de vue magnétique est donc observé. Néanmoins, l'espèce obtenue après

déshydratation n'est pas le dimère de départ possédant quatre carboxylates pontants puisque le signal RPE correspondant à cette structure n'est pas observé, même en faible quantité.

VII.C. Étude par magnétisme

La susceptibilité magnétique de poudre de **1** ayant été exposée à l'humidité ambiante pendant ~ 24 h puis soumise à un vide secondaire pendant ~ 4 h est mesurée. Pour éviter tout contact avec l'humidité ambiante, le sac contenant l'échantillon déshydraté a été préalablement scellé sous atmosphère inerte en boîte à gants. La variation du χT en fonction de la température est présentée Figure 44. La baisse du χT au cours du refroidissement de l'échantillon déshydraté montre clairement que pour l'ensemble de l'échantillon, un accroissement du couplage antiferromagnétique est observé. Néanmoins, la fonction utilisée pour modéliser ces couplages ne s'ajuste pas de manière satisfaisante à la mesure en ne considérant qu'une seule structure ce qui montre que cet échantillon est constitué de plusieurs espèces ayant des propriétés magnétiques différentes. L'intensité du couplage étant fortement dépendante de la distance entre les atomes de cuivre et de la nature des ponts, ce comportement pourrait s'expliquer par la présence de dimères dont les carboxylates ponteraient les cuivres selon des modes de coordination différents. Un meilleur contrôle de la déshydratation (optimisation de la température et de la pression lors de cette étape) pourrait permettre d'obtenir la formation d'une seule espèce.

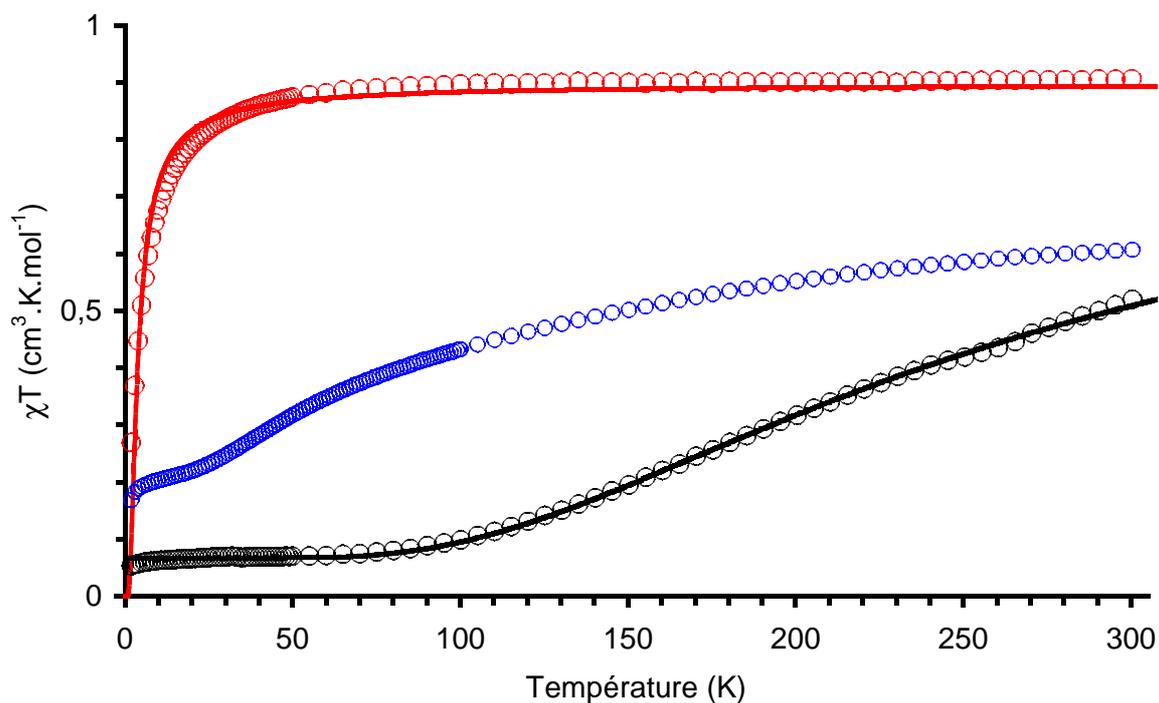


Figure 44 : χT expérimental (O) et calculé (-) d'un cristal de **1** (noir), de **1** hydraté (rouge) et de **1** déshydraté (bleu), en fonction de la température.

VIII. Conclusion et perspectives

Une réorganisation très importante de la sphère de coordination se produit dans le cristal de **1** sous l'effet de l'hydratation. Au cours de ce processus très efficace qui affecte tous les atomes de cuivre au sein du solide, des liaisons métal-ligands sont rompues (liaisons entre l'acétone, le carboxylate et l'ion cuivre(II)) et formées (celles entre des molécules d'eau et les atomes de cuivre).

**Chapitre III : Chimisorption de complexes de
cuivre(II)-carboxylates fluorés sur SiO₂ :
caractérisation des propriétés de surface et
applications à la préparation de monocouches de
porphyrines**

Le composé **1** à l'état solide présente une grande affinité pour l'eau. La coordination de molécules d'eau sur les ions cuivre s'accompagne d'un relargage des molécules d'acétone ainsi que d'un probable changement de mode de coordination de deux des quatre carboxylates. Les oxygènes des carboxylates non-pontants sont alors engagés dans des liaisons intramoléculaires fortes avec des molécules d'eau complexées sur les ions cuivre. Javey et coll. ont démontré que des oxydes de phosphines pouvaient interagir avec les silanols présents à la surface du verre par liaisons hydrogènes et ainsi former des monocouches (Figure 45) [76]. Il est donc envisageable que ces groupements -OH puissent interagir avec **1** et **3** de façon semblable à l'eau en formant à la fois une liaison de coordination avec les ions cuivre et une liaison hydrogène avec les carboxylates non-pontants.

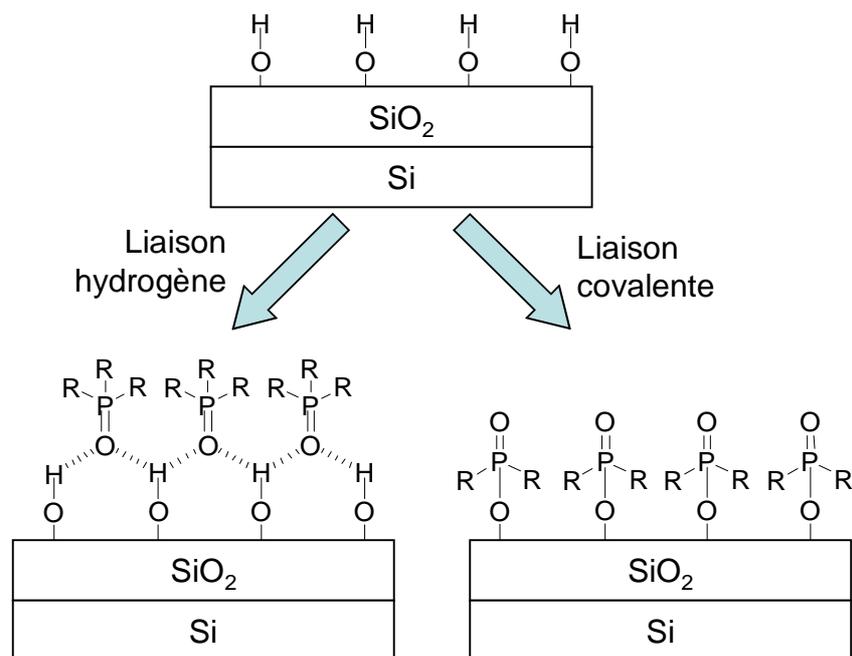


Figure 45 : Proposition de formation de monocouches d'oxydes de phosphines par liaisons hydrogènes ou covalentes à la surface de SiO₂ (Adaptée de la référence [76]).

[76] R. Yerushalmi, J. C. Ho, Z. Fan, A. Javey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4440-4442.

I. Chimisorption de 1 et 2 sur SiO₂

I.A. Méthodologie

Les lames de verre couvre-échantillon (2,5 × 2,5 × 0,1 cm) disponibles dans le commerce (Roth) sont immergées pendant 1 min dans une solution 1 mM de **1** dans du trifluorotoluène (TFT) ou de **3** dans de la perfluorodécane (PFD). Afin d'éliminer les complexes de cuivre physisorbés, les lames de verre modifiées sont immédiatement et abondamment rincées avec leur solvant respectif puis séchées sous flux d'azote. Différents prétraitements ont été testés sur les lames de verre :

- Les lames sont trempées pendant 10 min dans un mélange piranha fraîchement préparé puis abondamment rincées à l'eau milliQ et séchées sous flux d'azote.
- Les lames sont immergées 10 min sous ultrasons successivement dans du DCM, du pentane, de l'acétone et de l'eau milliQ avant de subir un traitement UV - ozone pendant 30 min sur chaque face.
- Les lames sont trempées 10 min sous ultrasons dans du pentane, de l'acétone puis dans de l'eau milliQ avant d'être séchées sous flux d'azote.

Ces différents modes opératoires sont typiquement utilisés pour nettoyer/activer la surface de SiO₂. Néanmoins aucune influence de ces traitements n'a été détectée sur la quantité de cuivre adsorbée sur la surface (chapitre I.B.1.). Par conséquent, (sauf indication contraire) les lames de verre utilisées dans les expériences présentées dans les prochains chapitres n'ont pas subi de prétraitements.

I.B. Caractérisation de la surface

I.B.1. Dosage du cuivre

La densité en ions cuivre(II) adsorbés sur le verre modifié par **1** et **3** est estimée à $2 \cdot 10^{-11}$ et $4 \cdot 10^{-11}$ mol.cm⁻², respectivement, ce qui est en accord avec la quantité attendue

pour une monocouche. Ces valeurs sont les moyennes de trois dosages colorimétriques à la dithizone (voir partie expérimentale). L'écart type relatif de trois mesures réalisées sur trois échantillons préparés simultanément est de $\sim 16\%$ ce qui est acceptable compte tenu de la faible quantité de cuivre mesurée. Un exemple de variation de spectre UV-Visible observé lors d'un dosage type est présenté sur la Figure 46.

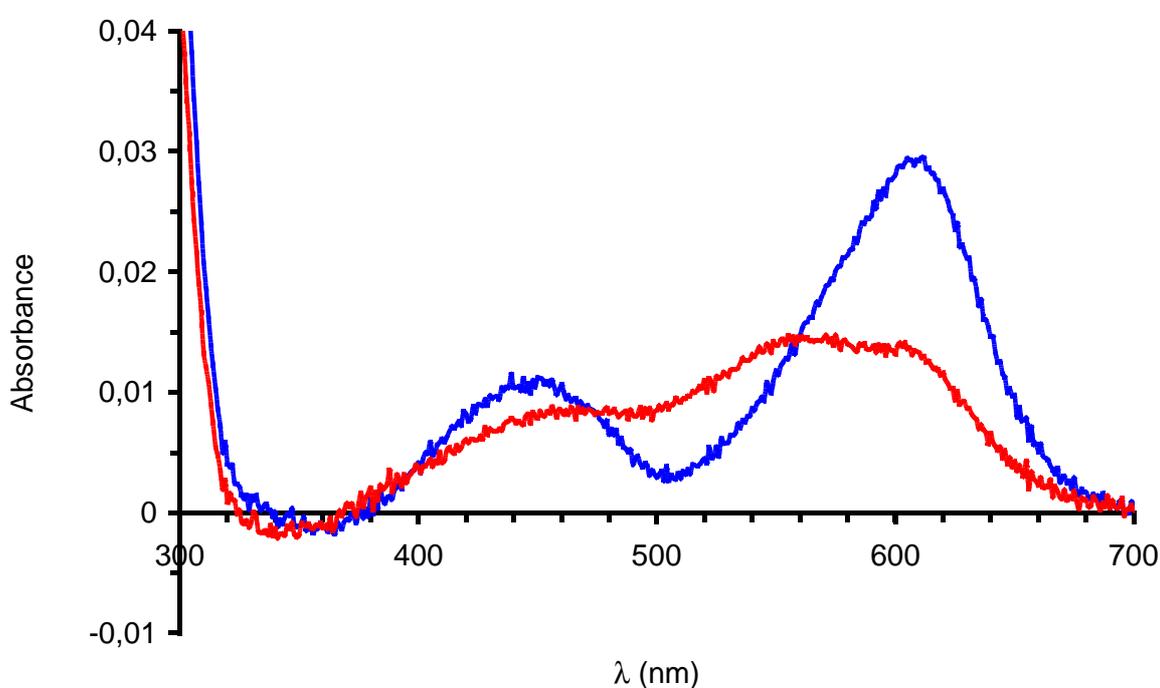


Figure 46 : Dosage à la dithizone de quatre lames de verre modifiées par **3** : spectre d'absorption de la solution initiale de dithizone ($8,6 \cdot 10^{-7} M$) dans du DCM (bleu) et après avoir réagit avec les ions cuivre(II) présents sur la lame (rouge). Les spectres de la dithizone et du complexe de cuivre-dithizonate sont fournis dans la partie expérimentale (Figure 80).

I.B.2. Analyse de la surface modifiée par microscopie

I.B.2.1. Microscopie AFM

Les images AFM de verre couvre-objets vierges montrent quelques irrégularités de surface à l'échelle du micromètre. Des lames de quartz (2,5 × 2,5 × 0,1 cm) possédant une surface plus régulière ont donc été utilisées comme substrat. Elles sont préalablement lavées par immersion pendant 10 min dans un mélange piranha suivi d'un abondant rinçage à l'eau milliQ. Ces lames sont ensuite modifiées par **3** selon la procédure décrite au paragraphe I.A. Le solvant résiduel est évaporé en plaçant les lames ainsi modifiées sous vide primaire pendant ~ 30 min. Les images AFM ont été mesurées en mode contact intermittent sur un microscope Agilent5500 par Colette Belin (Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux). Elles sont enregistrées à température ambiante (23 °C) dans une enceinte où circule de l'air sec (humidité relative < 10 %). Les images de surfaces de lames de quartz modifiées révèlent la présence d'une couche homogène et dense présentant peu de défauts et peu de trous (Figure 47).

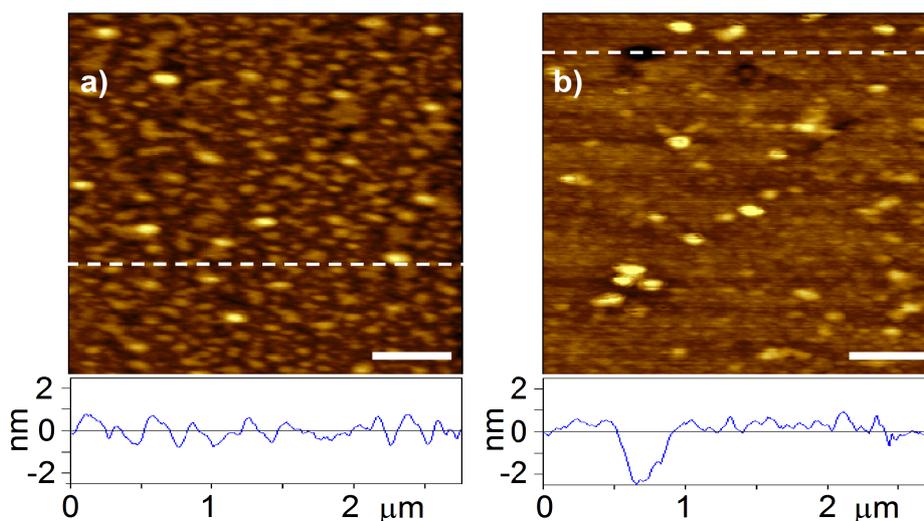


Figure 47 : Images AFM (topographie) a) d'une surface de quartz et b) de quartz modifié par **3**. La barre blanche représente 500 nm.

On retrouve la structure des grains de silice sous cette couche ce qui laisse penser que cette dernière est particulièrement fine. La comparaison des R_{rms} montre que la surface modifiée ($R_{\text{rms}} \sim 0,38$ nm) est significativement plus lisse que la surface du substrat initial ($R_{\text{rms}} \sim 0,59$ nm). Le dépôt de complexe de cuivre sur la surface de verre a en effet "gommé" les irrégularités en comblant les creux. Les rares trous présents dans le film permettent d'estimer l'épaisseur de la couche à environ 2 nm ce qui correspond approximativement à la longueur de la chaîne perfluoroéther. Cette observation suggère la formation d'une monocouche du complexe **3** à la surface du verre (ou du quartz).

Dans certains cas nous avons observé des modifications spectaculaires de la surface en faisant varier le taux d'humidité. Le taux d'humidité dans l'enceinte du microscope est augmenté progressivement en faisant buller de l'air dans un récipient rempli d'eau. Les images AFM réalisées lors de cette hydratation révèlent l'apparition progressive de structures de type « nano-donuts » de ~ 65 nm de diamètre externe et de $\sim 2-3$ nm d'épaisseur (Figure 48). Ces variations structurales sont probablement dues à un réarrangement du complexe de cuivre au contact de l'eau. En raison de la fugacité du phénomène et de la difficulté d'obtention d'images AFM après hydratation, il a malheureusement été difficile, pour l'instant, de trouver les conditions pour reproduire cette expérience. Il est possible que les zones où ce phénomène a été observé soient recouvertes d'une quantité plus importante de complexe de cuivre. Advincula et coll. ont récemment obtenu des images AFM de nano-donuts assez semblables à partir d'un film de copolymères triblocs amphiphiles de polyvinylpyridine et de polystyrène (P2VP-b-dPS-b-P2VP, $M_n = 125000$, dPS :P2VP = 1 :1) [77]. Ce film est obtenu par la technique Langmuir-Blodgett (LB) à l'interface eau/toluène en milieu basique (pH = 12,9). En augmentant l'acidité de l'eau (pH = 2,67), le copolymère adopte une morphologie non plus torique mais vésiculaire. La protonation des pyridines du P2VP en milieu acide

[77] J. Y. Park, M. Liu, J. Mays, M. Dadmun, R. Advincula, *Soft. Matter*, **2009**, 5, 747-749.

augmente en effet la solubilité de ces chaînes dans l'eau. Celles-ci se regroupent ce qui confère au copolymère un comportement assimilable à celui d'un dibloc.

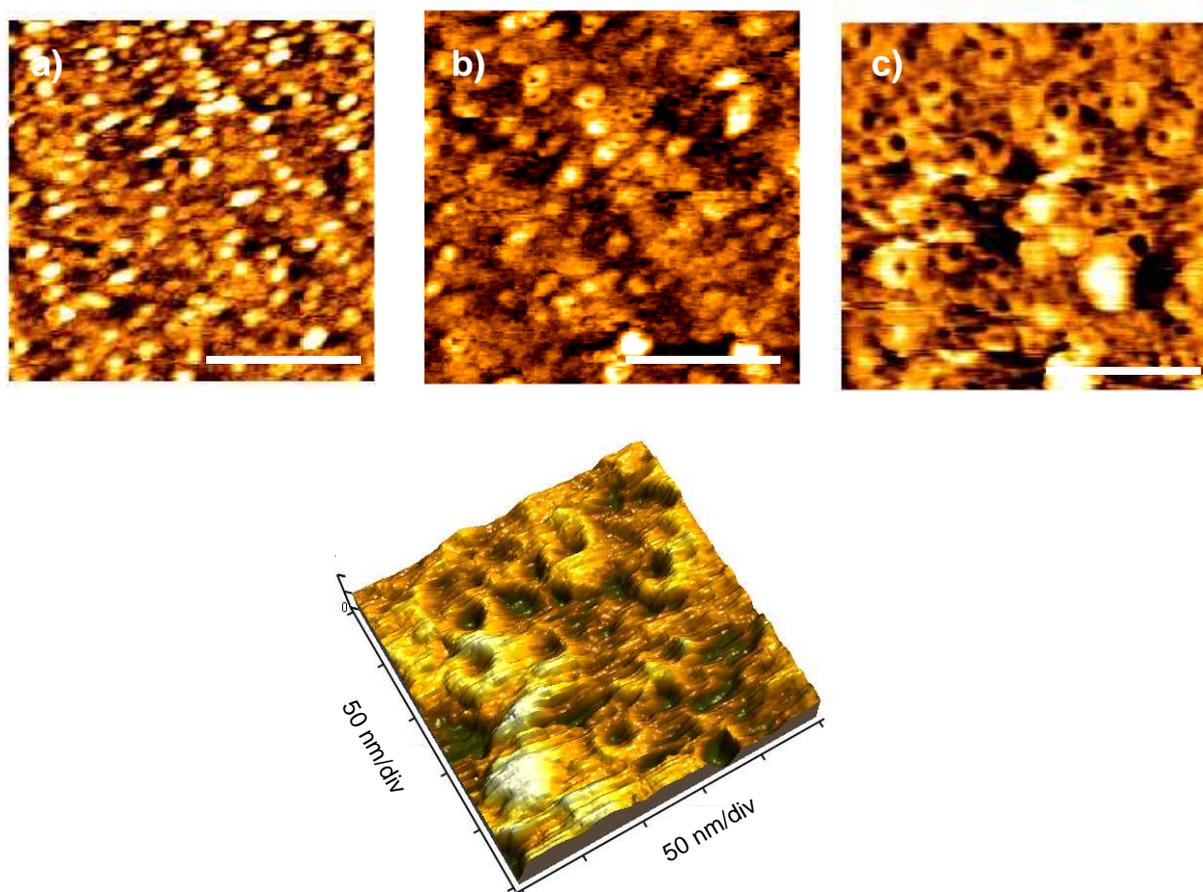


Figure 48 : Au dessus, images AFM réalisées sur la même surface d'une lame de quartz modifiée par **3** à a) 20 %, b) 28 - 31 % et c) 31-33 % d'humidité relative. La barre d'échelle représente 200 nm. En dessous, représentation 3D d'une partie de l'image c).

I.B.2.2. Microscopie HRSEM

Les images HRSEM ont été réalisées sur un microscope JSM6700F par Elisabeth Sellier (Centre de Ressource en Microscopie Electronique et Microanalyse, Université de Bordeaux). L'absence de gros agrégats sur ces images confirme l'homogénéité des surfaces de quartz modifiées par **1** ou **3** (Figure 49). Les images de cette surface ont été

réalisées sans métallisation préalable de l'échantillon. Il s'avère en effet que la surface modifiée par les ions cuivre(II) est plus conductrice que le verre ce qui permet de prévenir l'accumulation de charges électriques.

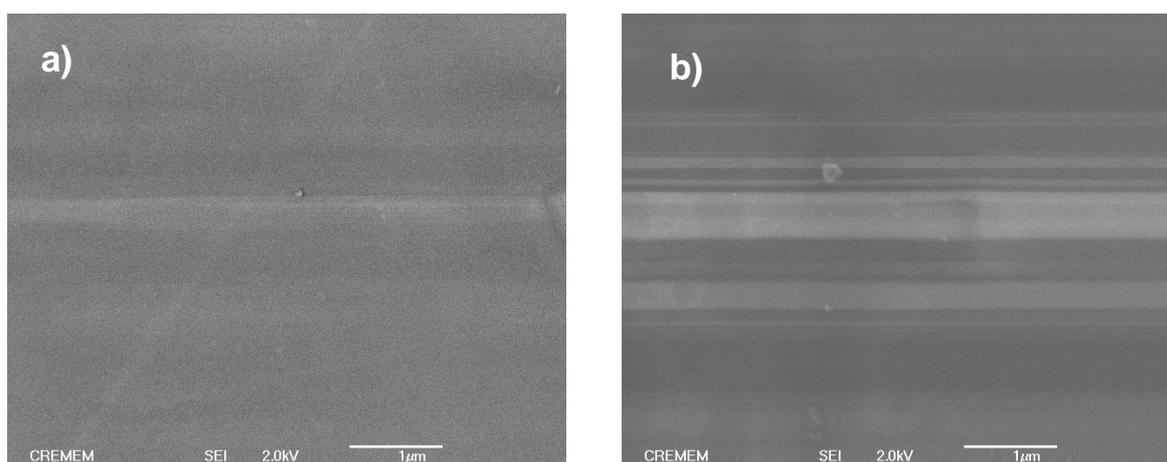


Figure 49 : Images HRSEM de surfaces de quartz modifiées par a) **3** et par b) **1**.

I.B.2.3. Microscopie confocale de fluorescence

Les images de la surface de verre modifiée par **3** en microscopie confocale de fluorescence réalisées par Guillaume Raffy (assistant ingénieur) et André Del Guerzo (Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux) confirment l'homogénéité du dépôt de complexe sur le verre (Figure 50). Les lames couvre-objets commercialisées par Roth présentent une fluorescence résiduelle probablement due à la présence d'impuretés ou de défauts. La couche de cuivre présente sur la lame permet d'inhiber très efficacement cette fluorescence puisque comme le montre l'image b) de la Figure 50 quasiment aucune lumière n'est émise. La durée de vie de fluorescence moyenne de la lame non-traitée (~ 1,60 ns) est plus longue que celle de la lame modifiée par **3** (~ 0,04 ns). Les mécanismes photochimiques (transfert d'énergie ou transfert d'électrons) mis en jeux lors de cette inhibition n'ont pas été étudiés.

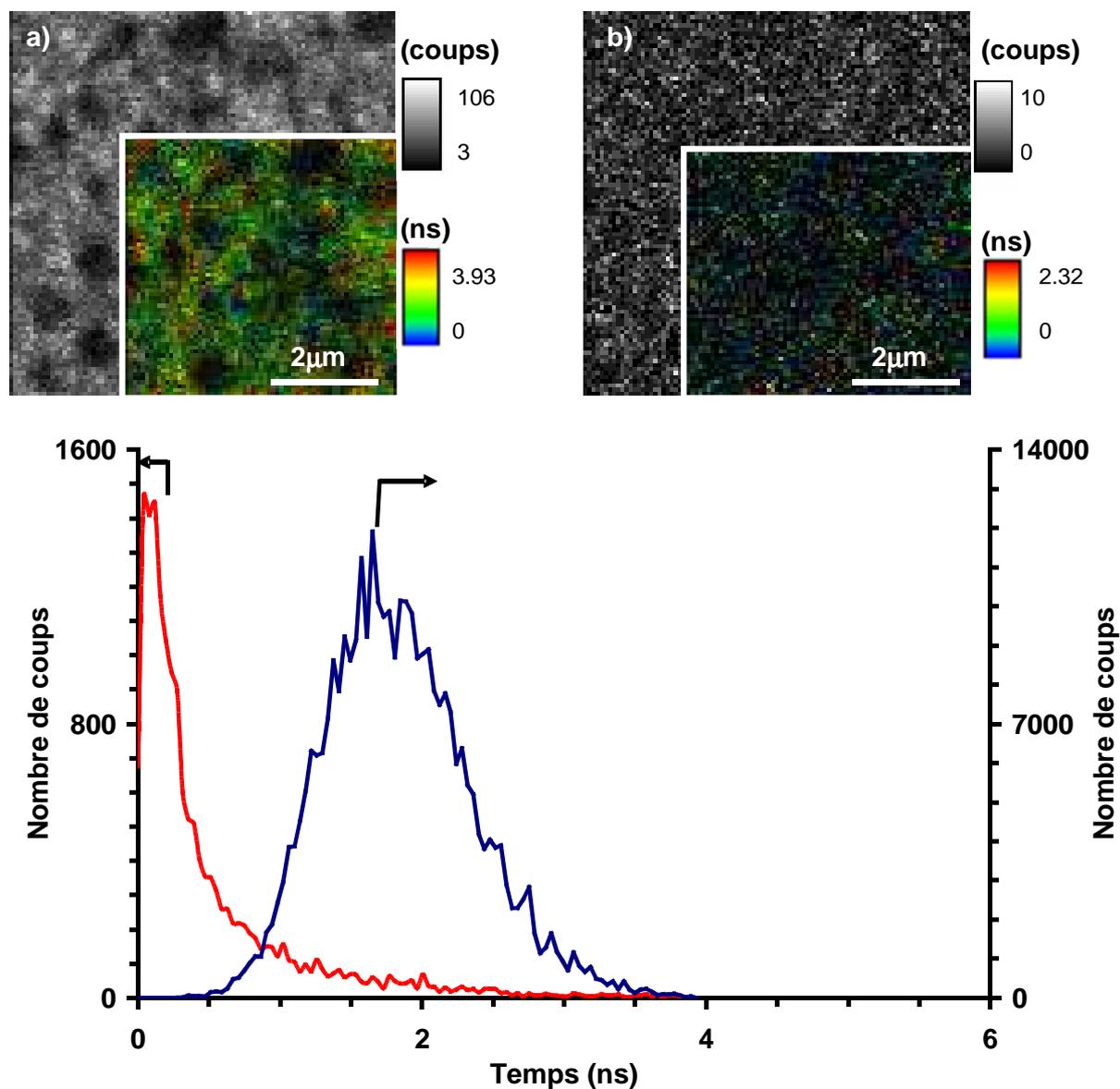


Figure 50 : Images en intensité et durée de vie de fluorescence a) d'une lame de verre couvre-échantillon (non-nettoyée, Roth) et b) d'une lame modifiée par **3**. En dessous, est présenté la distribution des durées de vie des pixels de l'image de la lame de verre (bleu) et de la lame modifiée (rouge).

L'inhibition de la fluorescence de molécules organiques par complexation de cuivre(II) est un phénomène connu. Larpent et coll. ont, par exemple, proposé un système composé de nano-particules polymériques fonctionnalisées par des cyclams capables de

détecter sélectivement des ions cuivre(II) (Figure 51) [78]. La fluorescence de molécules de 9,10-diphénylanthracène encapsulées dans la nano-particules décroît en effet à mesure que les ions Cu(II) se complexent sur les cyclams. Le processus mis en jeux est un transfert d'énergie du colorant fluorescente au complexe métallique.

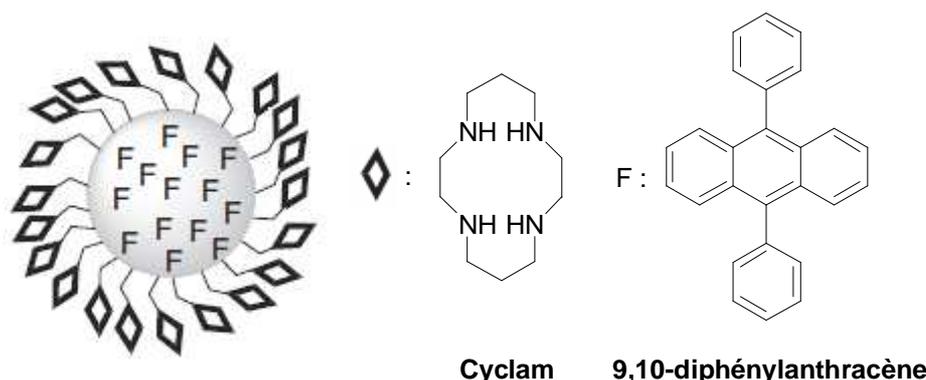


Figure 51 : A gauche, représentation d'une nanoparticule de polymère contenant du 9,10-diphénylanthracène et fonctionnalisée par des cyclams. A droite, structure du cyclam et du 9,10-diphénylanthracène.

II. Propriétés des surfaces de SiO₂ modifiées

II.A. Mouillabilité de la surface

Malgré la présence de chaînes perfluorées très hydrophobes à leur surface les lames modifiées par **1** ou **3**, présentent de façon remarquable un caractère hydrophile prononcé. L'angle de contact statique avec l'eau a été mesuré à 27 ° et 22 ° pour du verre modifié par **1** et **3**, respectivement. Ce comportement est probablement le reflet de l'affinité importante qu'ont les composés **1** et **3** avec l'eau mise en évidence au chapitre II.

[78] F. Gouanvé, T. Schuster, E. Allard, R. Méallet-Renault, C. Larpent, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 2746-2756.

II.B. Modification des surfaces par chimie de coordination

Comme décrit dans la partie bibliographique, la préparation de monocouches et de couches minces de porphyrines est un objectif important en raison de leur potentiel élevé pour la fabrication de composants de stockage de l'information à l'échelle moléculaire, de cellules photovoltaïques et de détecteurs. Dès 2002, il a été démontré dans l'équipe que les complexes de cuivre(II)-carboxylates fluorophiles possèdent une grande affinité pour les molécules comportant une fonction pyridine et tout particulièrement pour la TPyP et la TPyPMnCl [79^{a-e}].

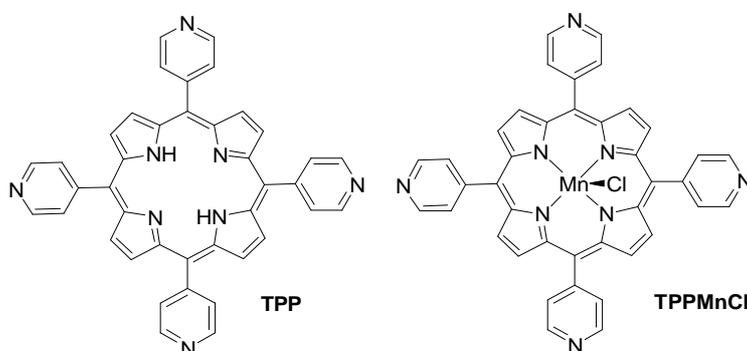


Figure 52 : Structure de la méso-tétrapyridylporphyrine (TPP) et de son complexe de chlorure de manganèse (TPPMnCl).

Un système de transport réversible de molécules non-fluorophiles entre des phases hydrocarbonnées et perfluorocarbonnées a ainsi été développé (Figure 45). La TPyP est quantitativement extraite par simple agitation d'une solution de CHCl₃ vers une solution d'un complexe de cuivre(II)-carboxylate fluoré dans de la perfluorodécane (PFD). De manière remarquable la porphyrine est relarguée quantitativement par simple ajout de THF ou d'EtOH en excès, qui sont des ligands compétitifs des pyridines pour le cuivre. Ce

[79] (a) M. El Bakkari, N. McClenaghan, J. M. Vincent, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12942-12943; (b) M. El Bakkari, J. M. Vincent, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 2765-2767; (c) M. El Bakkari, B. Fronton, R. Luguay, J. M. Vincent, *J. Fluor. Chem.*, **2006**, 127, 558-564; (d) J. M. Vincent, *J. Fluor. Chem.*, **2008**, 129, 903-909; (e) M. El Bakkari, R. Luguay, R. Correa da Costa, J. M. Vincent, *New. J. Chem.*, **2008**, 193-196.

système de transport réversible à la fois efficace et sensible a été appliqué avec succès à la synthèse multi-étapes [79^b], ainsi qu'à la détection et au dosage colorimétrique de l'éthanol en solution aqueuse ou dans l'essence [79^e].

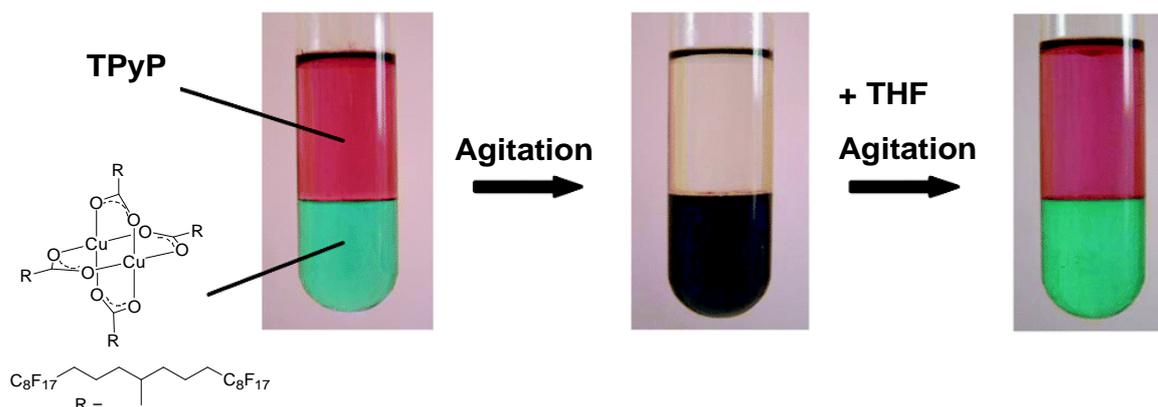


Figure 53 : Photographies du transfert de phase réversible de la TPyP entre une phase hydrocarbonnée (CHCl₃) et perfluorée (PFD) (Adaptée de la référence [79^e]).

II.B.1. Préparation de couches minces de porphyrines

II.B.1.1. Méthodologie

Des monocouches de *meso*-tetra(4-pyridyl)porphyrine (TPyP) et de son complexe de chlorure de manganèse (MnTPyP₂Cl) sont obtenues par immersion pendant 1 min d'une lame de verre modifiée par 3 dans une solution 0,1 mM de ces porphyrines dans CHCl₃. Les lames sont ensuite immédiatement et abondamment rincées avec CHCl₃ (afin d'éliminer les porphyrines physisorbées), puis séchées sous flux d'azote. On obtient ainsi des lames de verre colorées, transparentes et parfaitement homogènes à l'œil nu (Figure 54). Lors de cette synthèse et afin d'éviter les interférences liées à la présence d'HCl issu de la décomposition de CHCl₃, il est important que ce dernier soit

préalablement filtré sur une colonne d'alumine basique puis distillé sur CaCO₃. Le film est relativement robuste car il résiste à la rayure de l'ongle. Il est possible en revanche de le décoller à l'aide d'un ruban adhésif Scotch 3M. La surface ainsi exfoliée perd sa capacité à complexer les molécules de TPyP ce qui signifie probablement que le cuivre est éliminé de la surface.

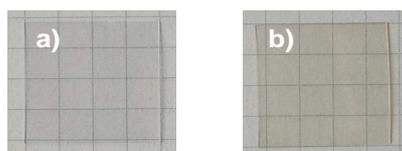


Figure 54 : Photographie a) d'une lame de verre modifiée par **3** et b) d'une lame de verre modifiée par **3** puis recouverte d'un film de TPyP.

II.B.1.2. Caractérisation de la surface

II.B.1.2.1 Absorption UV-Visible

Le suivi du spectre d'absorption électronique de la lame de verre modifiée au cours de l'étape d'absorption de TPyP montre que la formation du film est particulièrement rapide et efficace (Figure 55). Après ~ 5 min d'immersion l'absorption de la lame n'augmente pratiquement plus ce qui indique que la surface de verre modifié est rapidement saturée en TPyP. A fort taux de recouvrement l'absorbance de la bande de Soret d'une monocouche de TPyP est typiquement de 0,1. Cette valeur correspond à un recouvrement de la surface (Γ) de $\sim 4.10^{-10}$ mol.cm⁻² ($\Gamma = 10^{-3} \times A/\epsilon$, $\epsilon_{415\text{nm}} = 28.10^4 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ce qui est comparable aux Γ observés pour des monocouches de porphyrines sur ITO ou sur électrode d'or [80^{a-c}], sur du verre modifié par des

[80] (a) N. Araki, M. Obata, A. Ichimura, Y. Amao, K. Mitsuo, K. Asai, S. Yano, *Electrochim. Acta*, **2005**, 51, 677-683; (b) H. Imahori, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki and Y. Sakata, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 2099-2108; (c) H. Imahori, H. Norieda, Y. Nishimura, I. Yamazaki, K. Higuchi, N. Kato, T. Motohiro, H. Yamada, K. Tamaki, M. Arimura, Y. Sakata, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 1253-1260.

groupements amines [81], ou sur du silicium [82]. Cette densité correspond à 2-3 molécules de TPyP par cuivre(II). Il convient de noter qu'aucune formation de film n'est observée quand de la tétraphénylporphyrine (TPP) est utilisée ce qui montre que la présence de ligands pyridines est nécessaire à la coordination sur les complexes de cuivre.

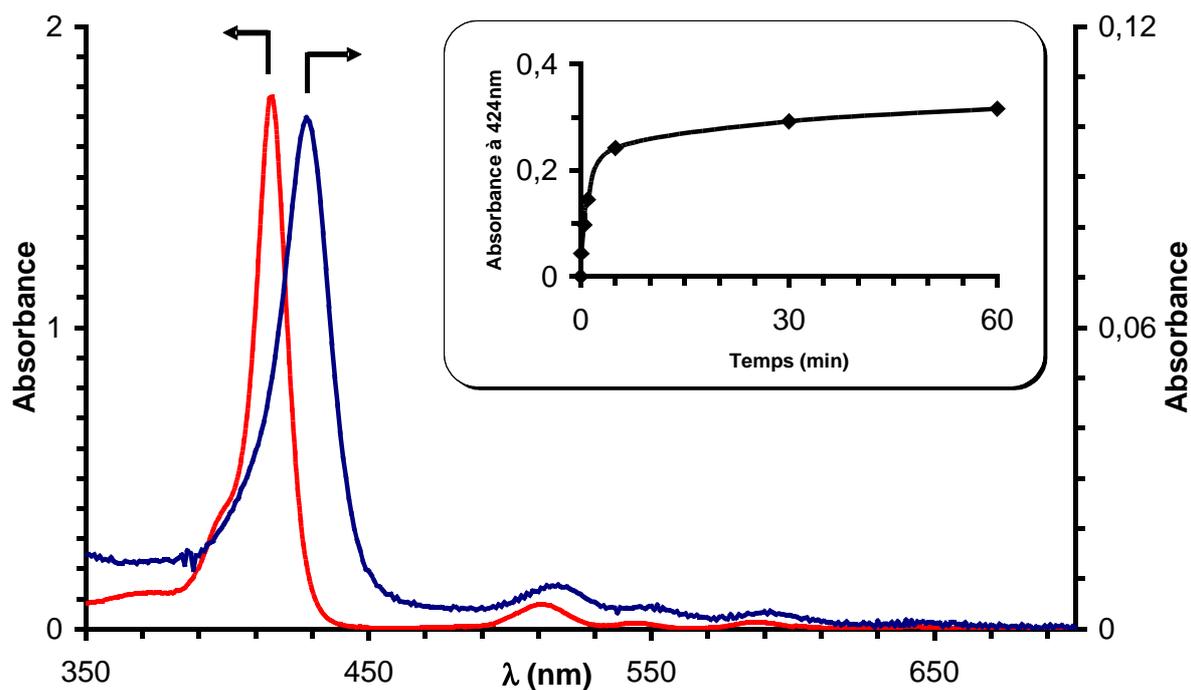


Figure 55 : Spectres de la TPyP 6.10^{-5} M dans $CHCl_3$ (rouge) et déposé sur du verre modifié par **3** (bleu). Les valeurs mesurées correspondent en fait à l'absorbance de deux films de porphyrines puisque le recto et le verso de la lame sont modifiés par cette méthodologie.

Le spectre d'absorption d'un film de TPyP présente un élargissement ainsi qu'un déplacement bathochrome de la bande de Soret ($\Delta\lambda = 13$ nm) et des bandes Q par rapport au spectre de cette porphyrine en solution dans $CHCl_3$. Ceci traduit généralement la présence d'agrégats de porphyrines par liaisons $\pi-\pi$, dits de « type J » connus pour absorber à plus basse énergie [83]. Il convient de noter qu'aucune

[81] Z. Zhang, R. Hu, Z. Liu, *Langmuir*, **2000**, 16, 1158-1162.

[82] K. Padmaja, L. Wei, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 7972-7978.

[83] M. Ali, V. Kumar, S. N. Baker, G. A. Baker, S. Pandey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 1886-1894.

métallation de la TPyP par le cuivre présent sur la surface n'est observée ce qui induirait un changement important de son spectre d'absorption (voir métallation de la TPP par le cuivre Figure 81).

II.B.1.2.2 Mesure de l'angle de contact

Un angle de contact de 62 ° avec l'eau est mesuré pour le film de TPyP ($A_{415\text{nm}} = 0,07$) synthétisé selon la méthode précédemment décrite (voir paragraphe II.B.) ce qui est proche de la valeur obtenue ($\sim 60^\circ$) par Clarke et coll. pour un film de tetrachlorocarbonylporphyrine (TCCP) déposé sur un support en polypropylène [84]. Cette surface est beaucoup moins hydrophile que la surface de cuivre modifiée par **3** (angle de contact 22 °). Ce comportement suggère que la présence du film de porphyrines empêche les molécules d'eau d'interagir avec le complexe de cuivre, en accord avec la complexation des pyridines sur le cuivre(II).

II.B.1.2.3 Microscopie confocale de fluorescence

Des images d'une lame de verre comportant un recouvrement de TPyP modéré (temps d'immersion 30 s; $A_{415\text{nm}} = 0,05$; $\Gamma \sim 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) obtenues suivant la procédure décrite au paragraphe II.B. sont réalisées en microscopie confocale de fluorescence (Figure 56). Les images en intensité et en durées de vie de fluorescence démontrent que le recouvrement en porphyrine est très homogène à l'échelle du micromètre. Le spectre de fluorescence moyen des pixels de cette image est identique à celui de la porphyrine en solution dans le CHCl_3 .

[84] C. C. Wamser, R. R. Bard, V. Senthilathipan, V. C. Anderson, J. A Yates, H. K. Lonsdale, G. W. Rayfield, D. T. Friesen, D. A. Lorenz, G. C. Stangle, P. van Eikeren, D. R. Baer, R. A. Ransdell, J. H. Golbeck, W. C. Babcock, J. J. Sadberg, S. E. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8485-8491.

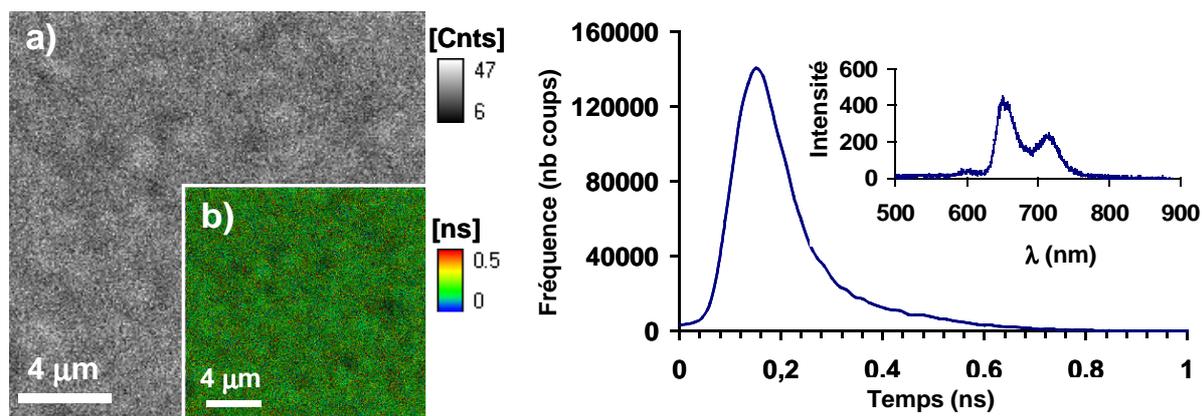


Figure 56 : A gauche, images a) en intensité et b) en durée de vie de fluorescence d'une lame de verre modifiée par **3** et recouverte d'un film de TPyP ($A_{415nm} = 0,07$). A droite, répartition des durées de vie de fluorescence des différents pixels de cette image. En encart, le spectre de fluorescence du film de porphyrine.

En revanche la durée de vie moyenne de fluorescence des porphyrines dans le film ($\sim 0,15$ ns) est beaucoup plus courte que celle mesurée pour la TPyP en solution dans CHCl_3 ($\sim 7,5$ ns) ou simplement déposée sur une lame de verre non-modifiée ($\sim 5,0$ ns). Ceci signifie que les molécules de TPyP interagissent fortement avec les ions cuivre(II) et que l'on est donc en présence d'une couche fine. Sur les lames possédant un taux de recouvrement plus élevé ($A_{415\text{ nm}} \sim 0,1$) un film moins homogène est observé tant du point de vue des intensités que de la distribution des durées de vie de fluorescence (Figure 57). Le film étant plus épais, la fluorescence est principalement émise par des porphyrines avec lesquelles le cuivre(II) n'interagit pas. Leur durée vie moyenne de fluorescence ($\sim 0,35$ ns) est donc plus élevée que celle des porphyrines présentes dans le film mince ($\sim 0,15$ ns).

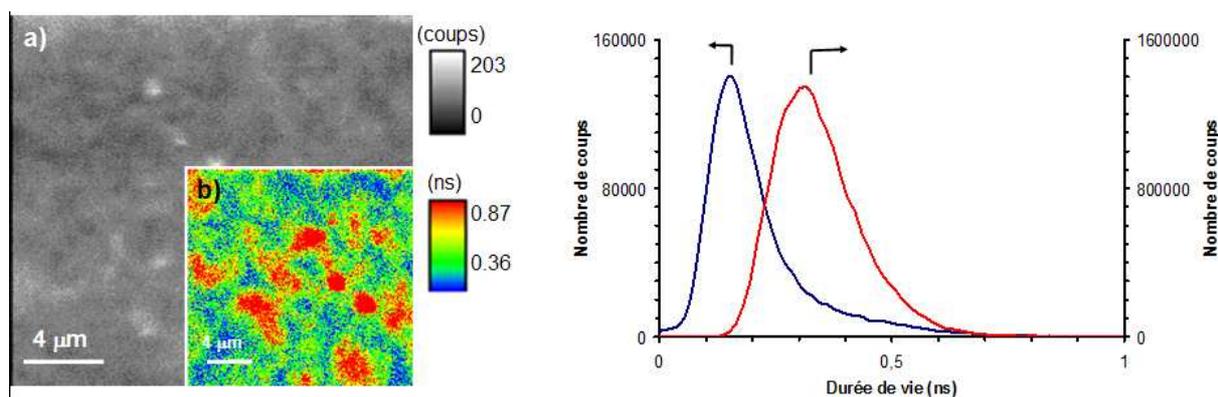


Figure 57 : A gauche image a) en intensité et b) en durée de vie de fluorescence d'une lame de verre modifiée par **3** et recouverte d'un film de TPyP ($A_{415\text{ nm}} \sim 0,1$). A droite répartition des durées de vie de fluorescence de cette image (rouge) et d'une lame modérément recouverte ($A_{415\text{ nm}} = 0,07$) (bleu).

II.B.1.2.4 Microscopie optique non linéaire de seconde harmonique

Les images de microscopie optique non linéaire de seconde harmonique sont obtenues sur un montage décrit dans la référence [85] en collaboration avec Vincent Rodriguez et Marc Dussauze (Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux). Ces techniques de microscopie en optique non linéaire (NLO) de seconde harmonique (μ -SHG) sont particulièrement intéressantes pour caractériser les surfaces. Elles utilisent une excitation à deux photons non-linéaires et cohérents et sont donc très sensibles aux modifications structurales et aux interfaces qui émettent un signal SHG. Les images d'un film de TPyP obtenues à grande ($500 \times 500 \mu\text{m}$) et petites échelles ($5 \times 5 \mu\text{m}$) montrent que le signal SHG est relativement homogène sur toute la surface (Figure 58). Il convient de noter que les films de TPyPMnCl produisent un signal plus intense que ceux de TPyP. La présence de l'ion chlorure dissymétrise la porphyrine ce qui favorise l'émission d'un signal SHG. Aux vues des mesures préliminaires effectuées avec de la lumière polarisée, il semblerait que l'arrangement des porphyrines soit isotrope dans les trois directions de l'espace.

[85] V. Rodriguez, D. Talaga, F. Adamietz, J. L. Bruneel, M. Couzi, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 431, 190-194.

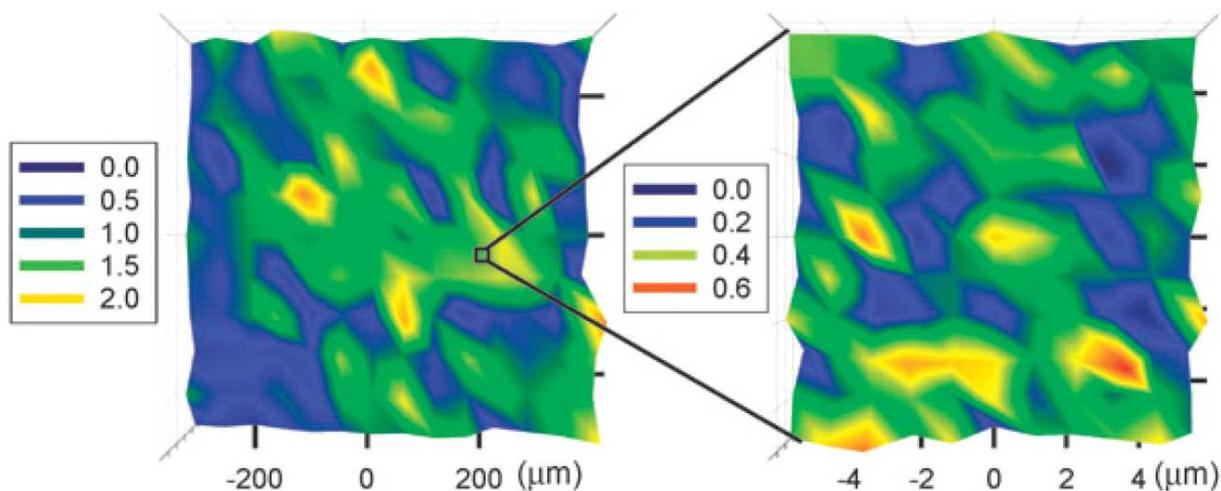


Figure 58 : Images μ -SHG à grande échelle (gauche) et petite échelle (droite) d'une lame de verre modifiée par **3** et recouverte de TPyP ($A_{470\text{nm}} = 0,02$).

II.B.1.2.5 Analyse en XPS

Des mesures préliminaires en XPS ont été réalisées par Jing-Jong Shyue (Department of Materials Science and Engineering, Université de Taïwan) sur un film de TPyP déposé sur une lame de verre modifiée par **3** selon la procédure décrite au paragraphe II.B.1.1. La composition élémentaire de cette surface est présentée dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Composition mesurée par XPS d'une surface de verre recouverte par un film de TPyP. Les valeurs sont exprimées en pourcentage atomique.

C	O	F	Si	N	Cu
44,0%	24,6%	17,7%	6,4%	5,3%	2,0%

Tous les éléments constituant le film (C, F, O, N, Cu) sont observés par XPS même si leurs proportions relatives mesurées sont assez éloignées de celles attendues. Ceci est probablement lié au fait que la couche est très fine ($\sim 2\text{nm}$ pour la couche de cuivre). Des atomes de silicium et de sodium provenant du substrat sont d'ailleurs détectés. L'imprécision sur les mesures est par conséquent élevée. La quantité de fluor détectée par atome de cuivre (8,9 %) est très basse comparée à la valeur théorique attendue pour **3** (58 %). Les quantités d'azote et de cuivre devraient permettre d'estimer le nombre de

porphyrines par cuivre. Or la valeur calculée ($\sim 0,3$) est assez éloignée de ce qui est mesuré par spectrométrie UV-Visible ($\sim 2,5$). En XPS, il convient de considérer le couplage spin-orbital ce qui pour Cu2p se traduit par la présence de deux signaux (Figure 59). Le premier signal à ~ 953 eV et le second d'intensité double à ~ 933 eV correspondent respectivement à Cu2p1 et Cu2p3. Ces signaux sont dédoublés ce qui pourrait s'expliquer par la présence de deux types de cuivre : ceux engagés dans des liaisons de coordination avec les porphyrines et les autres.

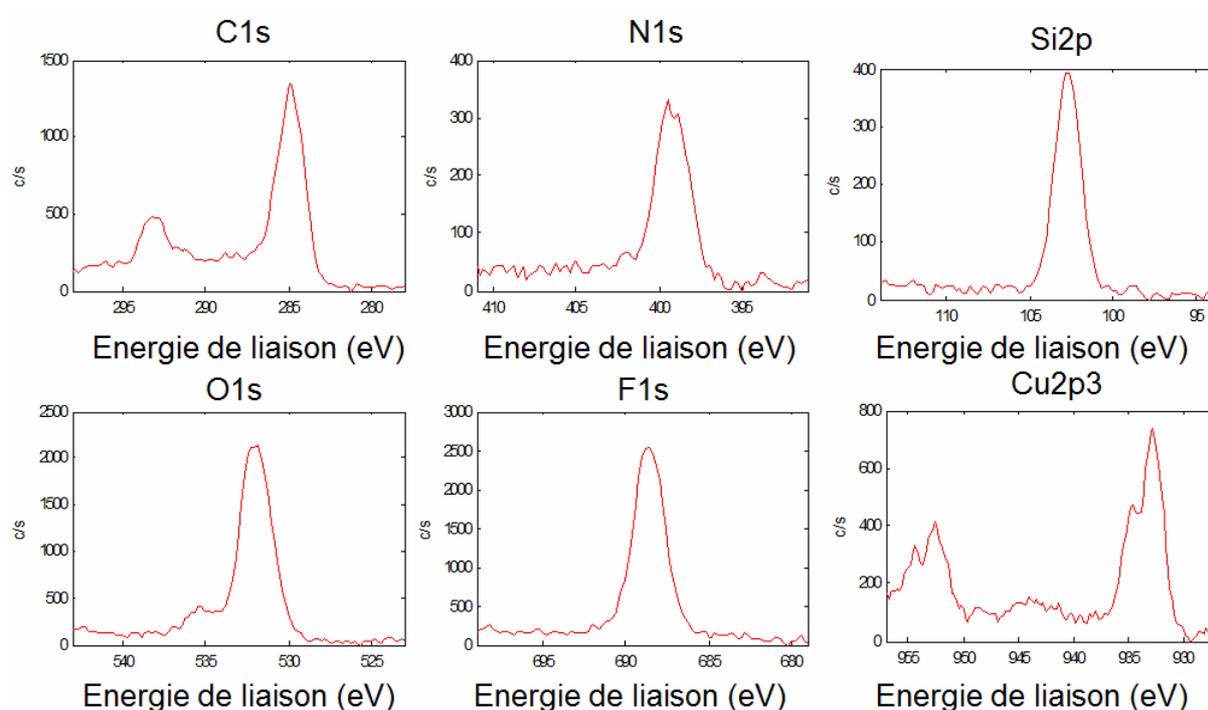


Figure 59 : Spectres XPS d'une couche de TPyP déposée sur du verre modifié par 3.

II.B.2. Relargage de la couche de porphyrine

En trempant une lame de verre modifiée par 3 et recouverte d'un film de TPyP (synthèse décrite au paragraphe II.B.) dans une solution de MeOH/CHCl₃ 1 :1 pendant 5 min sous ultrasons, le relargage de la porphyrine en solution est observé. MeOH est en effet un

ligand compétiteur des pyridines de la porphyrine et sa présence en excès permet de désorber plus de 95 % des molécules de TPyP solubles dans CHCl_3 (Figure 60).

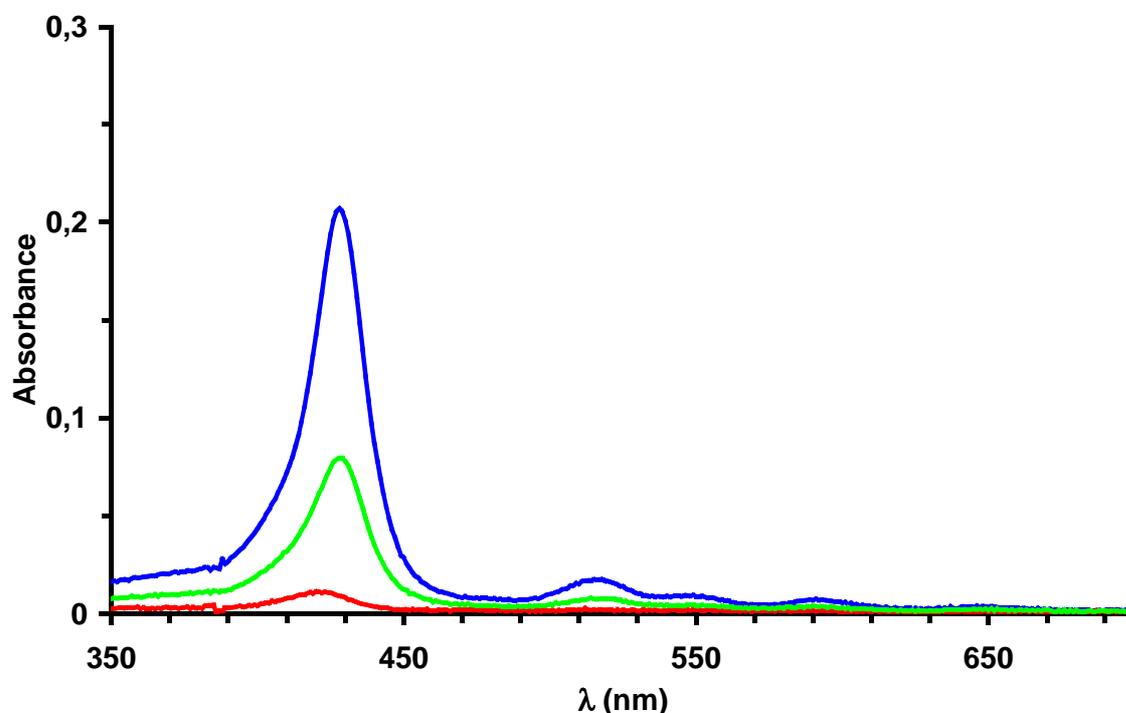


Figure 60 : Spectres d'absorption d'une lame de verre recouverte d'un film de TPyP (bleu); après avoir été trempée dans une solution de $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ 1 :1 (rouge); après réadsorption de TPyP (vert).

En mesurant le spectre d'absorption de la solution de relargage ($\epsilon_{415\text{nm}} = 28.10^4 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) la densité de porphyrine de la lame est évaluée à $\sim 1,5.10^{-10} \text{ mol}.\text{cm}^{-2}$ ce qui correspond à l'évaluation faite par mesure directe de l'absorbance de la lame (voir paragraphe II.B.1.2.). En immergeant de nouveau cette lame de verre dans une solution de TPyP 10^{-4} M dans CHCl_3 , un nouveau film est formé ce qui démontre que l'adsorption de porphyrines est réversible. Néanmoins, seulement $\sim 35 \%$ de la TPyP est réadsorbée. Il est probable qu'une partie du complexe adsorbé sur la lame de verre soit relargué. En effet, comme étudié précédemment Tableau 5 la solubilité de **3** dans MeOH est bonne. De plus MeOH peut interagir fortement avec le cuivre(II) (par liaisons de coordination et par liaisons hydrogène avec les carboxylates) et avec les silanols (par liaisons hydrogène). Il semble envisageable de limiter la désorption de **3** en optimisant la

concentration de MeOH dans CHCl_3 . Du CH_3CN pourrait par ailleurs remplacer avantageusement le MeOH et cela pour plusieurs raisons :

- Le complexe **3** est très peu soluble dans CH_3CN (voir chapitre II).
- Comme pour MeOH, il a été démontré que les propriétés complexantes de CH_3CN permettent de relarguer efficacement la TPyP dans un système liquide/liquide HC/PFC[79°].

II.B.3. Préparation de multicouches de porphyrines

II.B.3.1. Méthodologie

Le cycle de formation d'une monocouche de porphyrines présenté au paragraphe I.A. est répété 5 fois de suite en utilisant la TPyPMnCl (au lieu de la TPyP). La présence d'ions manganèse permet en effet de s'affranchir des problèmes de métallation de la porphyrine par les ions cuivres(II). En effet, si une lame de verre modifiée par TPyP est immergée dans une solution de **3**, la métallation quasi-instantanée et quantitative de la porphyrine par Cu(II) est observée.

II.B.3.2. Caractérisation de la multicouche de porphyrines

Les spectres d'absorption réalisés au cours de la préparation de cette multicouche montrent que l'intensité de la bande de Soret augmente de façon linéaire (Figure 61).

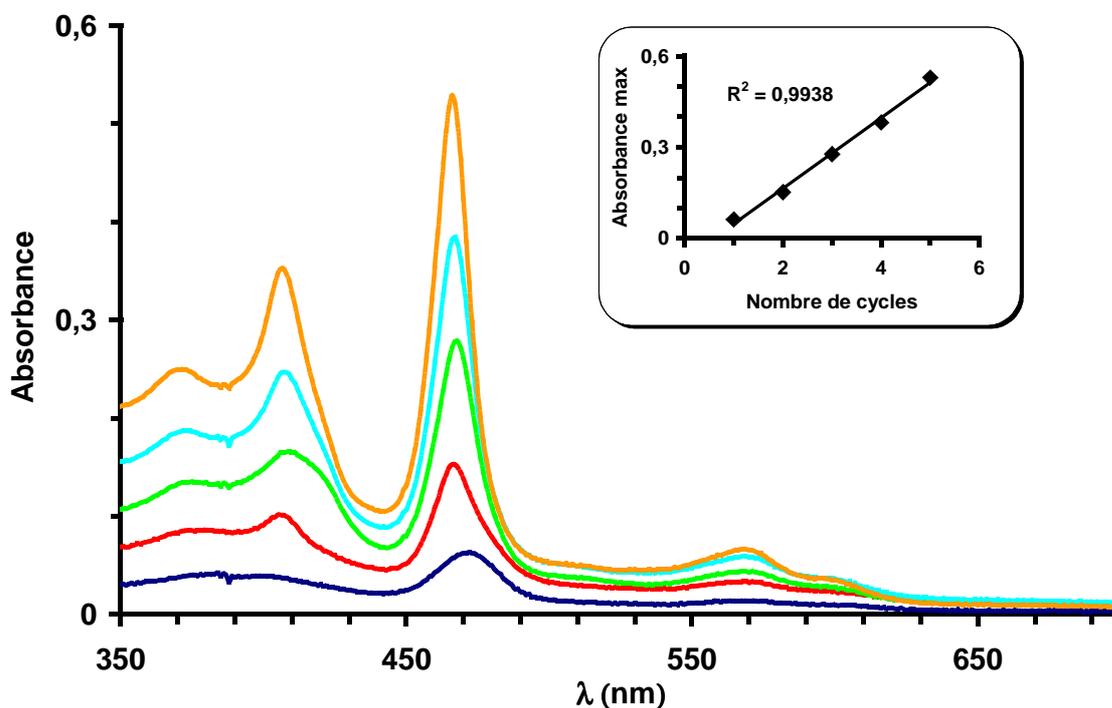


Figure 61 : Spectres d'absorption enregistrés durant la préparation de multicouches de TPyPMnCl. En encart, la relation entre l'absorbance de la bande de Soret et le nombre de cycles d'immersion.

Lors de cette expérience, les couches de porphyrines et de complexes de cuivre sont obtenues après un temps d'immersion long (10 min pour la porphyrine et 1 min pour **3**) de manière à saturer à chaque fois la surface. On obtient ainsi une surface de verre très colorée, transparente et homogène. Bien sur, il est nécessaire d'essayer de déterminer l'épaisseur du film obtenu afin de démontrer qu'il s'agit d'une superposition de couches. Pour cela nous avons réalisé une étude préliminaire par HRSEM. Une lame de verre « porte-échantillon » (épaisseur : 1 mm) est recouverte alternativement et en suivant la même procédure, de cinq couches de **3** et de cinq couches de TPyPZn (au lieu de TPyPMnCl). La lame est ensuite cassée en deux et des images de la tranche sont réalisées par HRSEM (Figure 62). Dans les zones éloignées du bord de la cassure, la multicouche apparaît dense et homogène. Néanmoins, la cassure n'étant pas suffisamment nette, il est difficile d'évaluer l'épaisseur de cette multicouche à partir de ces images. Cette

difficulté pourrait être levée en testant d'autres supports susceptibles de se casser plus nettement tel que SiO₂/Si.

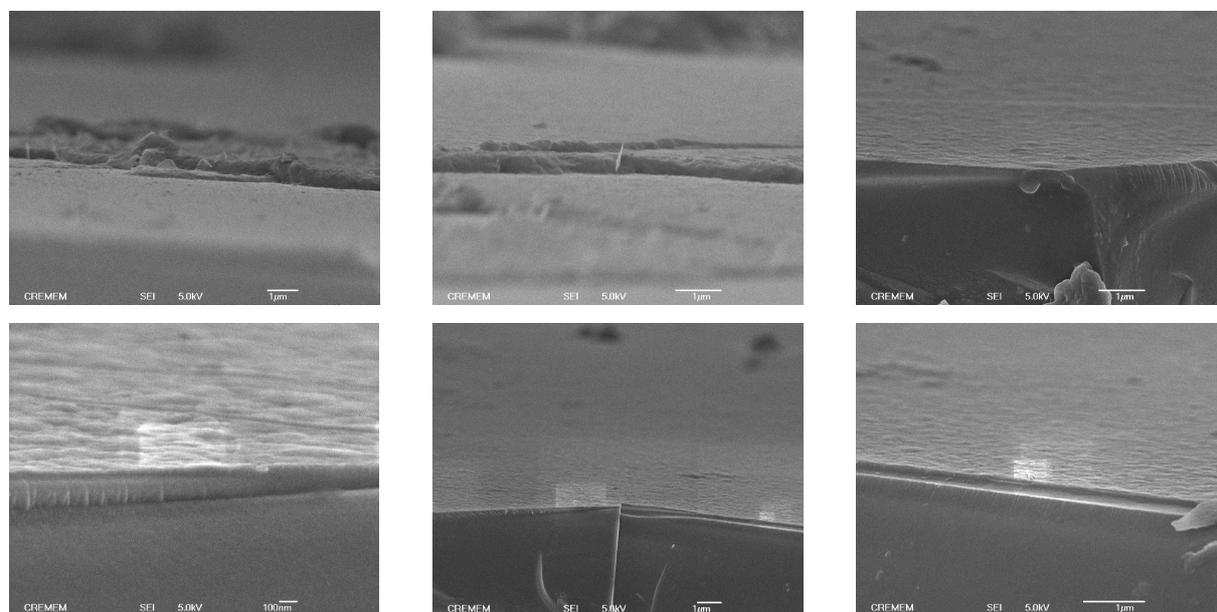


Figure 62 : Images HRSEM de la tranche d'un éclat de verre recouvert de cinq couches de ZnTPyP.

III. Tentative de préparation d'une couche de fullerène

La préparation de multicouches hétéromoléculaires et en particulier celles formées de fullerènes et de porphyrines apparaît comme une application importante. La formation de couches minces de BAF (Figure 63) a donc été tentée en collaboration avec Dario Bassani (Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux). Ce dérivé de fullerène possède en effet une fonction acide barbiturique susceptible d'interagir avec 3.

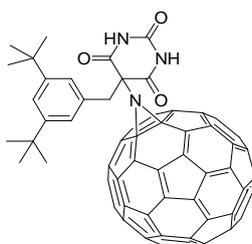


Figure 63 : Structure du BAF (Barbituric Acid Fullerene).

III.A. Méthodologie

Une lame de quartz modifiée par **3** selon la procédure décrite au paragraphe I.A. est plongée pendant 30 min dans une solution de BAF ($5 \cdot 10^{-5}$ M) dans l'orthodichlorobenzène (BzCl_2). Cet échantillon est ensuite abondamment rincé au BzCl_2 puis séché sous flux d'azote. On notera que le quartz est utilisé à la place du verre afin de permettre le suivi de l'absorbance de la lame à des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm. Ces lames sont préalablement lavées par immersion pendant 10 min dans un mélange piranha puis abondamment rincées à l'eau milliQ avant d'être séchées sous flux d'azote.

III.B. Caractérisation de la surface

III.B.1. Absorption UV-Visible

L'absorbance de la lame évolue de façon significative par immersion dans la solution de BAF (Figure 64). Néanmoins, le spectre du composé adsorbé semble différent de celui du DT-AF en solution dans CHCl_3 (en particulier l'absence de bande à 325 nm) ce que l'on pourrait expliquer, dans un premier temps, par la faible intensité du signal mesuré. La cinétique d'absorption de ce composé montre que la surface du quartz modifié est saturée en ~ 30 min.

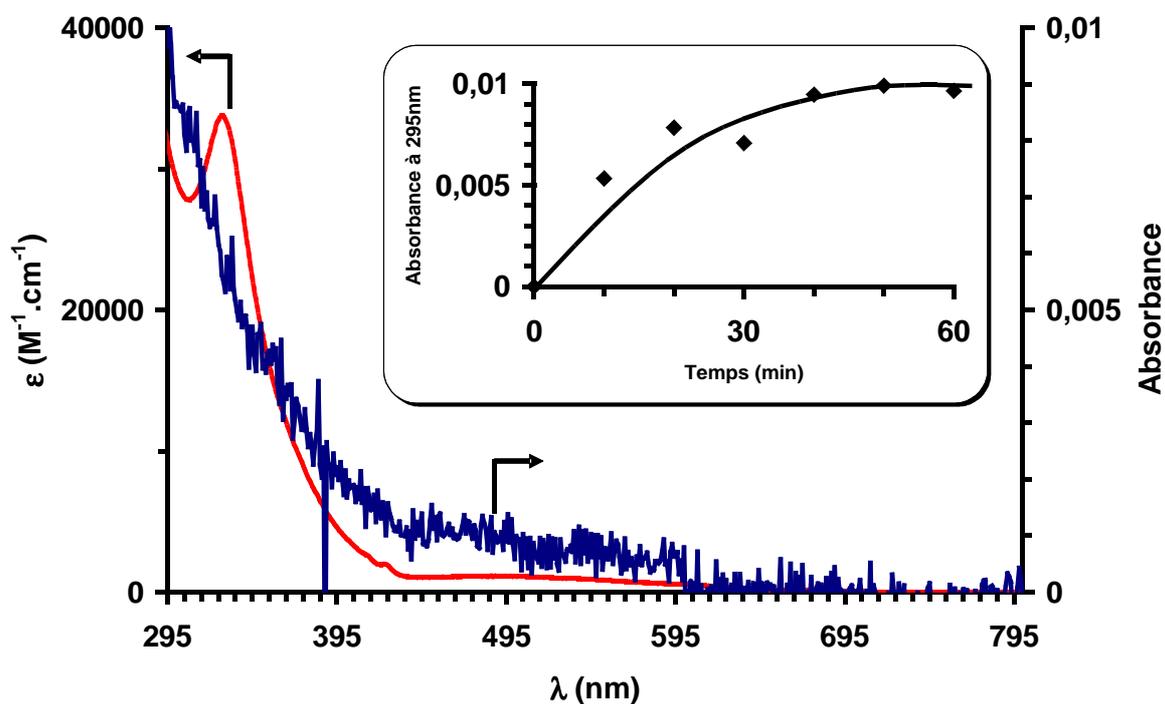


Figure 64 : Spectres du BAF dans $BzCl_2$ (rouge) et du quartz modifié par **3** après immersion (30 min) dans une solution de BAF dans $BzCl_2$ (bleu). En encart, évolution de l'absorption de la lame en fonction du temps d'immersion.

Ce composé s'adsorbe également sur une lame de quartz non-modifiée par **3**, alors qu'aucune évolution de l'absorption de la lame n'est observée quand le C_{60} est utilisé au lieu du BAF. Une multicouche a ensuite été réalisée sur une lame de quartz en alternant dix couches de **3** avec dix couches du composé en question (Figure 65). Les spectres d'absorption UV-Visible réalisés lors de la préparation de cette multicouche montrent que l'absorbance de la lame varie de façon linéaire en fonction du nombre de cycles d'immersion dans la solution de BAF. Le spectre d'absorption de cette multicouche est suffisamment intense pour pouvoir affirmer que le spectre du composé adsorbé est différent de celui du BAF en solution dans $BzCl_2$. Même si l'on s'attend à une influence du milieu sur le spectre d'absorption du BAF, de sérieux doutes sont émis quant à sa présence sur le quartz.

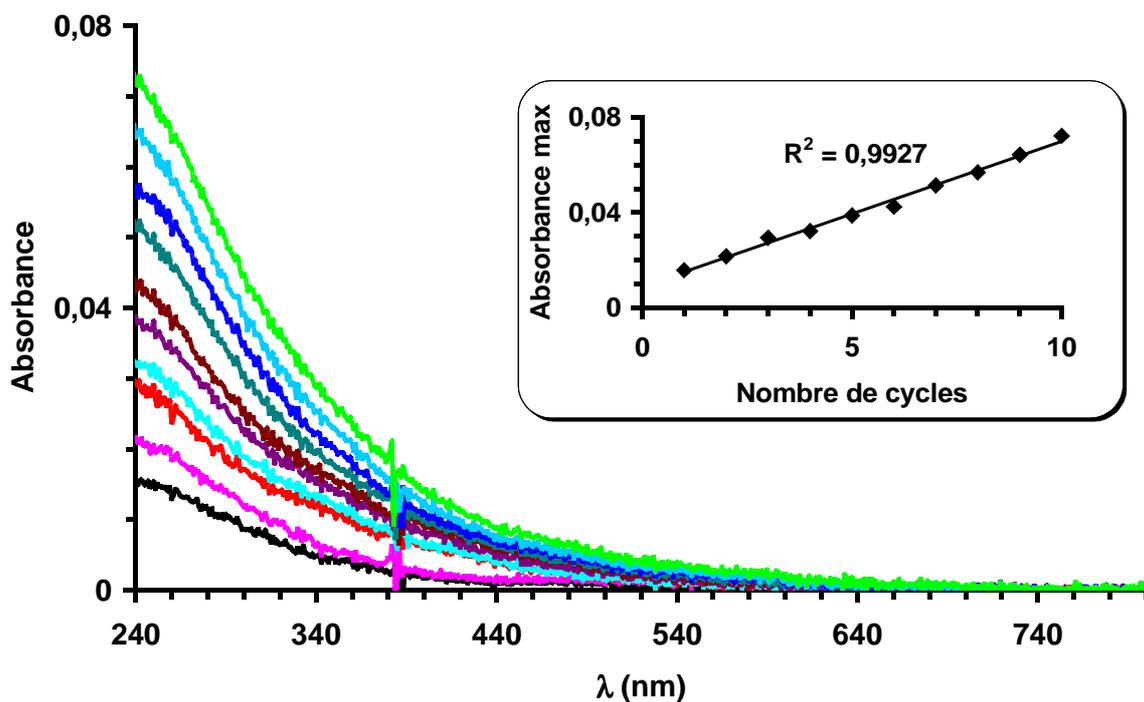


Figure 65 : Spectres d'absorption enregistrés durant la préparation d'une multicouche de BAF. En encart, la relation entre l'absorbance à 240 nm et le nombre de cycles d'immersion.

En immergeant une multicouche alternant six couches de **3** et six couches de « BAF » dans 5 mL d'une solution de MeOH/BzCl₂ 1 :1 pendant 5 min sous ultrasons, un relargage quantitatif de ce composé est observé (Figure 66). Le spectre de la solution de relargage est lui aussi différent de celui du BAF en solution dans BzCl₂. Il est possible que le BAF se soit dégradé en solution (peut être sous l'action de la lumière) mais surtout sur la surface et que le composé adsorbé soit en réalité un produit de cette dégradation. La préparation de multicouches en absence de lumière et/ou d'oxygène pourrait permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. Une étude en solution pourrait également permettre de mieux comprendre les interactions entre le BAF et le complexe de cuivre.

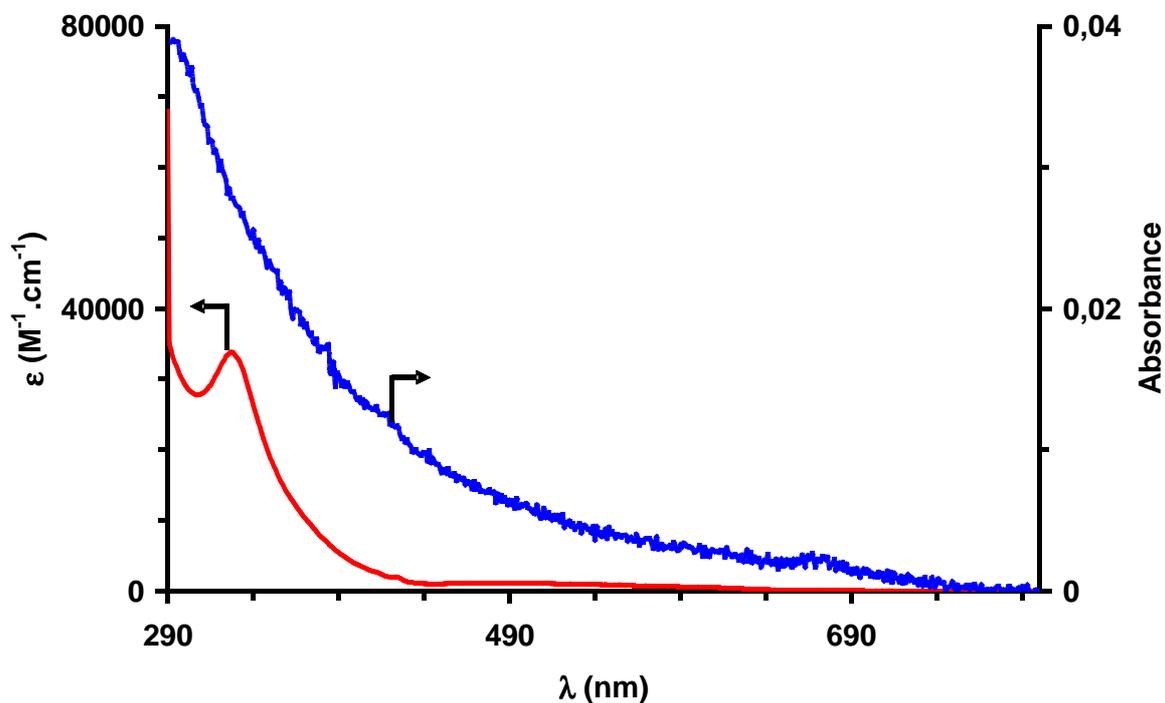


Figure 66 : Spectres d'absorption du BAF (rouge) et de la solution de relargage de 6 couches de « BAF » (bleu).

III.B.2. Analyse XPS

Une analyse par XPS a été réalisée par Jing-Jong Shyue sur une couche de ce composé déposé sur une lame de verre modifiée par **3** (Figure 67). Comme pour l'analyse réalisée sur une couche de porphyrine (voir paragraphe II.B.1.2.5), la faible épaisseur du film (< 100 μm) ne permet pas de doser les différents éléments avec une précision acceptable. En revanche, il est remarquable que le dédoublement des signaux 2p₁ et 2p₃ ne soit pas observé. Cela semble confirmer qu'un des deux signaux observés est dû au cuivre sur lequel sont complexées une ou plusieurs pyridines.

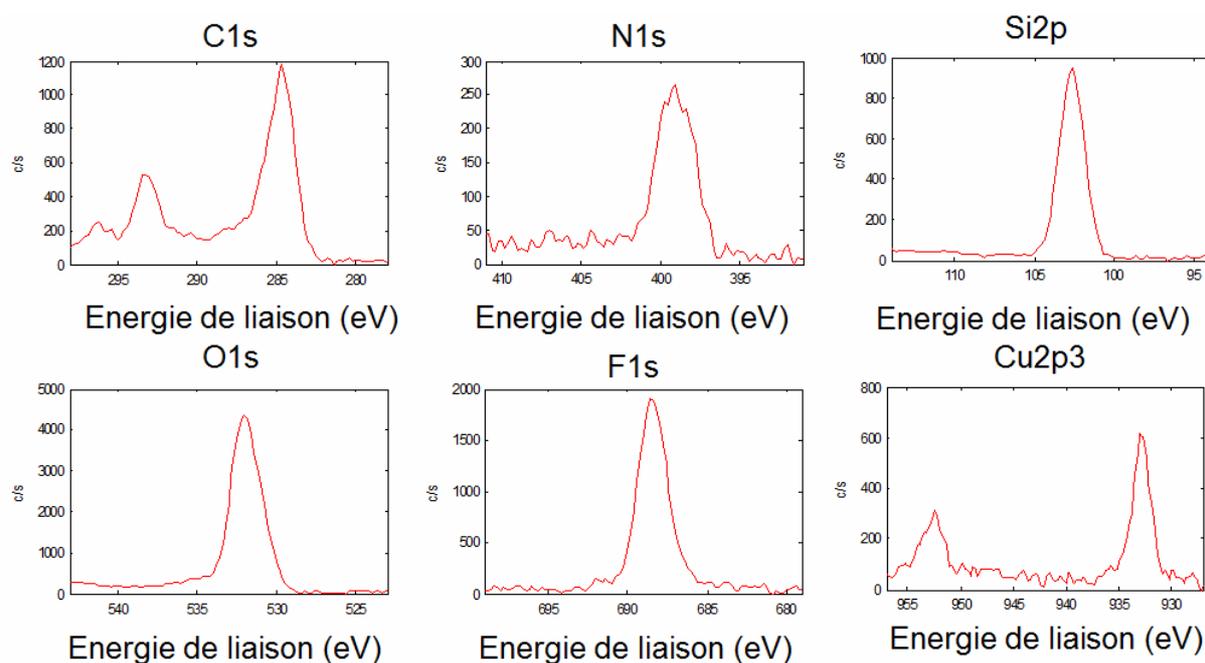


Figure 67 : Spectres XPS d'une lame de verre modifiée par **3** et une couche de « BAF ».

IV. Réalisation d'une multicouche hétéromoléculaire

Il est pour l'instant difficile d'affirmer que le composé adsorbé sur la lame de quartz modifiée par **3** après l'immersion dans une solution de BAF soit le BAF lui-même. En revanche une étude préliminaire démontre qu'une couche de TPyP peut se former sur une multicouche de « BAF ». Une lame de quartz comportant 10 couches comme décrit au paragraphe III.B.1. est immergée dans une solution 1 mM de **3** dans le TFT. Après être rincé abondamment au TFT puis séché sous flux d'azote, cet échantillon est plongé pendant quelques secondes dans une solution de *méso*-tétrapyridineporphyrine de zinc(II) (ZnTPyP). Afin d'éliminer la porphyrine physisorbée, cette lame est rincée au CHCl_3 et séchée sous flux d'azote. Le spectre d'absorption de cet assemblage correspond à la juxtaposition du spectre de la porphyrine et de celui de la multicouche de « BAF » (Figure 68).

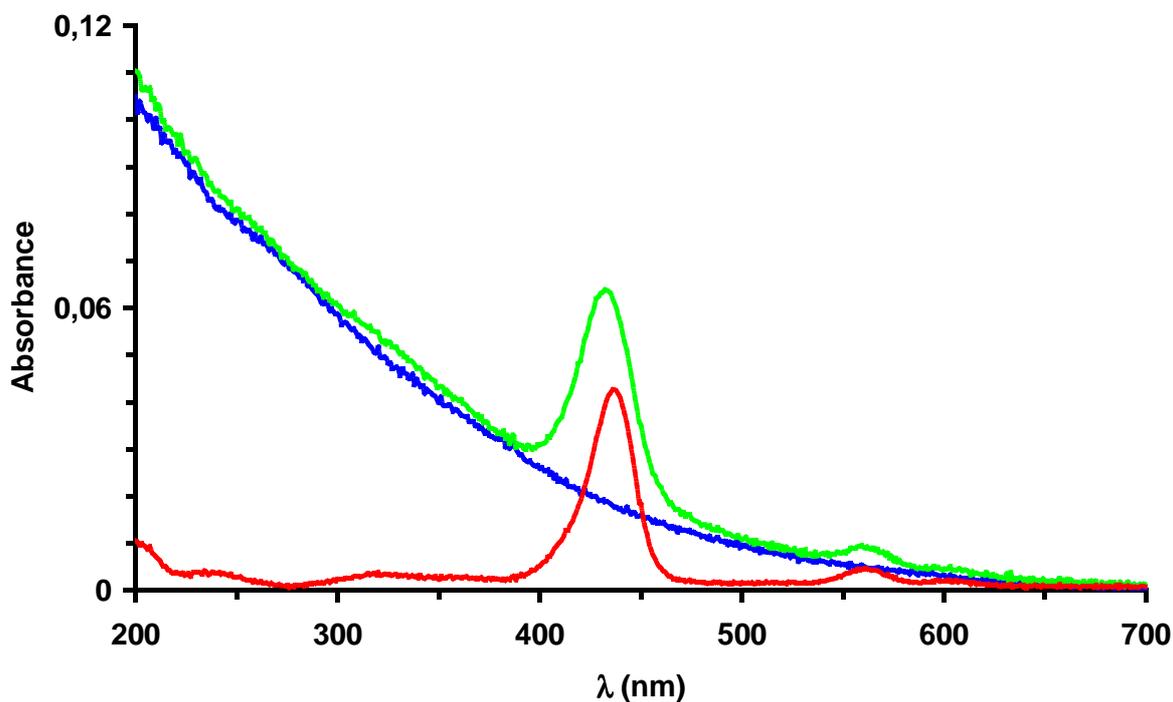


Figure 68 : Spectres d'absorption de ZnTPyP en solution dans $CHCl_3$ (rouge), de la multicouche de « BAF » (2×10 de couches) (bleu), et de cette multicouche sur laquelle est adsorbée une couche de ZnTPyP (vert).

Il est donc possible d'immobiliser et de superposer de manière contrôlée sur une même lame des composés différents susceptibles de s'adsorber sur une couche de complexe de cuivre(II). Par ailleurs, la quantité de chacun de ces composés peut être ajustée selon les besoins en faisant varier le nombre de cycle de déposition. Le potentiel que représente la maîtrise du processus de formation d'un tel assemblage pour la synthèse de cellules photovoltaïques organiques est élevé.

**Chapitre IV : Physisorption de complexes de cuivre(II)-
carboxylates sur le téflon : caractérisation et étude des
propriétés de surface**

Dans ce chapitre sera présentée une étude portant sur la modification de téflon à l'aide de **3**. Deux types de substrat ont été testés : le téflon sous forme de ruban plutôt poreux utilisé en plomberie et le téflon sous forme de plaque rigide de ~ 1 mm d'épaisseur. Les résultats préliminaires ont été publiés dans la revue *Chem. Comm.* et sélectionnés comme « Hot paper » [86].

I. Méthodologie de modification de la surface du téflon

I.A. Ruban de téflon : un matériau « poreux »

Les images de rubans de téflon obtenues en Microscopie Electronique à Balayage (Centre de Ressource en Microscopie Electronique et Microanalyse) montrent que ce matériau est constitué de fibres alignées de ~ 200 nm de diamètre (Figure 69). La surface spécifique du ruban de téflon a été estimée à $\sim 4,2$ m².g⁻¹ par la méthode Brunauer-Emmett-Teller en collaboration avec Odile Babot (Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux).

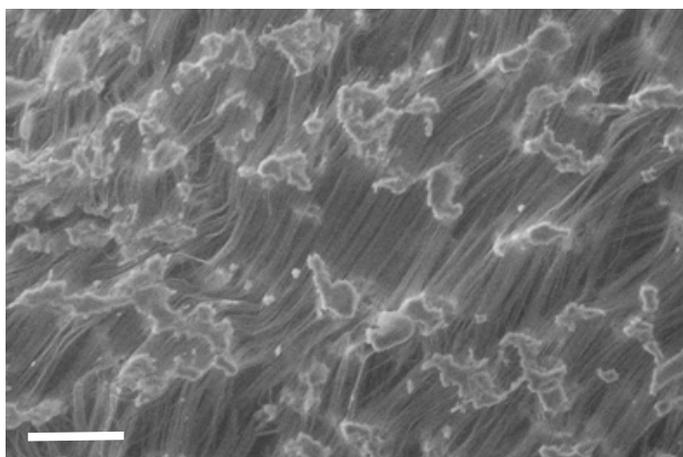


Figure 69 : Image ESEM d'un ruban de téflon vierge. L'échelle représente 40 μ m.

[86] A. Motreff, C. Belin, R. Correa da Costa, M. El Bakkari, J.-M. Vincent, *Chem. Comm.*, **2010**, 46, 6261-6263

Les bouts de ruban de téflon (typiquement $2 \times 1,2$ cm) sont modifiés par immersion pendant 1 min dans une solution 10 mM de **3** dans la perfluorodécane (PFD) ou dans le perfluorohexane. La porosité et la fluorophilie de ce matériau permet en effet à ces solvants perfluorés de pénétrer le matériau et d'en mouiller toutes les fibres. Le solvant est évaporé en plaçant les échantillons sous vide (0,2 mbar) pendant 30 min conduisant à l'enrobage des fibres par **3**.

I.B. Surface de téflon rigide

La modification de la surface de morceaux de téflon rigides (typiquement $2 \times 1 \times 0,1$ cm) est réalisée par immersion dans une solution 10 mM de **3** dans le perfluorohexane à l'aide d'un dip-coater. Le retrait de l'échantillon s'effectue à une vitesse contrôlée de $30 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Les échantillons sont séchés sous vide (0,2 mbar) pendant 1 h.

II. Caractérisation des surfaces modifiées

A l'œil nu, aucune modification de l'aspect des rubans de téflon ou des morceaux de téflon n'est observée lorsque ceux-ci sont modifiés par **3**. Néanmoins, la présence du complexe à la surface de ces fluoropolymères a pu être mise en évidence par des méthodes de dosages colorimétriques ainsi que par des techniques de spectroscopie (ATR-FTIR) et de microscopie (HRSEM, AFM).

II.A. Dosage du cuivre

Les méthodes de dosage colorimétrique à la dithizone et à la TPP permettent de mesurer la densité d'ions cuivre(II) présents à la surface de téflon modifié par **3** (voir partie expérimentale). Pour le ruban de téflon, celle-ci est comprise entre 60 et $110 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ suivant échantillon, soit entre 1,2 et $2,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour les morceaux de téflon rigide la densité mesurée est assez proche puisqu'elle est estimée à $\sim 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ par la méthode du dosage à la dithizone. Il convient de remarquer que ces valeurs sont ~ 100

fois supérieures à celles mesurées pour une monocouche de **3** sur du verre (voir chapitre III). Ceci est en accord avec un processus de chimisorption sur le verre conduisant à une monocouche et un processus de physisorption sur le téflon conduisant à une couche plus épaisse.

II.B. Spectroscopie et microscopie de surfaces

II.B.1. Spectres ATR-FTIR

La présence de **3** à la surface du ruban de téflon est confirmée par spectroscopie ATR-FTIR : le spectre IR de la surface du téflon modifiée présente les bandes d'absorption caractéristiques de l'élongation antisymétrique et symétrique de la liaison C=O des carboxylates à 1674 cm^{-1} et à 1417 cm^{-1} respectivement (Figure 70).

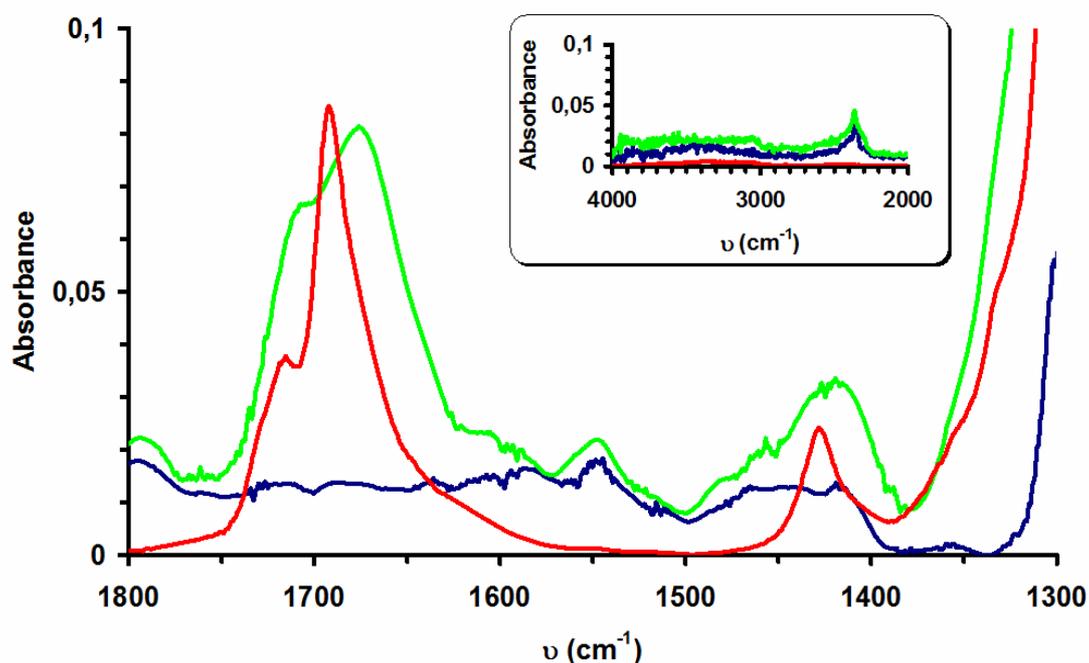


Figure 70 : Spectres IR de **3** (rouge), du téflon vierge (bleu), et du téflon modifié par **3** (vert). En encart, les spectres entre 2000 et 4000 cm^{-1} .

Ces fréquences de vibrations asymétriques et symétriques des carboxylates sont légèrement plus basses que celles observées pour **3** pur (1690 cm^{-1} et 1428 cm^{-1} respectivement). La bande à 1704 cm^{-1} quant à elle est attribuable aux molécules d'acétone complexées sur **3**. Très peu d'eau semble présente sur le téflon modifié comme en témoigne l'absence de bandes d'absorption entre 3000 et 3650 cm^{-1} caractéristiques de l'élongation de la liaison O-H de l'eau.

II.B.2. Microscopie ESEM

A l'échelle microscopique, les fibres de téflon semblent parfaitement recouvertes de complexe comme en témoignent les images prise en Microscopie Électronique Environnementale à Balayage (ESEM) (Figure 71).

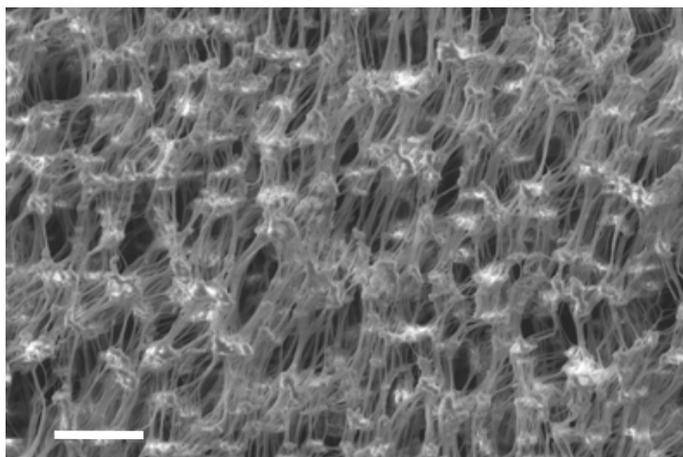


Figure 71 : Image ESEM d'un ruban de téflon modifié par **3**. L'échelle représente $40\text{ }\mu\text{m}$.

En effet, La présence d'ions cuivre sur les fibres de téflon en augmente la conductivité électrique ce qui permet d'obtenir des images ESEM avec un meilleur contraste. Le diamètre moyen des fibres de téflon ($\sim 200\text{ nm}$) n'est pas affecté de façon significative par la présence de **3**. Il semble cependant que le traitement ait induit une forme d'agrégation des fibres sans que la structure générale du polymère en soit affectée.

II.B.3. Microscopie AFM

Il n'a malheureusement pas été possible d'acquérir des images exploitables de rubans de téflon modifiés par AFM du fait du manque de planéité de ce matériau. En revanche, des images de morceaux de téflon rigide ont pu être obtenues par cette technique. Elles révèlent la présence d'un recouvrement homogène et relativement épais de la surface par le complexe de cuivre qui a fortement diminué la rugosité de la surface en comblant les creux entre les fibres (Figure 72).

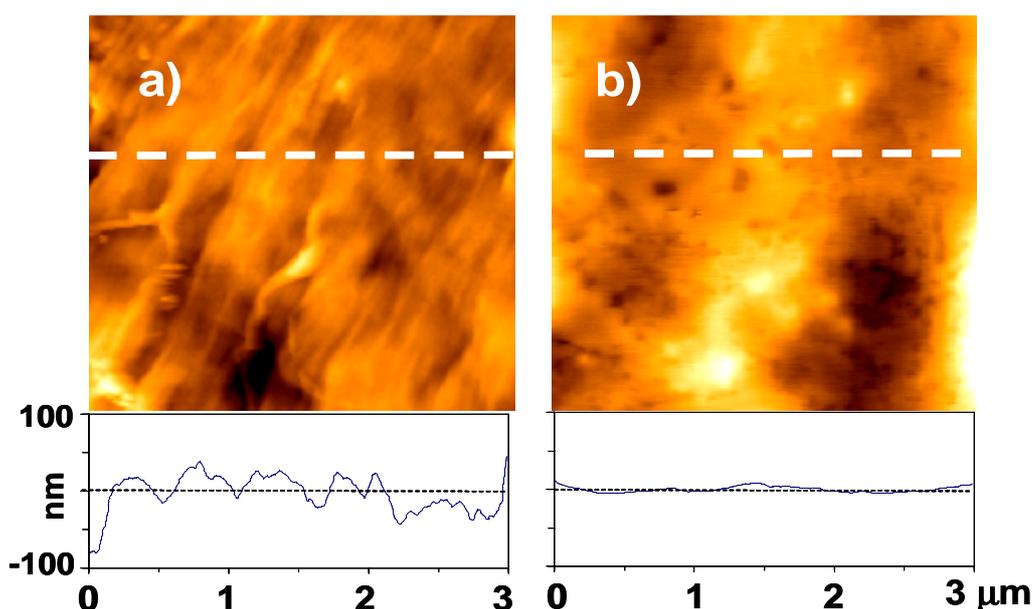


Figure 72 : Images AFM (en topographie) a) d'une surface non-modifiée de téflon et b) d'une surface de téflon modifiée par **3**.

La comparaison des R_{rms} montre que la surface de téflon modifiée ($R_{\text{rms}} = \sim 4,5 \text{ nm}$) est plus lisse que celle du matériau vierge ($R_{\text{rms}} = \sim 16,5 \text{ nm}$). L'efficacité de l'étalement du complexe de cuivre **3** sur la surface est très probablement due, non seulement à sa forte fluorophilie, mais aussi à son caractère amorphe. Le composé **3** se présente en effet sous forme d'une huile visqueuse.

III. Mouillabilité des surfaces modifiées

III.A. Action de l'eau sur le ruban de téflon modifié

Le dépôt de **3** à la surface du ruban de téflon a un effet particulièrement spectaculaire sur sa mouillabilité (Figure 73).

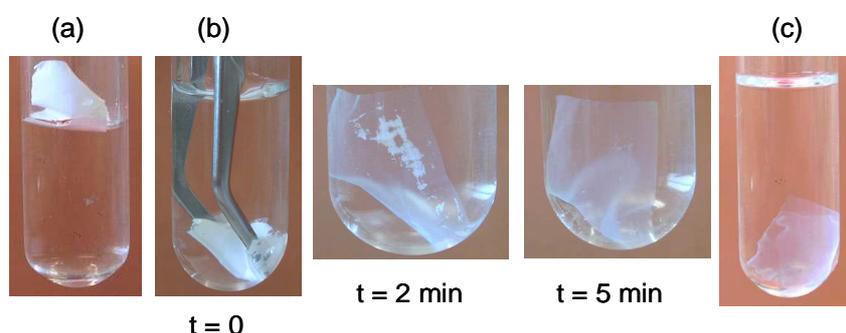


Figure 73 : Comportement a) du téflon vierge au contact de l'eau, b) du téflon modifié par **3** et immergé dans l'eau ainsi que son évolution dans le temps et c) du téflon modifié par **3** dans le n-hexane.

Le ruban vierge a un caractère fortement hydrophobe. Il flotte à la surface de l'eau sans paraître mouillé et reste opaque quand il y est immergé de force. En revanche, l'eau pénètre en quelques secondes dans le ruban de téflon modifié qui « coule » alors spontanément au fond du récipient. En quelques minutes la surface du téflon est intégralement transparente ce qui suggère que la modification du téflon est uniforme à l'échelle macroscopique. Après plus de quatre mois d'immersion dans l'eau, l'aspect du téflon modifié reste inchangé, ce qui laisse penser qu'il n'y a pas (ou peu) de relargage du complexe de cuivre dans l'eau. Par ailleurs, la méthode de dosage à la dithizone telle que décrite précédemment n'a pas permis de mettre en évidence de variations significatives entre la teneur en cuivre de l'échantillon avant et après l'immersion. Une étude préliminaire à l'aide d'un Microscope Électronique Environnemental à Balayage

(ESEM) n'a pas révélé de modifications significatives de structure du téflon modifié qu'il soit en atmosphère sèche (humidité relative : 1 %) ou en atmosphère humide (humidité relative : 80 %). Néanmoins, un très faible « gonflement » dû à l'absorption d'eau dans le matériau (augmentation de ~ 5 % de la largeur de ruban de téflon, de $11,46 \pm 0,13$ mm à $12,00 \pm 0,16$ mm) a été mis en évidence à l'aide d'un pied à coulisse de précision. Cette observation provient de mesures réalisées sur un échantillon sec puis complètement hydraté c'est à dire immédiatement après sa sortie de l'eau. Il est probable que les fibres de téflon modifiées se recouvrent d'une fine couche de molécules d'eau complexées. L'eau peut alors pénétrer à l'intérieur du matériau et circuler librement dans l'espace inter-fibrillaire ainsi devenu hydrophile (Figure 74).

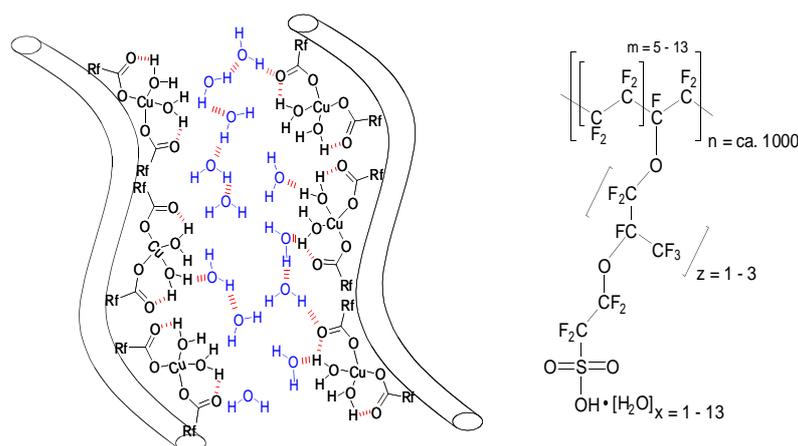


Figure 74 : A droite, représentation schématique de l'espace entre les fibres de téflon modifié par **3** dans lequel les molécules d'eau (en bleu) peuvent circuler. A gauche la formule du nafion.

Ce comportement est probablement proche de celui observé pour le nafion, un copolymère du téflon possédant des fonctions acide sulfonique hydrophiles. Ces groupements forment des canaux de diamètre compris entre 1,8 et 3,5 nm [87] dans lesquels de l'eau et de petits cations peuvent circuler. Ce comportement est notamment mis à profit pour assurer le transport de protons dans les piles à combustible.

[87] K. Schmitt-Rohr, Q. Chen, *Nature Mater.*, **2008**, 7, 75-83.

III.B. Action de l'eau sur les morceaux de téflon rigides modifiés

Comme pour le ruban de téflon, la mouillabilité des morceaux de téflon rigide est fortement affectée par la présence du complexe de cuivre sur sa surface (Figure 75).

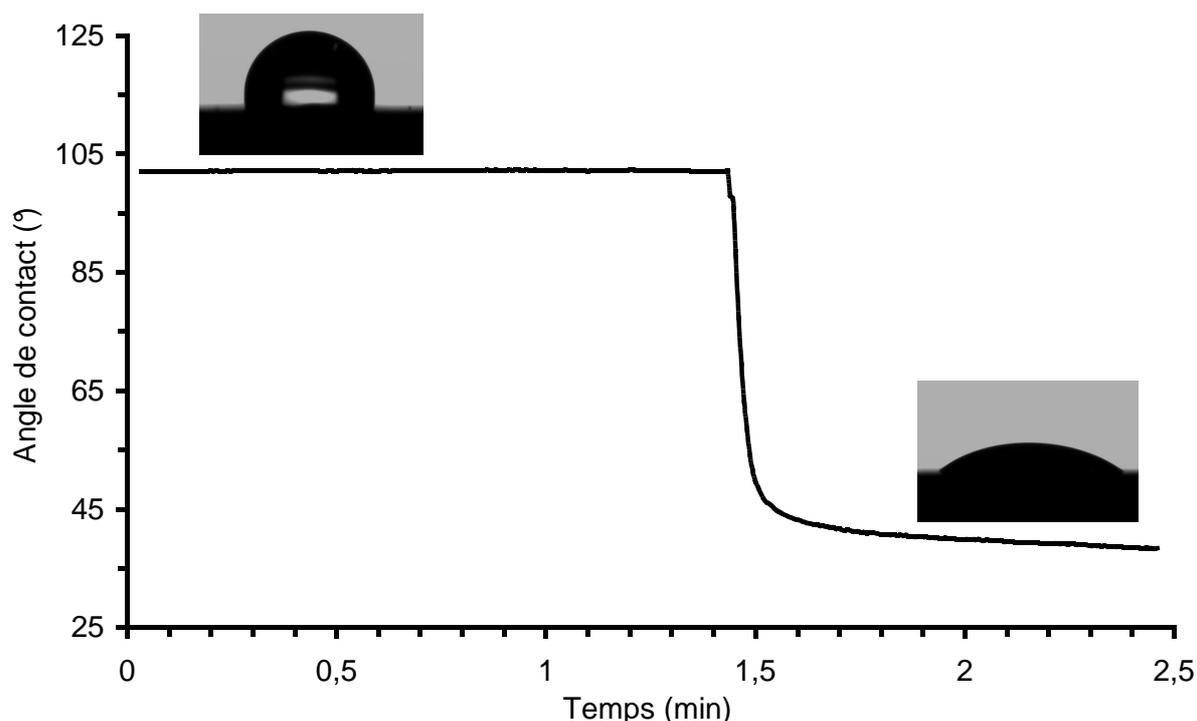


Figure 75 : Variation de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur une surface de téflon modifiée par **3**.

La surface de téflon modifiée par **3** se comporte comme une surface « auto-adaptative » [88]. Lors que l'on dépose une goutte d'eau sur la surface de téflon modifiée, l'angle de contact reste constant pendant quelques secondes à 102°. Cette valeur est proche de celle mesurée pour une goutte d'eau déposée sur une surface non-modifiée (104°) ce qui laisse supposer que les chaînes perfluorées du complexes **3** sont initialement situées à l'interface avec l'air. Après 30-90 secondes la goutte d'eau s'étale brusquement. Son

[88] S. Minko, M. Müller, M. Motornov, M. Nitschke, K. Grundke, M. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3896-3900.

angle de contact diminue jusqu'à atteindre une valeur limite de 41 ° ce qui est caractéristique d'une surface hydrophile. Au contact de l'eau, la surface du téflon modifié par **3** doit donc subir une réorganisation structurale. Il est vraisemblable que les fonctions carboxylates et les ions cuivre(II) du complexe **3** aient remplacé les chaînes perfluorées à l'interface avec l'eau. Le changement d'aspect des surfaces de verre modifiées par **3**, observés en AFM (Figure 48), lorsqu'elles sont exposées à l'humidité, semble confirmer cette hypothèse.

IV. Propriétés complexantes des surfaces modifiées

IV.A. Piégeage de dérivés anthracéniques en solution aqueuse

Nos études précédentes montrent que l'affinité du complexe de cuivre pour les ligands aminés peut être exploitée pour transférer efficacement des composés possédant une fonction pyridyl sur des surfaces en verre [89] ou dans des PFC [60]. Pour tester l'aptitude du ruban de téflon modifié à piéger des composés organiques présents dans l'eau, la variation de l'intensité de fluorescence de solutions aqueuses (5 mL) d'un amino **4** [90] et d'un hydroxyanthracène **5** [91] en présence d'un morceau de ruban de téflon modifié par **3**, a été suivie au cours du temps (Figure 76).

[89] A. Motreff, G. Raffy, A. Del Guerzo, C. Belin, M. Dussauze, V. Rodriguez, J. M. Vincent, *Chem. Comm.*, **2010**, 46, 2617-2619.

[90] M. Hartmann, M. Reathe, *Zeits. fur Chem.*, **1979**, 19, 373.

[91] M. Metayer, *Bull. Soc Chim. Fr.*, **1954**, 614.

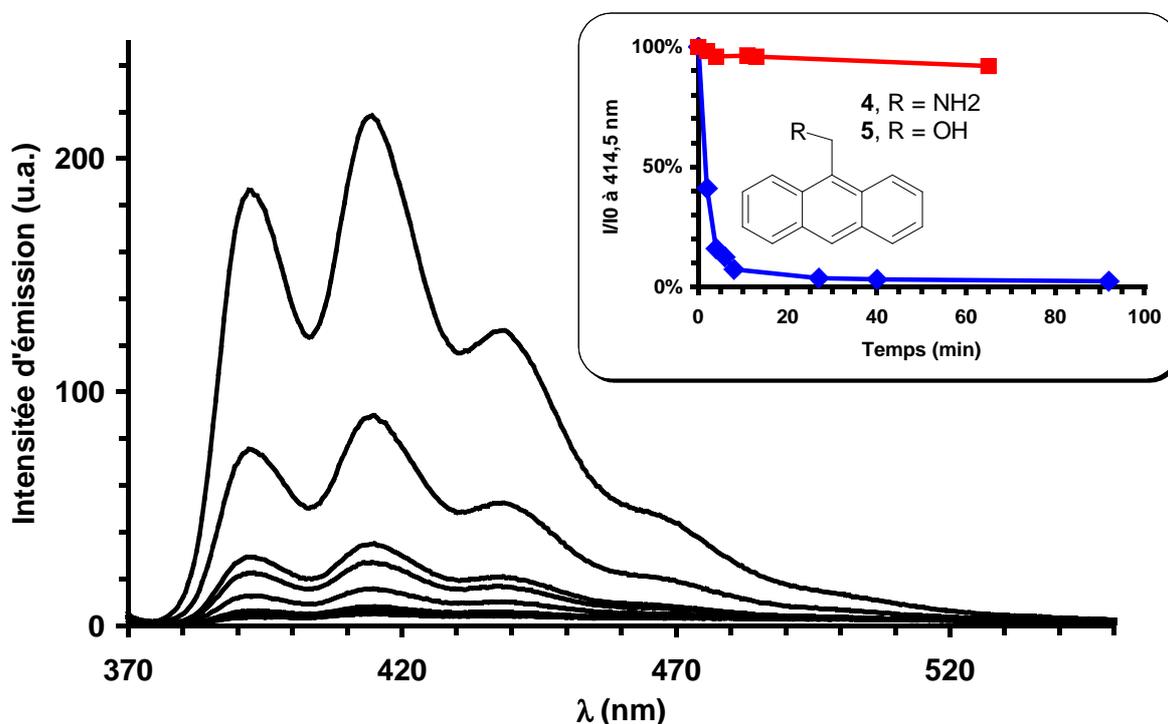


Figure 76 : Décroissance dans le temps (0, 2, 4, 6, 8, 27, 40, et 90 min) de la fluorescence d'une solution aqueuse de **4** ($2 \cdot 10^{-6}$ M) en présence d'un ruban de téflon modifié par **3**. En encart, la comparaison des cinétiques de piégeage de **4** (bleu) et de **5** (rouge).

Le dérivé anthracénique possédant la fonction amine est sélectivement piégé par le ruban de téflon : 97,7 % de **4** sont extraits de la solution aqueuse après 90 min alors que seulement 6,8 % de **5** sont piégés dans les mêmes conditions. Le pouvoir coordinant de la fonction alcool de **5** n'est probablement pas suffisant pour permettre à ce composé de se complexer sur **3** particulièrement en solution aqueuse. Les applications qui pourraient bénéficier de la capacité du téflon modifié à piéger sélectivement en milieu aqueux des composés organiques sont nombreuses. Ce matériau pourrait par exemple servir de « pré-concentrateur » pour polluants tels que des composés pharmaceutiques présents dans les écosystèmes aquatiques et ainsi faciliter leur détection et dosage ultérieurs par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS)

après relargage en milieu organique [92]. D'autres applications sont également possibles telles que le recyclage de catalyseur (préalablement modifié par des groupements susceptible de se complexer sur **3**) ou la purification de protéines possédant des « tags » histidine.

IV.B. Immobilisation d'une porphyrine à la surface du téflon

L'hypothèse selon laquelle le composé **3** peut se lier avec des molécules comportant des groupements coordinants tout en restant immobilisé sur la surface de morceaux de téflon rigide non-poreux, a été validée par la formation d'une couche de TPyP. Un morceau de téflon partiellement modifié par **3** est trempé dans une solution 0,1 mM de TPyP dans CHCl_3 . Après 4 heures d'immersion l'échantillon est extrait et abondamment rincé avec CHCl_3 pour éliminer la TPyP physisorbée. La partie du téflon modifiée est alors recouverte d'une couche homogène de porphyrines caractérisée par une couleur orange intense (Figure 77).

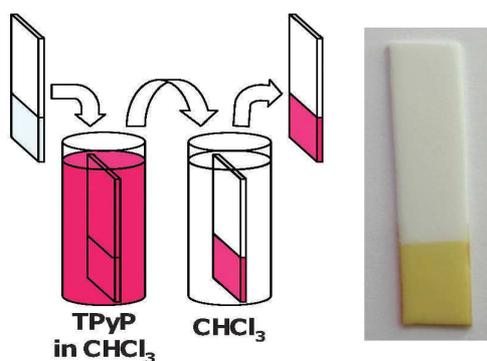


Figure 77 : Procédure d'obtention d'un film de TPyP sur le téflon modifié par **3**. Photographie du morceau de téflon résultant.

[92] S. K. Khetan, T. J. Collins, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2319-2364.

L'adsorption de la porphyrine est hautement spécifique à la partie du téflon qui a été modifiée car aucune adsorption de porphyrine n'est détectée sur la partie du téflon vierge de **3**. On remarquera que cette méthodologie est robuste car ni **3** ni le complexe **3**-porphyrine, ne sont relargués dans CHCl_3 , ceci du fait de la fluorophilie de **3** et de sa faible solubilité dans CHCl_3 . Des images AFM de la couche de porphyrines ainsi formée révèlent la présence de microcristaux de $\sim 100 - 200 \text{ nm}$.

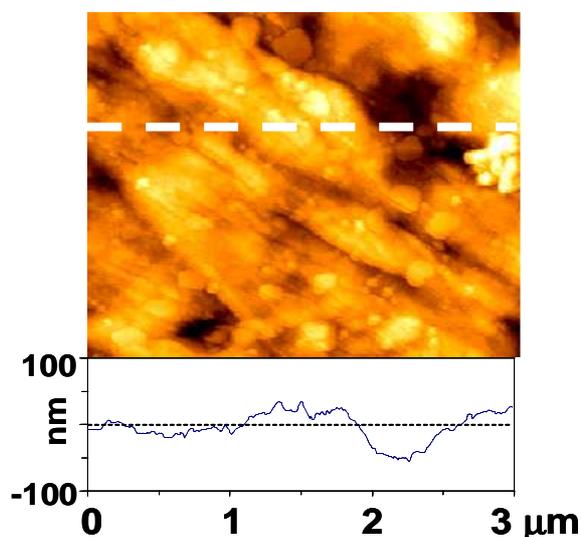


Figure 78 : Images AFM d'une couche de porphyrines déposée sur du téflon modifié par **3**.

Ces microcristaux peuvent s'être formés sur la surface comme cela a été montré par Micali [93]. Ils peuvent également s'être formés en solution car la protonation des porphyrines par d'HCl issus de la décomposition de CHCl_3 induit la formation d'agrégats de type J [94]. De plus, la concentration de la solution est relativement élevée. Le film de porphyrines ainsi formé présente un caractère modérément hydrophile (angle de contact avec l'eau : 79°) et son angle de contact avec l'eau reste constant dans le temps.

[93] L. M. Scolaro, A. Romeo, M. A. Castriano, G. De Luca, S. Patané, N. Micali, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2040-2041.

[94] B. Long, O. Bakr, F. Stellacci, *J. Exp. Nanosci.*, **2008**, 53-60.

Il est donc probable que la couche de porphyrine empêche l'accès des molécules d'eau aux ions cuivre. En immergeant ce morceau de téflon recouvert d'un film de TPyP pendant 10 min sous ultrasons dans une solution MeOH/CHCl₃ 1 :1, un relargage quantitatif de la porphyrine est observé. La densité de porphyrine sur le téflon rigide est évaluée à $\sim 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ par dosage UV-Visible de la solution de porphyrine relarguée ($\epsilon_{415\text{nm}} = 28 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) soit un rapport TPyP/Cu de $\sim 1,5$.

Conclusion générale

Nous avons décrit une nouvelle méthodologie pour modifier de façon non-covalente les surfaces de SiO₂ et du téflon à l'aide de complexes de cuivre(II)-carboxylates fluoreux. La présence de ces complexes confère à ces surfaces un caractère à la fois hydrophile et coordinant ce qui nous a permis d'y former des couches minces de porphyrines. Néanmoins, quelques points concernant l'étude des complexes **1-3** et de la modification de surfaces de téflon et de SiO₂, nécessiteraient des recherches complémentaires:

- Des mesures en EXAFS de la distance Cu...Cu pourrait permettre d'apporter des éclaircissements sur la structure de **1** hydraté.
- Il conviendrait de réaliser des mesures physico-chimiques plus poussées des surfaces modifiées par **1** et **3** afin de comprendre les changements structuraux mis en jeu lors de l'hydratation.
- Les ions cuivriques sont connus pour posséder une certaine toxicité comme l'illustre leur importante activité bactéricide [95]. L'échange du cuivre dans les composés **1**, **2** ou **3** par d'autres métaux tels que par exemple le fer ou le zinc pourrait permettre de diminuer ce risque de toxicité.
- Nous avons démontré qu'il était possible de former des multicouches hétéromoléculaires sur du SiO₂. La caractérisation de ces arrangements présente cependant quelques lacunes qui pourraient être comblées par des analyses électrochimiques. Les interactions fullerènes-porphyrines-complexes de cuivre(II) pourraient en outre être mieux caractérisées à l'aide d'une étude UV-Visible en milieu liquide.

Néanmoins, la simplicité et l'efficacité de la méthodologie que nous avons développée ainsi que son caractère relativement robuste laisse présager d'intéressantes applications :

[95] N. Hoshino, T. Kimura, F. Hayakawa, A. Yamaji, T. Ando, *Lett. Appl. Microbiol.*, **2000**, 31, 213-217.

- L'adsorption de **3** sur une surface poreuse (SiO₂ ou téflon) pourrait permettre l'immobilisation sélective et donc la purification de protéines possédant un marqueur polyhistidine [96].
- Des membranes en téflon modifiée pourraient servir de pré-concentrateur pour piéger sélectivement des polluants présents dans les milieux aquatiques et ainsi améliorer leur détection et leur dosage après relargage en phase organique.
- Une approche similaire à celle décrite par Gladysz et coll. [97] afin de recycler des catalyseurs possédant des tags histidine est également envisageable. Par ailleurs, le complexe **3** est susceptible de posséder une activité catalytique intrinsèque comme celle observée pour des carboxylates de cuivre(II)[98].
- Le contrôle de la quantité et de l'organisation des porphyrines (et peut être des fullerènes) déposées en couches minces sur des semi-conducteurs par notre approche, est potentiellement intéressant pour la création de composants électroniques tels que des condensateurs ou des cellules solaires photovoltaïques.

[96] M. C. Smith, T. C. Furman, T. D. Ingolia, C. Pidgeon, *J. Biol. Chem.*, **1988**, 263, 7211-7215.

[97] L. V. Dinh, J. A. Gladysz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4095-4097.

[98] S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 5400-5449.

Chapitre V : Partie expérimentale

Dans ce chapitre seront précisées :

Les synthèses des complexes 1, 2 et 3. Leurs caractérisations (spectres IR, UV-Visible, RPE, analyse élémentaire et test de solubilité) sont décrit au chapitre II.

Des données techniques concernant les analyse spectroscopiques (ATR-FTIR, UV-Visible, RPE, RX, magnétisme), une technique de microscopie (microscopie confocale de fluorescence) et des dosages colorimétriques (dosage à la dithizone, dosage à la TPP) utilisées au cours de cette thèse.

I. Synthèse de complexes fluorés de cuivre(II)

I.A. Synthèse de $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2)_4(\text{acétone})_2]$, (1)

Une solution de 2 mL d'acétone anhydre contenant NEt_3 (0,153 g; 1,51 mmol) et $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2\text{H}$ (0,327 g; 0,70 mmol) est agitée pendant 30 min à température ambiante. Le solvant ainsi que l'excès de NEt_3 sont ensuite évaporés sous vide afin d'obtenir $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2\text{HNEt}_3$ sous forme d'une poudre blanche avec un excellent rendement (0,392 g ; 98 %). Ce solide est ensuite dissout dans 2 mL d'acétone anhydre auxquels sont ajoutés au goutte à goutte et sous agitation 2 mL d'une solution d'acétone sec contenant $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (0,128 g; 0,35 mmol). La solution verte ainsi obtenue est filtrée et placée à $-18\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h pour obtenir le composé **1** sous forme d'un solide cristallin (0,309g, 85%).

Des cristaux de couleur turquoise de **1** exploitables en diffraction RX sur monocristaux sont obtenus en plaçant la solution précédente à $4\text{ }^\circ\text{C}$ (au lieu de $-18\text{ }^\circ\text{C}$) pendant 3-4 jours. Lors de leur extraction de la solution d'acétone, un bain de glace a été utilisé pour maintenir le mélange réactionnel à $0\text{ }^\circ\text{C}$ et prévenir leur redissolution. Ceux-ci sont ensuite gardés sous atmosphère inerte dans un tube scellé pour éviter tout contact avec l'air ambiant.

I.B. Synthèse de $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2)_4(\text{HNEt}_3)_2]$, (2)

Une solution de 2 mL d'acétone anhydre contenant NEt_3 (0,357 g; 3,53 mmol) et $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2\text{H}$ (0,779 g; 1,68 mmol) est agitée pendant 30 min à température ambiante. Le solvant ainsi que l'excès de NEt_3 sont ensuite évaporés sous vide afin d'obtenir quantitativement $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2\text{HNEt}_3$ sous forme d'une poudre blanche. Ce solide est ensuite dissout dans 2 mL d'acétone sec auxquels sont ajoutés au goutte à goutte et sous agitation 2 mL d'une solution d'acétone sec contenant $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (0,128 g; 0,35 mmol) par $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2\text{HNEt}_3$. La solution bleue foncée ainsi obtenue est filtrée et placée à $-18\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2-3 jours pour obtenir des cristaux bleus parallélépipédiques de **2**. Un bain de glace est utilisé pour maintenir le mélange réactionnel à $0\text{ }^\circ\text{C}$ lors de leur extraction et ainsi prévenir leur redissolution. Les résidus de solvant présents sur les cristaux sont immédiatement évaporés en plaçant ces derniers sous vide primaire pendant 30 min.

I.C. Synthèse de $[\text{Cu}_2(\text{C}_{14}\text{F}_{29}\text{O}_4\text{CO}_2)_4(\text{acétone})_2]$, (3)

Une solution de 2 mL d'acétone anhydre contenant NEt_3 (0,499 g; 4,93 mmol) et $\text{C}_{14}\text{F}_{29}\text{O}_4\text{CO}_2\text{H}$ (2,045 g; 2,47 mmol) est agitée pendant 30 min à température ambiante. Le solvant ainsi que l'excès de NEt_3 sont ensuite évaporés sous vide afin d'obtenir $\text{C}_{14}\text{F}_{29}\text{O}_4\text{CO}_2\text{HNEt}_3$ sous forme d'une huile visqueuse légèrement brune (2,291 g ; 99,8 %). Cette huile est ensuite dissoute dans 2 mL d'acétone anhydre auxquels sont ajoutés au goutte à goutte et sous agitation 2 mL d'une solution d'acétone contenant $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (0,459 g; 1,27 mmol). Le complexe **3** se forme rapidement et se sépare de la solution d'acétone sous forme d'une huile turquoise. Après 2 h à $4\text{ }^\circ\text{C}$, cette huile est prélevée puis lavée deux fois avec de l'acétone anhydre à $0\text{ }^\circ\text{C}$. Elle est ensuite placée sous vide primaire ($2 \cdot 10^{-1}$ mbar) pendant 30 min afin d'évaporer l'acétone résiduelle. Le composé **3** est obtenu avec un rendement de 91 % (1,939 g).

II. Techniques d'analyses spectroscopiques

II.A. Spectres IR

Les spectres IR sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre FTIR Perkin Elmer Spectrum 100 équipé d'un système ATR Pike Miracle™ à simple réflexion. Chaque spectre est le résultat d'une moyenne de 20 enregistrements effectués entre 4000 et 650 cm^{-1} avec une résolution de 1 cm^{-1} .

II.B. Spectres UV-Visible

Les spectres d'absorption électronique sont mesurés sur un spectromètre Hitachi U3300. Les échantillons liquides sont placés dans une cuvette en quartz de 1,000 cm de trajet optique. Les lames de verre ou de quartz sont quant à elles placées directement sur le trajet optique du spectromètre.

II.C. Spectres RPE

Les spectres RPE bande X et bande Q ont été réalisés à température ambiante sur des spectromètres Bruker EMX équipés de cavités ER-4192 ST et ER-5106 QTW, respectivement, par Mathieu Duttine (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Université de Bordeaux) et par Carole Duboc (Département de Chimie Moléculaire, Université de Grenoble). Les modélisations ont été obtenues à l'aide du logiciel X-sophe commercialisé par Bruker qui réalise la diagonalisation complète de l'Hamiltonien suivant :

$$H = \beta B g S + D[S_z^2 - 1/3S(S + 1)] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

Le premier terme de cette équation représente l'interaction de Zeeman alors que les deux derniers représentent l'interaction de « zero field splitting » (zfs) de second-ordre

(bilinéaire) où D et E définissent la partie axiale et rhombique respectivement. La partie zfs n'est valable que pour $S > 1/2$.

II.D. Analyse RX

Les analyses RX sur monocristaux sont effectuées sur un diffractomètre « Oxford Diffraction XCALIBUR2 » par Hassan Allouchi (Laboratoire de Chimie Physique, Université de Tours). Les données recueillies concernant l'absorption ont été corrigées par la méthode empirique implémentée dans SCALE3 ABSPACK basée sur de multiples balayages utilisant les harmoniques sphériques. Les structures ont été résolues directement et affinées par la méthode « Full-matrix least-squares on F^2 » à l'aide du programme SHELX-97. Les atomes d'hydrogène sont placés dans des positions calculées et affinées à l'aide de géométries idéalisées (« riding model »). Des paramètres de déplacements isotropiques fixes leur sont assignés. Les autres atomes sont affinés de manière anisotropique (sauf indications contraires).

II.E. Magnétisme

Les susceptibilités magnétiques χ sont mesurées sur un magnétomètre MPMS-5S Quantum Design SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) pour des températures comprises entre 300 et 2 K sous un champ magnétique de 0,5 T par Corine Mathonière. Les contributions diamagnétiques sont corrigées à l'aide de la constante de Pascale [99]. Afin d'évaluer les interactions d'échanges dans les dimères, les données magnétiques sont modélisées à l'aide de l'Hamiltonien d'Heisenberg défini pour les spins isotropiques :

Où J représente les interactions de spin pour chaque

$$H = -2J\{S_{Cu,1} \cdot S_{Cu,2}\}$$

[99] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**.

[100] J. H. van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibility*, Oxford University Press, **1932**.

vecteurs de Kambe [101] permet la détermination de l'expression analytique à champ faible de la susceptibilité magnétique [102] en prenant en compte la présence d'impuretés paramagnétiques résiduelles :

$$\chi T = 2(1 - \rho) \frac{2N\mu_B^2 g_{Cu}^2}{k_B} \frac{1}{3 + e^{-2J/k_B T}} + \rho \frac{N\mu_B^2 g_{Cu}^2}{2k_B}$$

III. Microscopies

III.A. Microscopie confocale de fluorescence

Les images en microscopie confocale de durée de vie de fluorescence (FLIM) sont enregistrées sur un microscope Picoquant Microtime 200 couplé au système de comptage de photons uniques corrélés dans le temps PicoHarp300. Les échantillons sont excités à $\sim 1 \text{ kW.cm}^{-2}$ à l'aide d'une chaîne laser Ti - Sa comportant un Mira900 et un Pulse-picker de chez Coherent ainsi qu'un générateur de seconde harmonique. Ce montage permet des impulsions de 4-6 ps à 428 nm avec un taux de répétitions de 4,75 MHz. La lumière excitatrice est réfléchiée sur une lame séparatrice 50/50 spectralement plate avant d'être focalisée sur l'échantillon par un objectif Olympus à immersion d'huile 100x NA1,40. La lumière émise est collectée à travers le même objectif et transmise par la lame séparatrice. Afin d'éliminer la diffusion et la réflexion de l'excitation laser cette lumière est traitée à l'aide d'un filtre interférentiel 500 nm « passe-haut » avant d'être focalisée sur un « pinhole ». Le signal est ensuite détecté soit par un spectromètre à CCD (Andor) soit par une photodiode à avalanche (MPD) pour le comptage de photons uniques corrélés dans le temps. Les manipulations sont réalisées à température ambiante (23 °C). Les durées de vie de fluorescence moyennes sur chaque

[101] K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1950**, 5, 48-51.

[102] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, **1982**, 29, 203-283.

pixel sont obtenues grâce au logiciel Picoquant Symphotime. La résolution spatiale de ce montage est évaluée à ~ 200 nm.



Figure 79 : Photographie du microscope confocale de fluorescence.

IV. Dosages colorimétriques du cuivre(II)

IV.A. dosage à la dithizone

IV.A.1. Sur le verre

La méthode de dosage du cuivre à la dithizone décrite dans la littérature [103] a été adaptée au dosage des ions cuivre(II) présents sur le verre modifié. Quatre lames de verre modifiées sont plongées dans un mélange biphasique de 5 mL d'eau milliQ à pH 2-3 (ajusté à l'aide d'acide acétique) et de 5 mL d'une solution de dithizone (7.10^{-7} M). L'acidité de ce mélange favorise la protonation des carboxylates et ainsi facilite le relargage quantitatif des ions cuivre présents sur les lames de verre modifiées. Le système est ensuite agité vigoureusement pendant 5 min. Après 10 min de décantation, les deux phases sont séparées et le spectre d'absorption de la phase organique est mesuré entre 300 et 800 nm. La formation de dithizonate de cuivre(II) provoque le changement de couleur de la solution qui passe du vert au rose (Figure 80).

[103] G. Charlot, *Dosage colorimétrique des éléments minéraux*, Masson et coll., 2^{ème} Ed., 1961.

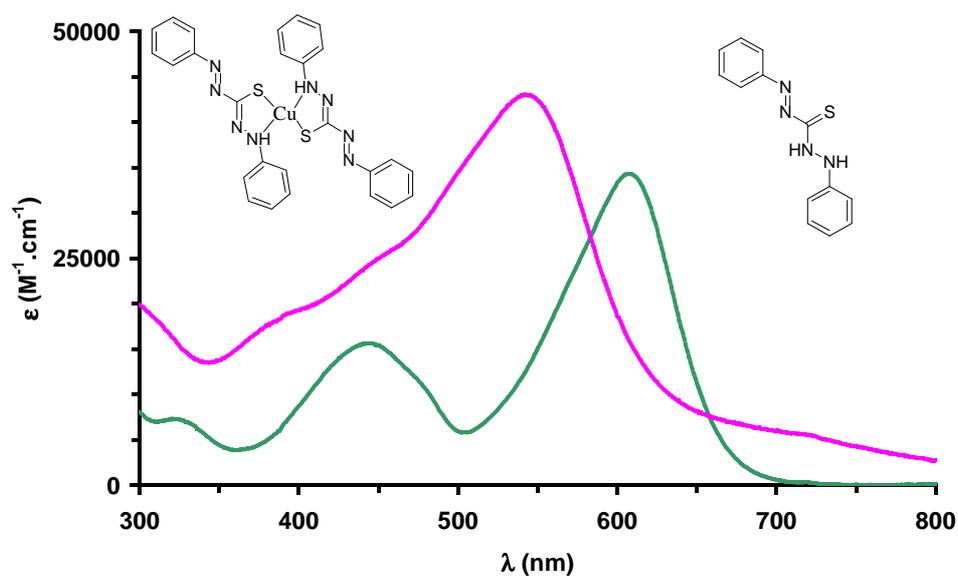


Figure 80 : Spectres d'absorption de la dithizone (vert) et du dithizonate de cuivre (rose).

La quantité des ions cuivre(II) présents sur les lames modifiées est calculé à l'aide de l'équation suivante en utilisant les coefficients d'extinction molaires à 620 nm de la dithizone ($31100 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et du dithizonate de cuivre ($12400 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) :

$$\text{Pour tous } \lambda \text{ tels que } \varepsilon_{Dz_2Cu}^\lambda \neq 2\varepsilon_{Dz_2}^\lambda \text{ alors } n_{Cu} = \frac{AV/l - n_{Dz}^0 \varepsilon_{Dz}^\lambda}{\varepsilon_{Dz_2Cu}^\lambda - 2\varepsilon_{Dz}^\lambda}$$

où n_{Cu} , A , V , l , n_{Dz}^0 , ε_{Dz}^λ , $\varepsilon_{Dz_2Cu}^\lambda$ représentent respectivement le nombre de mole d'ions cuivre(II) présents dans la solution, l'absorbance de la solution, son volume, la largeur de la cuve d'analyses, le nombre initial de moles de dithizone, le coefficient d'extinction molaire de la dithizone et du dithizonate de cuivre à la longueur d'onde λ . Ces coefficients d'extinction molaires relativement élevés, ainsi que les modifications radicales du spectre de la dithizone en présence des ions cuivre(II) permettent une mesure relativement fine de la quantité de cuivre relargué. L'erreur relative de cette mesure est estimée à $\sim 30\%$ ce qui est acceptable compte tenu du peu d'ions cuivre(II) présents sur les lames modifiées. Pour cela une goutte ($15 \mu\text{L}$) d'une solution de **3** dans le TFT (1.10^{-4} M) est déposée sur une lames de verre à l'aide d'une micro-seringue. Après séchage de la goutte, la quantité connue de cuivre(II) est dosée.

IV.A.2. Sur le téflon

Pour mesurer la quantité d'ions cuivre(II) présents sur le ruban de téflon modifié par **3** 25 mg de ce ruban sont plongés dans un système biphasique constitué de 50 mL d'eau milliQ à pH 2-3 (ajusté à l'aide d'acide acétique) et de 50 mL d'une solution de dithizone (0,1 mM) dans le DCM. Le système est ensuite vigoureusement agité pendant 5 min. Après 10 min de décantation, les deux phases sont séparées et le spectre d'absorption de la phase organique est enregistré. Le calcul du nombre de moles de cuivre présents en solution est ensuite déterminé comme pour le verre (voir paragraphe IV.A.1.).

IV.B. Dosage à la TPP

Une méthode de dosage à l'aide de la *méso*-tétraphénylporphyrine (TPP) pour quantifier les ions cuivre(II) présents sur les rubans de téflon modifiés par **3** a été développée. En présence d'ions cuivre(II) la TPP se métallise (CuTPP) et de violet devient rouge (Figure 81).

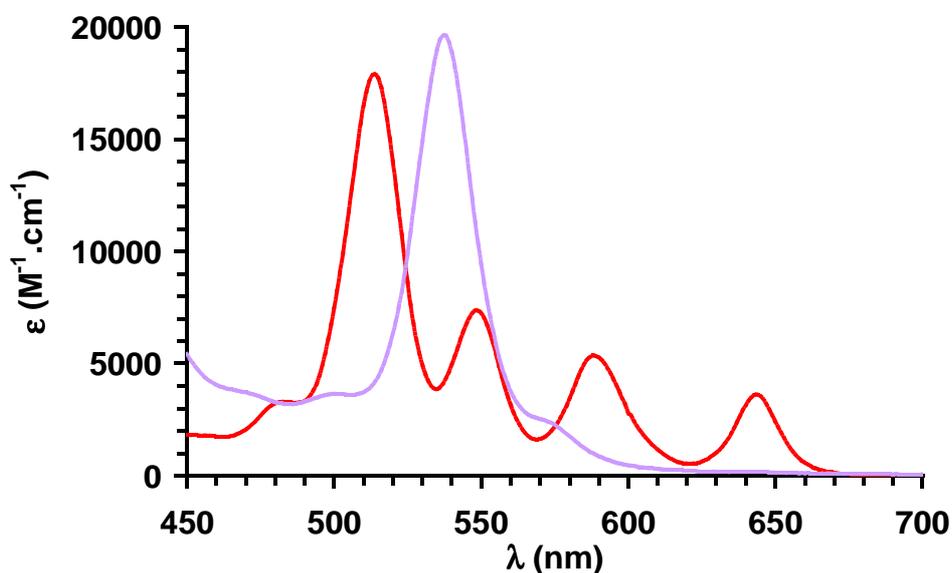


Figure 81 : Spectres d'absorption de la TPP (rouge) et de la CuTPP (violet).

25 mg de téflon modifié sont immergés dans 20 mL d'une solution 0,1 mM de TPP contenant 20 équ. de collidine par porphyrine. Après 17 h de chauffage à reflux sous flux

d'argon, le spectre d'absorption électronique de la solution est mesuré entre 300 et 800 nm. La quantité d'ions cuivre(II) est ensuite calculée à l'aide des coefficients d'extinction molaire de TPP et de CuTPP à 358 nm (4350 et $19610 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ respectivement). La quantité des ions cuivre(II) présents sur le ruban de téflon modifié est calculée à l'aide de l'équation suivante en utilisant les coefficients d'extinction molaires à 358 nm de la TPP ($4350 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) et de la CuTPP ($19610 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) :

$$\text{Pour tous } \lambda \text{ tels que } \varepsilon_{\text{CuTPP}}^{\lambda} \neq \varepsilon_{\text{TPP}}^{\lambda} \text{ alors } n_{\text{Cu}} = \frac{AV/l - n_{\text{TPP}}^0 \varepsilon_{\text{TPP}}^{\lambda}}{\varepsilon_{\text{CuTPP}}^{\lambda} - \varepsilon_{\text{TPP}}^{\lambda}}$$

où n_{Cu} , A , V , l , n_{TPP}^0 , $\varepsilon_{\text{TPP}}^{\lambda}$, $\varepsilon_{\text{CuTPP}}^{\lambda}$ représentent respectivement le nombre de mole d'ions cuivre(II) présents dans la solution, l'absorbance de la solution, son volume, la largeur de la cuve d'analyses, le nombre initial de moles de TPP, le coefficient d'extinction molaire de la TPP et de la CuTPP à la longueur d'onde λ .

Publications

- « *Self-adaptive hydrophilic and coordinating Teflon surfaces through a straightforward physisorption process* »
A. Motreff, C. Belin, R. Correa da Costa, M. El Bakkari, J. -M. Vincent, *Chem. Comm.*, **2010**, 46, 6261-6263.
- « *Chemisorption of fluororous copper(II)-carboxylate complexes on SiO₂ surfaces: versatile binding layers applied to the preparation of porphyrin monolayers* »
A. Motreff, G. Raffy, A. Del Guerzo, C. Belin, M. Dussauze, V. Rodriguez, J. -M. Vincent, *Chem. Comm.*, **2010**, 46, 2617-2619.
- « *Dramatic Solid-State Humidity-Induced Modification of the Magnetic Coupling in a Dimeric Fluororous Copper(II)-Carboxylate Complex* »
A. Motreff, R. Correa da Costa, H. Allouchi, M. Duttine, C. Mathonire, C. Duboc, J. -M. Vincent, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 5623-5625.