

Université Aix-Marseille

Ecole Doctorale Physique et Sciences de la Matière

THESE

pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université Aix-Marseille

Mention : Matière condensée et Nanosciences

par

Thomas FAURY

**Influence de la fonctionnalisation d'acides boroniques
pour la croissance de réseaux 2D sur surface**

présentée et soutenue publiquement le 21 octobre 2013 devant le jury constitué de

Jean-Yves VEUILLEN	(rapporteur)
Elisabet DUNACH-CLINET	(rapporteuse)
Vincent REPAIN	(examinateur)
Arnaud BRIOUDE	(président du jury)
Mathieu ABEL	(directeur de thèse)
Didier GIGMES	(examinateur)
Sylvain CLAIR	(examinateur)
Frédéric DUMUR	(examinateur)

A ma famille, Albina, Jean-Jacques, M&M, Orion...

Avant Propos

Je souhaite dans un premier temps remercier Elisabet DUNACH-CLINET du Laboratoire de Chimie des Molécules Bioactives et des Arômes (LCMBA) et Jean-Yves VEUILLEN de l'institut Néel d'avoir accepté de rapporter ces travaux ainsi que Vincent REPAIN du Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (LMPQ) et Arnaud BRIOUDE du Laboratoire Multimatériaux et Interfaces (LMI) pour leur participation au jury.

Durant ces trois années, j'ai été accueilli à l'Institut Matériaux, Microélectronique et Nanosciences de Provence (IM2NP) dans l'équipe nanostructuration (NANO) et dans l'équipe chimie radicalaire organique et polymère de spécialité (CROPS) de l'Institut de Chimie Radicalaire (ICR). Je souhaite remercier Louis PORTE, Jean-Marc THEMLIN, Mathieu ABEL et Didier GIGMES de m'avoir accepté au sein de leur équipe respective et de la confiance qu'ils m'ont accordé pour la réalisation de ce projet.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Mathieu ABEL pour la qualité de ton encadrement à tout point de vue, l'attention portée au suivi de mes travaux ainsi que ta disponibilité et ton soutien tout comme à Sylvain CLAIR et Didier GIGMES pour votre participation active à ce projet et vos conseils. Ma profonde gratitude également à Mathieu KOUDIA et Frédéric DUMUR, qui m'ont formé et encadré, pour votre patience et votre enthousiasme, toujours disponible vous avez été d'un grand soutien. Un très grand merci à vous cinq pour votre investissement dans ces travaux mais aussi votre sympathie, votre enthousiasme et bonne humeur au quotidien. Je suis particulièrement reconnaissant de tout ce que vous avez fait pour moi. Ces trois années en votre compagnie m'auront appris beaucoup scientifiquement et personnellement.

Une pensée également à tous les membres permanents et non-permanents des équipes NANO et CROPS que j'ai pu rencontrer au cours de ces années.

Enfin un grand merci à David GLE, Marion TARBE, Elodie CHAUVET et Guillaume MOREIRA sans qui la pression n'aurait jamais pu redescendre aussi bas.

Bonne lecture !

Table des matières

Introduction générale	6
Chapitre 1 - Etat de l'art.....	9
1.1. <i>La technique Bottom-Up pour l'électronique moléculaire.....</i>	10
1.2. <i>L'auto-assemblage supramoléculaire.....</i>	12
1.3. <i>Passage aux réseaux covalents, des COF 3D aux réseaux 2D.....</i>	16
1.4. <i>Réseau 2D covalent nanoporeux à partir de BDBA (acide 1,4-benzènediboronique).....</i>	21
1.5. <i>Réaction des acides boroniques et influence des substituants sur la réactivité.....</i>	26
1.6. <i>Problématique de la thèse.....</i>	29
Chapitre 2 - Appareillages expérimentaux et analytiques	30
2.1. <i>Préparation des réseaux 2D sur surface</i>	31
2.1.1. <i>Dispositif expérimental UHV.....</i>	31
2.1.2. <i>Mode opératoire.....</i>	32
2.2. <i>Techniques de caractérisation</i>	33
2.2.1. <i>Analyses thermiques.....</i>	33
2.2.1.1. <i>L'analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	33
2.2.1.2. <i>Calorimétrie différentielle à balayage</i>	34
2.2.1.3. <i>Comparaison des résultats</i>	36
2.2.2. <i>Le microscope à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscope).....</i>	36
2.2.2.1. <i>Principe et Fonctionnement du STM.....</i>	36
2.2.2.2. <i>L'effet tunnel et le courant tunnel dans le STM.....</i>	38
2.2.2.3. <i>Observations STM de molécules organiques sur surface.....</i>	40
2.2.3. <i>Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....</i>	41
Chapitre 3 - Etude des acides diboroniques BDBA fonctionnalisés.....	43
3.1. <i>Synthèse des molécules fonctionnalisées</i>	44
3.1.1. <i>Stratégies de synthèse</i>	44
3.1.2. <i>Réactions mises en œuvre</i>	45
3.2. <i>Etude de l'influence de la fonctionnalisation sur les propriétés de la molécule</i>	50
3.2.1. <i>Comportement thermique de BDBA.....</i>	50
3.2.2. <i>Analyses des molécules fonctionnalisées</i>	51
3.2.3. <i>Estimation de l'influence de la fonctionnalisation par comparaison des données</i>	54
3.3. <i>Elaboration des réseaux 2D à partir des molécules de BDBA fonctionnalisées</i>	57
3.3.1. <i>Diméthoxy-BDBA</i>	57
3.3.2. <i>Nitro-BDBA.....</i>	57

3.3.3. Méthyle-BDBA.....	61
3.3.4. Dihydroxy-BDBA.....	63
3.4. Conclusion.....	66
Chapitre 4 - Etude de l'acide bromo-boronique BBBA et de sa fonctionnalisation	67
4.1. Etude de la molécule de BBBA (acide 1-bromobenzène-4-boronique).....	69
4.1.1. Mécanisme réactionnel de la formation du réseau.....	69
4.1.2. Comportement thermique.....	70
4.1.3. Formation du réseau 2D de BBBA sous UHV	71
4.1.4. Optimisation de la qualité du réseau.....	74
4.1.5. Morphologie du réseau.....	76
4.2. Influence de la fonctionnalisation de BBBA sur la polymérisation	78
4.2.1. Présentation des molécules étudiées	78
4.2.2. Analyse du comportement thermique par ATG et DSC	79
4.2.2.1. Nitro-BBBA et méthoxy-BBBA	79
4.2.2.2. Méthyle-BBBA et diméthyle-BBBA	80
4.2.2.3. BPBA (acide 6-bromo-3-pyridineboronique).....	81
4.2.3. Comparaison des résultats.....	82
4.3. Formation des réseaux à partir des monomères BBBA fonctionnalisés	84
4.3.1. Nitro-BBBA et méthoxy-BBBA.....	84
4.3.2. Diméthyle-BBBA.....	85
4.3.3. BPBA (acide 6-bromo-3-pyridineboronique)	88
4.4. Conclusion.....	92
Chapitre 5 - Comparatif des précurseurs fonctionnalisés – réactivité - croissance 2D des réseaux polymères.....	94
5.1. Influence de la fonctionnalisation sur les propriétés de la molécule	95
5.1.1. Modification de la réactivité.....	95
5.1.2. Evaporation des molécules.....	98
5.2. Réaction sur surface	100
5.2.1. Influences des substituant sur la réactivité sur surface.....	101
5.3. Croissance du réseau – Comparaison des réseaux BDBA et BBBA.....	104
5.4. Des réseaux comme masques.....	108
Conclusion générale.....	110
Références.....	113
Annexes.....	120

Introduction générale

Un des enjeux de la microélectronique depuis l'invention du circuit intégré en 1958 a été de réduire la taille des composants embarqués. Depuis des années, la miniaturisation a été possible grâce aux avancées réalisées dans le domaine de la lithographie des matériaux massifs, silicium et arséniure de gallium (approche top-down). Chaque amélioration technologique ayant permis une réduction de la taille, a également engendré des exigences techniques et des coûts de production plus élevés. Actuellement, la réduction de la taille en dessous de 10nm nécessite le développement de nouvelles approches.^{29,30} Une des solutions envisagée est l'électronique moléculaire,^{31,32} dans une approche bottom-up : au lieu de graver des matériaux, l'idée est d'utiliser l'assemblage de molécules organiques pour construire des dispositifs atome par atome. Le composant électronique est alors associé à une molécule ce qui permet d'envisager une taille de miniaturisation ultime à l'échelle de quelques nanomètres, c'est la nanostructuration.^{33,34} L'avènement de la microscopie en champs proche, qui permet l'observation directe de la structuration atomique de la surface d'un échantillon, a été primordial dans le développement de cette thématique.

Avant de pouvoir construire des dispositifs électroniques complexes à partir de molécules organiques la première étape consiste à réussir à assembler ces différentes briques sur une surface. L'assemblage contrôlé des molécules nécessite le développement de nouvelles stratégies pour permettre la nanostructuration. Dans un premier temps, les concepts de la chimie supramoléculaire, initiés par Jean-Marie Lehn, ont largement été utilisés pour produire des architectures avec un ordre structural élevé grâce à l'utilisation d'interactions non-covalentes.^{35,36} De cette façon, des monocouches organiques bidimensionnelles ont pu être réalisées avec succès sur des surfaces permettant ainsi la création de nanostructures intégrées fonctionnelles et structurées.^{5,37} Néanmoins les réseaux obtenus avec ce type d'interactions n'ont souvent pas la robustesse nécessaire pour pouvoir être utilisés dans des dispositifs technologiques pratiques. Ces lacunes ont motivé l'orientation des recherches vers la formation de liaisons covalentes entre les briques moléculaires conduisant à une meilleure stabilité du réseau. La formation de liaisons covalentes est réalisée par des réactions chimiques et plus précisément dans le cas d'un réseau par des réactions de polymérisation. Ces réactions ont permis la formation de réseaux 3D nanostructurés, les COF (Covalent Organic Framework).¹² Une grande variété de structures a pu être obtenue avec des

propriétés physicochimiques bien spécifiques (stabilité thermique, photoluminescence, conductivité électrique, etc.) en choisissant la bonne molécule cible à polymériser. Cependant la transposition de ces réactions de polymérisation connues en solution à une chimie de surface dans le but d'élaborer des réseaux covalents 2D par des techniques de croissance inorganique met en jeu des phénomènes totalement nouveaux.

Le travail présenté dans ce mémoire se situe dans l'étude fondamentale de la réaction de polymérisation des acides boroniques sur des substrats métalliques et plus spécifiquement de l'impact que peut avoir la modification des propriétés de la molécule sur la formation du réseau. Dans ce but seront étudiées les formations de monocouches polymères basées sur la génération de cycles boroxine à partir d'acides boroniques fonctionnalisés. Des travaux précédents menés au laboratoire sur le 1,4-benzenedibornic acid (BDDBA) ont permis d'obtenir des réseaux ayant une architecture 2D en forme de nid d'abeille sur une variété de substrats métalliques.^{13,7,38} L'originalité des acides boroniques utilisés dans ce mémoire réside dans le fait que des substituants et/ou hétéroatomes sont présents à l'intérieur ou à la périphérie du cycle aromatique du cœur de la molécule BDDBA. L'objectif de la présence de ces groupes fonctionnels est tout d'abord de modifier la réactivité de la molécule et ainsi d'observer l'impact que cela aura sur la réaction de surface et la formation du réseau. Dans un second temps cela apportera de nouvelles propriétés au réseau et plus spécialement à l'intérieur des pores (immobilisation d'atomes métalliques/magnétiques, capteurs de gaz, stockage d'hydrogène, fonctions biocompatible, etc.). En parallèle à l'utilisation de précurseurs fonctionnalisés, une seconde stratégie a par la suite été utilisée afin de ralentir la cinétique de la réaction à partir d'une réaction en deux étapes. Cette possibilité est rendue possible par l'intermédiaire des acides bromobenzèneboronique (BBBA). Avec cette famille de molécules, où un brome remplace un acide boronique, la formation du réseau met en jeu deux réactions initiées indépendamment l'une de l'autre, la formation des boroxines et le couplage d'Ullmann.

L'étude proposée au cours de ce manuscrit provient d'une collaboration entre l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP) et l'Institut de Chimie Radicalaire (ICR) dans le cadre d'une ANR (ANR JCJC COVANET) qui permet de développer des projets interdisciplinaires, dans ce cas à l'interface entre la chimie et la physique des matériaux. Cette étude consiste d'une part en la synthèse des différents monomères et d'autre part en leur utilisation comme brique moléculaire dans l'élaboration de réseaux 2D covalents nanoporeux. Elle englobe donc à la fois des notions de chimie en lien avec la synthèse organique et les effets électroniques des substituants et des notions de physique par rapport à la croissance des réseaux et leur caractérisation. Ces deux aspects se retrouvent et se recoupent tout au long de ce mémoire. Plus particulièrement, le manuscrit est divisé en cinq chapitres dont le contenu est précisé ci après.

Le premier chapitre consiste en une présentation bibliographique de différents travaux réalisés en électronique moléculaire, de la genèse de l'utilisation des molécules organiques jusqu'à l'élaboration des réseaux 2D covalents nanoporeux sur des surfaces. Une brève introduction à la croissance de systèmes à l'échelle atomique sur des surfaces est tout d'abord réalisée. Ensuite les réseaux formés à partir d'interactions non covalentes sont présentés avant de se focaliser spécifiquement sur les réseaux covalents notamment du point de vue de la chimie utilisée et des phénomènes mis en jeu dans la croissance 2D. Une attention plus particulière est portée sur les travaux à partir de la molécule de BDBA à l'origine de cette étude et sur sa fonctionnalisation. Enfin le mécanisme détaillé de la formation des boroxines est présenté ainsi que l'influence des substituants en milieu liquide sur cette réaction.

Le second chapitre présente les dispositifs expérimentaux et les techniques d'analyses utilisées au cours de ces travaux. La réalisation des réseaux 2D covalents est faite dans un bâti ultravide (UHV) dont les spécificités et les équipements de caractérisation associés sont décrits. Le mode opératoire spécifique de la fabrication des réseaux sous UHV est détaillé. Deux techniques de caractérisation permettant d'étudier le comportement thermique des molécules sont présentées.

Le troisième chapitre se focalise sur la fonctionnalisation de la molécule de BDBA avec dans un premier temps la présentation des travaux en chimie organique réalisées sur la synthèse des monomères fonctionnalisés. A l'issue de cette première étape, l'influence des groupes fonctionnels sur les propriétés physicochimiques des monomères synthétisés a été évaluée. En particulier, les analyses se sont portées sur la stabilité en température et la réactivité des molécules. Les molécules ayant présenté un comportement favorable à leur évaporation ont été testées dans le bâti UHV afin d'observer l'influence des substituants sur la réaction et sur la morphologie des polymères formés.

Le quatrième chapitre regroupe les travaux effectués sur la réaction en deux étapes à partir de la molécule de BBBA. La première partie du chapitre se concentre sur l'utilisation de cette nouvelle stratégie, des conditions de croissance du réseau BBBA et de son potentiel dans l'élaboration de réseau. La seconde partie du chapitre étudie la fonctionnalisation de ce nouveau type de molécule et plus particulièrement l'influence des substituants sur les propriétés des monomères et leur impact sur la chimie de surface et la croissance des réseaux.

Le dernier chapitre compare les réseaux formés par polymérisation à partir des stratégies directe (BDBA) et séquentielle (BBBA) afin de tirer le bilan de l'influence des groupements fonctionnels sur les propriétés des molécules, la réaction et la morphologie des réseaux. En perspective, une utilisation de ces réseaux sera brièvement présentée dans une application comme masque pour l'implantation de métaux.

Chapitre 1

Etat de l'art

La découverte dans les années 1970, des propriétés conductrices des molécules organiques et des polymères conducteurs ont conduit à leur utilisation en électronique.^{39,40} En quelques dizaines d'années, les progrès scientifiques et techniques ont permis de réaliser des applications remarquables à partir des molécules organiques en couches minces comme les écrans OLED (Organic Light-Emitting Diode) ou les cellules à pigments photosensibles (Grätzel cell). Afin de pouvoir créer des dispositifs électroniques totalement organiques et d'améliorer les performances de ces systèmes, le contrôle de l'organisation des molécules entre elles est primordiale. L'avènement des techniques de microscopie en champ proche et notamment de la microscopie à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscope) a permis d'imager et de manipuler individuellement des atomes et des molécules.⁴¹ En s'inspirant des matériaux nanostructurés aux propriétés fonctionnelles exceptionnelles tels que les nanotubes de carbones et les boîtes quantiques⁴², de nombreuses équipes se sont attelées à la fabrication d'architectures organisées à l'échelle de l'atome, en se servant de molécules organiques.⁴³ L'utilisation de ces composés en électronique moléculaire ouvre l'opportunité de concevoir sur mesure, en choisissant la molécule adaptée, des systèmes exploitant les propriétés uniques de l'échelle nanométrique. L'avancée technologique que serait l'emploi de ces nouveaux matériaux organiques dans la fabrication de dispositifs électroniques est très attendue dans les domaines de la microélectronique et du stockage de l'information car ces dispositifs promettent d'être flexibles mais surtout moins chers, comparés à ceux actuellement basés sur le silicium, pour des performances accrues et une taille réduite.⁴⁴ Cependant l'électronique moléculaire reste un challenge qui nécessite l'étude fondamentale des interactions à l'échelle nanométrique afin de pouvoir contrôler la croissance de blocs moléculaires sur une surface. Ce chapitre bibliographique présente les travaux réalisés dans ce but.

1.1. La technique Bottom-Up pour l'électronique moléculaire

Les deux approches utilisées pour créer des motifs et des dispositifs sur des substrats à l'échelle nanométrique de manière contrôlée sont les approches descendante dite « top-down » et ascendante dite « bottom-up » (Figure 1-1). La méthode top-down consiste à extraire de la matière d'un composant, comme pour réaliser une sculpture, alors que la méthode bottom-up construit le dispositif par l'assemblage de petites pièces. Les techniques top-down sont typiquement celles utilisées actuellement par les industriels de la microélectronique. Elles permettent d'imposer une structure ou un motif sur un substrat par des méthodes principalement basées sur la lithographie. A cause des effets de diffraction (équation de Rayleigh)⁴⁵ la résolution de la lithographie optique est limitée à une dizaine de nanomètres. Cependant l'utilisation de lentilles, dans le procédé de lithographie dit à immersion, a grandement amélioré la technique et permis d'atteindre en 2011 le nœud technologique des 22nm.⁴⁶ La diminution de la taille par les méthodes top-down nécessite maintenant le développement de techniques de lithographie à partir de sources non optique. Ces nouvelles stratégies basées sur l'utilisation de rayons X, de faisceaux d'électrons ou de l'extrême ultraviolet nécessitent le développement de technologies dont les coûts seront très certainement élevés.⁴⁵

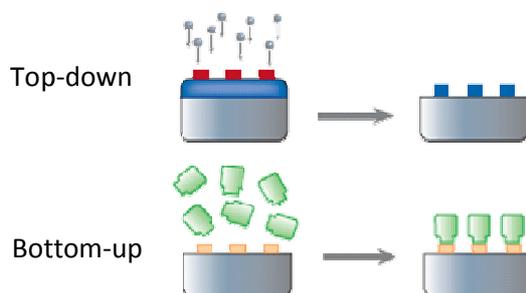


Figure 1-1 – Les deux approches pour structurer la matière à l'échelle nanométrique. La fabrication top-down regroupe des techniques telles que la lithographie, et les techniques bottom-up mettent en jeu l'auto-assemblage de molécules.⁵

Une alternative est l'utilisation de la méthode bottom-up dans laquelle l'assemblage de molécules, guidé par des processus inhérents aux composés, va permettre de former des nanostructures. Cette approche fournit un contrepoint aux techniques descendantes et permet de construire des architectures d'une finesse de l'ordre de quelques nanomètres, c'est-à-dire d'un faible nombre d'atomes ou de molécules, non atteignable par la lithographie. L'autre avantage est que sa mise en œuvre est plus simple étant donné qu'elle nécessite seulement de déposer les molécules sur une surface ce qui engendrerait des coûts de fabrication relativement peu élevés.

Les stratégies bottom-up pour la fabrication de nanostructures sur des surfaces sont basées sur des phénomènes de croissance hors équilibre.⁴⁷ Les molécules sont déposées sur un substrat et la

formation de domaines moléculaires organisés va se réaliser sous l'effet de différents processus gouvernés par la compétition entre les effets cinétiques et thermodynamiques (Figure 1-2).

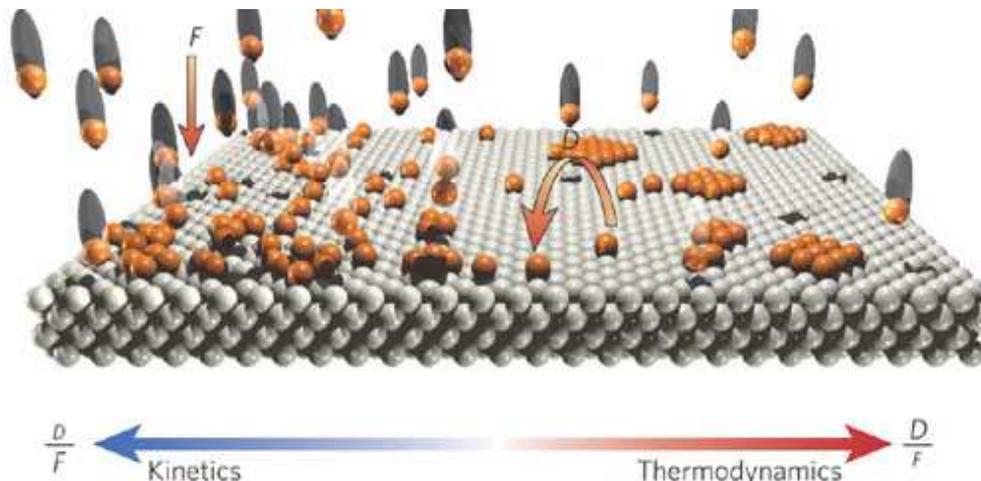


Figure 1-2 – Représentation de la croissance de domaines moléculaires sur une surface monocristalline à l'échelle atomique dans le cas d'un dépôt des molécules par évaporation. La croissance est gouvernée par l'équilibre entre la diffusion (D) et le flux (F). Si la diffusion est élevée et le flux faible, la formation de structures thermodynamiquement stables est favorisée c'est le cas dans la formation de monocouches supramoléculaires. A l'inverse avec un flux élevé et une diffusion faible la formation des structures est gouvernée par les effets cinétiques et peut conduire à la formation de dendrites. Un équilibre entre ces deux effets peut entrainer la formation de boîtes quantiques.⁵

La première étape de la croissance de structures à partir de molécules organiques adsorbées est la migration des espèces sur une terrasse du substrat. La diffusion (D) des espèces correspond à un processus de saut aléatoire où la molécule peut passer d'un site à l'autre du substrat jusqu'à son incorporation ou sa désorption. La diffusion est thermiquement activée et la molécule doit posséder une énergie suffisante pour passer la barrière afin de se déplacer d'un site à l'autre du substrat. A flux (F) de dépôt constant, le rapport D/F détermine la distance moyenne qu'une particule adsorbée aura à traverser avant de soit trouver un domaine moléculaire et de s'y joindre, soit de rencontrer une consœur et de démarrer la nucléation d'un nouveau domaine moléculaire. Le taux de nucléation augmente avec le flux et diminue avec la diffusion et peut également être plus important sur certains sites actifs du substrat, par exemple les bords de marche. Si le flux est faible et la diffusion est élevée (D/F grand), la croissance se produit dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique c'est-à-dire que les molécules auront le temps d'explorer la surface et d'atteindre leur configuration la plus stable. A l'inverse avec un rapport D/F faible, le mécanisme de croissance sera principalement gouverné par la cinétique et conduira à l'augmentation de la formation de structure métastable. En jouant sur le flux et la température du substrat, il est alors possible de trouver un équilibre entre les effets thermodynamiques et cinétiques dans la croissance du film moléculaire pour favoriser la formation de domaines moléculaires 2D étendus.

L'objectif est donc de réussir à former une monocouche de molécules organiques aux propriétés spécifiques, qui pourront former un motif régulier, répétable et suffisamment robuste sur une surface. Le système formé pourra ensuite servir de base à la croissance de structure 3D⁴² ou comme masque dans une combinaison avec une approche top-down,⁴⁸ dans le but ultime d'être intégré à des dispositifs électroniques. La première approche qui a été pensée par la communauté scientifique, s'est portée sur la formation de réseaux supramoléculaires 2D sur des substrats métalliques impliquant des interactions non covalentes entre les molécules.

1.2. L'auto-assemblage supramoléculaire

La chimie supramoléculaire concerne la manière dont les molécules interagissent les unes avec les autres de façon à former des structures ordonnées par le biais d'interactions non covalentes (liaisons hydrogène, van der Waals, dipôle-dipôle, coordination métal-ligand).³⁶ C'est en s'inspirant des assemblages moléculaires observés dans la nature tel que l'ADN (double hélice stabilisée par liaisons hydrogène), qu'est né l'intérêt de la chimie supramoléculaire pour la formation de système 3D.⁴⁹ L'application de ces principes sur une surface ont fourni une première solution pour l'assemblage des molécules avec une stratégie bottom-up et ont conduit à la construction d'architectures nanostructurées en 2D sur des surfaces.^{50,37} Les molécules, déposées sur un substrat, s'auto-assemblent pour former une structure monocouche cristalline par le biais de liaisons intermoléculaires entre des groupes fonctionnels spécifiques. Ainsi elles réalisent un pavage nanoscopique étendu sur la surface.⁴¹

En parallèle aux interactions entre molécules, l'effet du substrat doit également être pris en compte car il influence la mobilité des molécules et leur assemblage en fonction de sa réactivité, sa symétrie et ses propriétés électroniques. De nombreux substrats sont utilisés, principalement des substrats métalliques monocristallins (Au, Cu, Ag, Rh...) mais aussi le graphène (HOPG : Highly Ordered Pyrolytic Graphite), le silicium et récemment des isolants de type cristal ionique.⁵¹ En général dans le cas des métaux de transition la réactivité diminue avec le taux de remplissage de la bande d. L'augmentation de la réactivité du substrat entraîne une adsorption des particules plus importante, qui favorise la nucléation et affecte le mouvement et la conformation des molécules. De plus le substrat va pouvoir être utilisé comme guide pour la formation des réseaux supramoléculaires et va dans certains cas imposer son motif aux molécules. Des travaux ont montré cet effet notamment sur la formation de chaînes 1D (Figure 1-3) dirigées par l'orientation des atomes du substrat avec l'adsorption du *N,N'*-diphenyl oxalic amide sur une surface Au(111).¹⁸

Le dépôt des molécules est généralement réalisé dans l'ultravide (UHV : Ultra High Vacuum) par évaporation ou par pulvérisation d'une solution. L'avantage est que de cette façon il est possible de travailler sur des substrats totalement propres, sans adsorbat pouvant venir de l'air et de mieux contrôler la croissance des domaines moléculaires. Les dépôts liquides dans des conditions normales sont également utilisés notamment dans le cas de travaux sur des grosses molécules conduisant à la formation de SAM (Self Assembled Monolayer) ou de molécules se dégradant en température.^{52,53}

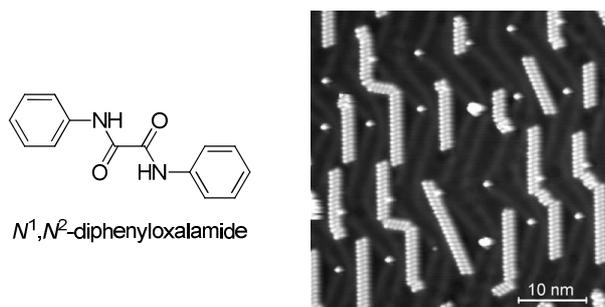


Figure 1-3 – Image STM des chaînes 1D formées sur Au(111) par le *N,N'*-diphenyl oxalic amide. Ces travaux montrent que les molécules (claires) suivent la reconstruction en chevrons de la surface Au(111)-(22x√3).¹⁸

Les interactions principalement mises en jeu dans l'auto-assemblage supramoléculaire sont d'une part les interactions de Van des Waals (non-directionnelles) et d'autres par les liaisons hydrogène et la coordination métal-ligand. Ces deux dernières sont toutes deux directionnelles et sélectives et permettent ainsi un contrôle fort des structures formées. De nombreux exemples ont conduits à la formation de structures variables à partir d'interactions hydrogène en fonction des spécificités de la molécule utilisée.⁵⁴

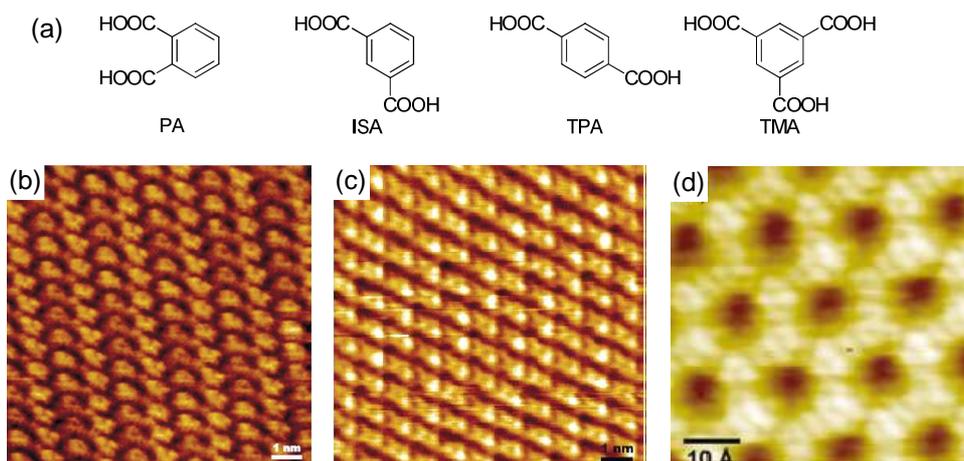


Figure 1-4 – (a) Structures moléculaires des différents acides carboxyliques aromatiques, l'acide phthalique (PA) ne forme pas de réseau ; Images STM de (b) la monocouche compacte en zig-zag formée sur HOPG par l'acide isophtalique (ISA), (c) La monocouche compact linéaire formée par l'acide téréphtalique (TPA) sur HOPG et (d) le réseau en nid d'abeille obtenu par dépôt de l'acide trimésique (TMA) sur graphite.^{15,25}

En exemple (Figure 1-4), les molécules aromatiques possédant des fonctions acides carboxyliques sont fortement donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène et en fonction de la

position du groupement, la structure formée sera différente. Avec les acides téréphtalique (TPA) et isophtalique (ISA) ce sont des réseaux denses qui se forment avec un motif particulier pour chacun, alors qu'aucun réseau n'est obtenu avec l'acide phtalique (PA) à cause des gênes stériques.¹⁵ L'utilisation de l'acide trimésique (TMA) permet d'obtenir un réseau en forme de nid d'abeille.²⁵ La comparaison de cette famille de molécule montre l'importance de la configuration de la molécule dans la formation du motif final. D'autres fonctions peuvent également être utilisées et même couplées pour former d'autres architecture comme dans les travaux réalisés à partir des molécules de 1,3,5-*tris*(4-pyridyl)-2,4,6-triazine et TMA ou encore en combinant la mélamine avec le perylene tetra-carboxylic di-imide.^{55,56}

La coordination de ligands organiques avec des atomes métalliques est également une façon de former des architectures supramoléculaires. L'avantage est que la liaison métal-organique est plus forte et permet d'incorporer des atomes métalliques dans le réseau pouvant ainsi lui conférer des propriétés entre autres magnétiques, catalytiques ou électroniques. De nombreux systèmes ont été étudiés, par exemple (Figure 1-5) les travaux sur la coordination du cobalt avec le polyphenyl dicarbonitrile ou encore du Fer avec une combinaison de bipyridine et d'acide dicarboxylique polyphenyl.^{11,23}

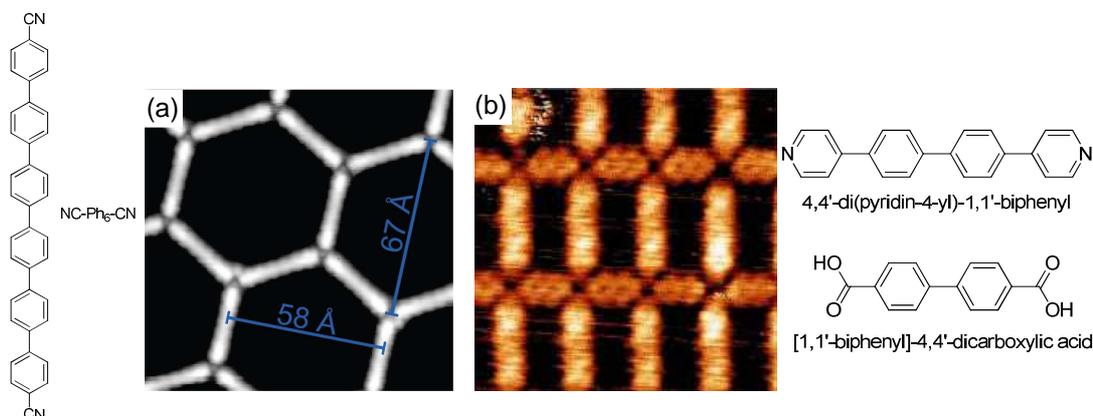


Figure 1-5 – Images STM de réseaux supramoléculaires formés à partir d'interactions de type métal-ligand. (a) Coordination du Co par NC-Ph₆-CN sur Ag(111) formant des pores hexagonaux;¹¹ (b) réseau rectangulaire obtenu par coordination du Fe avec 4,4'-di(pyridin-4-yl)-1,1'-biphenyl en vertical et [1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarboxylic acid en horizontal sur Cu(100) (6x6nm).²³

De toutes les architectures pouvant être obtenues sur une surface à partir de la chimie supramoléculaire, celles qui représentent un intérêt particulier pour l'électronique moléculaire sont les réseaux nanoporeux 2D, c'est-à-dire ceux formant des espaces vides comme dans les exemples précédents (Figure 1-4d et Figure 1-5). Ces réseaux 2D supramoléculaires nanoporeux sont très intéressants car ils exposent sélectivement des sites actifs de la surface au niveau nanométrique ou permettent de paver la surface avec des groupements fonctionnels particuliers.⁵⁷ Une large gamme de tailles et de formes de pores peut être réalisée en choisissant le système molécule-surface.

adéquat. Un des exemples majeur d'application est l'utilisation de ces couches nanoporeuses comme modèle pour recevoir des molécules hôtes dans leurs pores et ainsi permettre une distribution régulière de ces dernières. L'exemple le plus probant est la capture de fullerènes à partir d'une variété de réseaux 2D supramoléculaires nanoporeux (Figure 1-6) formés à partir de l'acide trimésique (TMA)⁵⁸, de porphyrines²², du tetraacidic azobenzene (acide 5,5'-(diazène-1,2-diyl)diisophthalique) (NN4A)²⁷ ou bien également du [1,1':4',1''-terphenyl]-4,4''-dicarboxylic acid (TDA).¹⁰

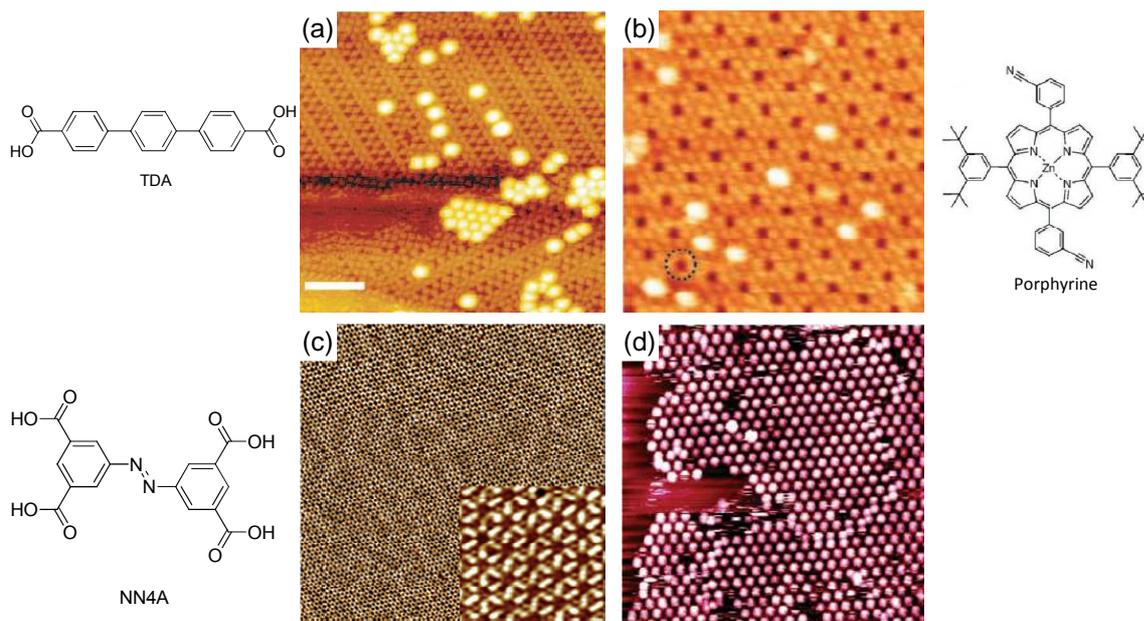


Figure 1-6 – Images STM des travaux sur la capture de fullerènes par des réseaux supramoléculaires nanoporeux. (a) adsorption de C₆₀ (clair) sur réseau Fe-TDA formé sur Cu(100) (barre d'échelle 5nm)¹⁰ ; (b) adsorption de C₆₀ sur réseau porphyrine sur Ag(111) (image 30x30nm)²² ; (c) réseau NN4A sur HOPG avant adsorption (103x103nm) et (d) après adsorption de C₈₀ (67,4x67,4nm).²⁷

Les travaux sur les arrangements supramoléculaires 2D nanoporeux ont montré qu'il était possible de modifier la taille et la forme des structures sur une surface en choisissant l'espèce moléculaire fonctionnelle appropriée et ont également montré comment la croissance de ces réseaux était réalisée. Du fait de l'utilisation de ces interactions supramoléculaires, la stabilité thermique et la tenue mécanique des domaines moléculaires sont faibles ce qui limite les possibilités d'applications. Une solution pour renforcer la cohésion entre les molécules est d'utiliser les liaisons covalentes qui vont permettre de former un lien plus fort entre les molécules. Dans ce but il va être nécessaire de réaliser des réactions chimiques sur la surface.⁵⁹

1.3. Passage aux réseaux covalents, des COF 3D aux réseaux 2D

L'assemblage supramoléculaire permet par le biais de liaisons non covalentes de créer sur des surfaces des structures très ordonnées avec peu de défauts du fait de la réversibilité des interactions. Les défauts occasionnels peuvent s'auto-réparer grâce à l'équilibre entre formation et dissociation des liaisons jusqu'à obtenir la structure thermodynamiquement la plus stable. A l'opposé, la création de liaisons covalentes, qui elles sont formées dans des conditions irréversibles, rend la formation de réseaux étendus plus difficile. Les défauts formés ne pourront s'auto-réparer dans ces conditions de croissance hors équilibre. L'intérêt de la formation des liaisons covalentes est de pouvoir former des structures moléculaires de type graphène avec de nouvelles propriétés.⁶⁰

La concrétisation de cette idée a tout d'abord été réalisée en 3D par Côté et al. qui en 2005 ont avec succès formé à partir de molécules organiques un réseau covalent nanoporeux (COF : Covalent Organic Framework).¹² Les COFs sont des structures cristallines étendues en 3D dans lesquelles les interactions covalentes lient les blocs moléculaires de manière à créer une structure nanoporeuse régulière. Des travaux ont par la suite conduit à la formation de COF à partir de différentes molécules.^{61,62} Ces architectures 3D sont très intéressantes pour des applications de détection⁶³ ou de stockage⁶⁴ de gaz mais aussi comme nanoréacteurs⁶⁵ ou comme masques pour la nanostructuration de surfaces⁶⁶. Ces travaux sur les COFs ont inspirés la fabrication de réseaux 2D nanoporeux covalents.⁶⁰

La maîtrise de la formation de tels réseaux 2D nécessite une compréhension des mécanismes mis en jeu dans la réalisation des réactions chimiques sur surface. L'utilisation du STM a permis d'observer ces phénomènes à l'échelle d'une molécule contrairement aux techniques utilisées habituellement en synthèse comme la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) qui donne des informations sur le comportement moyen de l'ensemble des molécules impliquées. Gerhard Ertl, prix Nobel de Chimie en 2007, fut l'un des pionniers de l'utilisation du STM dans l'observation des réactions sur les surfaces et montra notamment le rôle primordial de la surface comme catalyseur dans certaines réactions.⁶⁷ En effet les substrats, en particulier métalliques, ne jouent pas seulement le rôle de motif dans l'auto-assemblage des molécules mais permettent également la faisabilité de certaines réactions qui ne pourraient avoir lieu normalement. Le substrat va avoir tendance à favoriser la réactivité des molécules en diminuant la barrière d'énergie de la réaction mais aussi par le confinement 2D qu'il impose aux molécules sur sa surface.

C'est en 2007 que Grill et al. ont montré le premier exemple de formation de liaisons covalentes entre des molécules organiques sur une surface métallique sous UHV (Ultra High

Vaccum).¹⁶ Dans cette étude, des molécules possédant des substituants particuliers sont déposées sur le substrat par sublimation (Figure 1-7). La réaction qui va avoir lieu entre les substituants des différentes molécules en présence, est activée thermiquement. Sous l'action de la chaleur, les molécules activées diffusent sur la surface, se rencontrent et se lient de manière covalente conduisant à la formation de macromolécules.

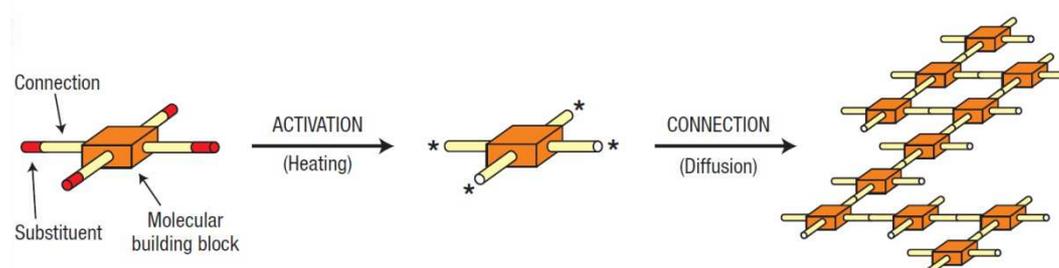


Figure 1-7 – Représentation schématique de la réaction de polymérisation sur surface des molécules. Les molécules déposées possèdent des groupements fonctionnels pouvant réagir entre eux sous l'action de la surface. L'activation de la molécule est favorisée en réalisant un recuit. Les molécules activées diffusent ensuite sur la surface et forment, lorsqu'elles se rencontrent, une liaison covalente entre elles. Les molécules étant substituées plusieurs fois, la même réaction peut se produire aux autres extrémités. Une fois que plusieurs molécules ont réagi ensemble, un domaine moléculaire organisé se forme. La croissance des domaines va conduire à l'obtention d'un réseau 2D nanoporeux sur la surface.¹⁶

La méthode utilisée présente l'avantage de travailler dans des conditions très pures et également de faciliter l'observation par STM. L'ultravide, en plus de fournir des surfaces débarrassées de toutes impuretés, permet de travailler sur une gamme de température étendue. Ainsi, les creusets de sublimation et le substrat peuvent être chauffés à des températures élevées sans risque d'oxydation. Le fait également de sublimer les molécules permet de s'affranchir des contaminations pouvant encore être présentes dans le produit comme des résidus de réactif ou des traces de solvants. Un autre des avantages offerts par cette méthode est le substrat solide qui autorise la formation à partir de petits précurseurs de structures polymères étendues alors que cela ne pourrait être obtenu en solution pour des raisons de solubilité. L'utilisation des propriétés catalytiques des métaux de transition, combiné à la large gamme de température permise par l'UHV, permettent des réactions non rencontrées en solution et donnent un moyen direct de créer de nouvelles espèces moléculaires.

La chimie utilisée par Grill et al. dans l'étude mentionnée est un exemple de l'influence catalytique du substrat, nécessaire dans certains cas à la réactivité des molécules. La réaction utilisée est le couplage d'Ullmann, découverte en 1901, elle permet de créer une liaison carbone-carbone entre des halogénures d'aryle grâce à l'action catalytique initialement du cuivre mais, par la suite, également d'autres métaux.^{68,69} Dans l'étude qui nous intéresse la macromolécule a été formée par dépôt sur une surface Au(111) du tétra(4-bromophényl)porphyrine, molécule carrée et plane possédant un atome de brome à chacune de ces extrémités (Figure 1-8). Sous l'action combinée de la surface Au (111) et de la température, la liaison carbone-brome se rompt homolytiquement et donne

naissance à des radicaux. Avec la diffusion des molécules, les radicaux C^\bullet se rencontrent et forment par couplage radicalaire une liaison carbone-carbone. Les radicaux Br^\bullet vont eux se lier à la surface métallique ou se désorber sous l'action de la chaleur. Au final, les observations STM montrent la formation d'une macromolécule présentant des pores carrés de 17Å.

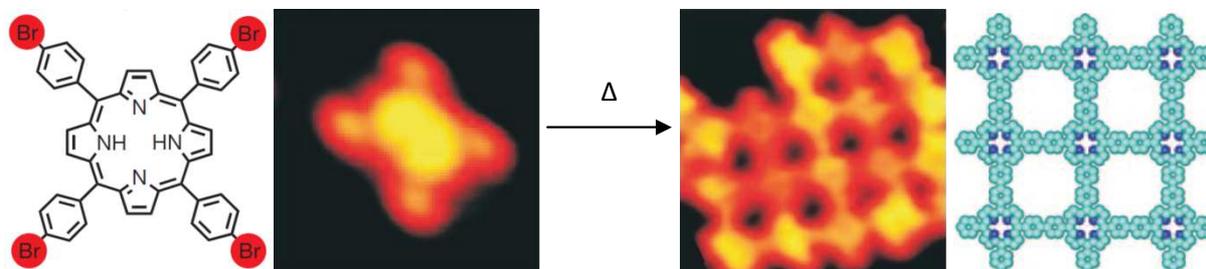


Figure 1-8 – Images STM du tétra(4-bromophenyl)porphyrine seule (3,5x3,5nm) puis, après activation thermique et réaction (8,5x8,5nm) sur Au(111), avec respectivement le schéma de l'observation réalisée. Dans le cas de la molécule seule, la forme est bien retrouvée avec les 4 extrémités réactives. Sur l'autre image, l'observation d'un réseau nanoporeux covalent aux pores carrés est bien visible et correspond à ce qui était attendu.¹⁶

Cette réaction d'Ullmann a largement été reprise pour la fabrication de réseaux 2D sur des surfaces (Figure 1-9) avec entre autres l'utilisation d'une porphyrine de nickel,¹⁹ de molécules cycliques tribromées,^{24,70} ou encore d'un macrocycle cyclohexa-m-phénylène (CHP) avec 6 substituants iodés qui forme après polymérisation une structure proche du graphène mais poreuse.²⁸ Ces différents travaux montrent la variété de réseaux pouvant être obtenus par réaction d'Ullmann mais aussi qu'en fonction de la molécule choisie, la taille et la forme des pores peuvent être ajustées.

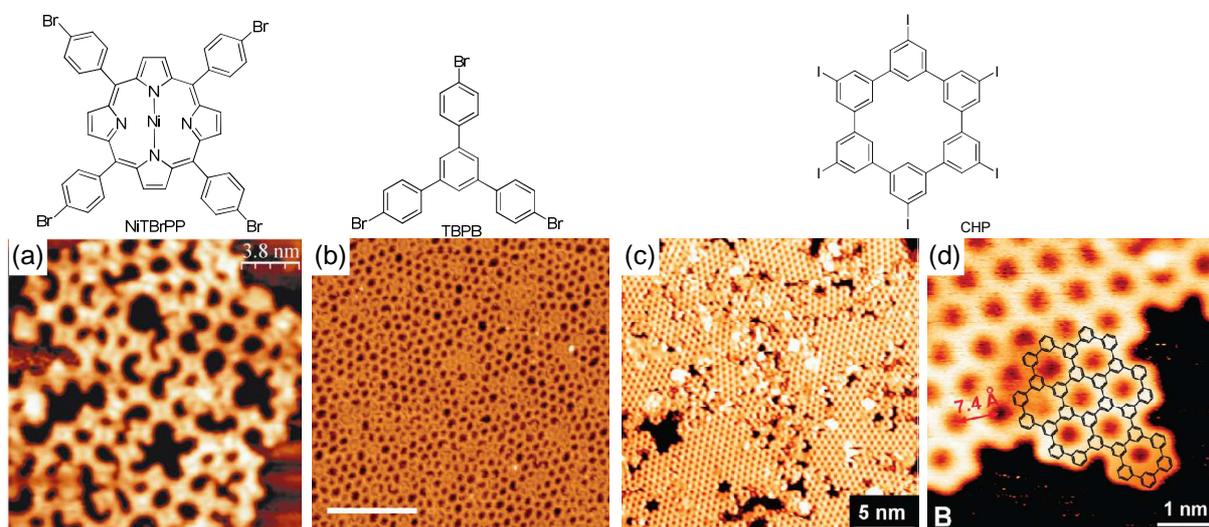


Figure 1-9 – Images STM de réseaux formés à partir de la réaction d'Ullmann ; (a) sur Au(111) par dépôt à 100°C de la porphyrine NiTBrPP ;¹⁹ (b) par recuit à 180°C après dépôt à chaud d'un molécule tribromée, la TBPB, sur Au(111) à 150°C (échelle 19nm);²⁴ (c) et (d) le réseau obtenu à partir du CHP sur Ag(111) après recuit à 530°C. A grande échelle, la croissance de différents domaines est identifiée et liée à la nucléation. A petite échelle, les molécules forment une structure en nid d'abeille avec des pores espacés de 7,4 Å correspondant au modèle attendu.²⁸

La suite des travaux sur ce dernier exemple avec le CHP a démontré le rôle crucial de l'influence du substrat dans la morphologie du réseau.²⁰ La formation de structures compactes est réalisée lorsque la diffusion des molécules est favorisée ou lorsque la réactivité des molécules n'est

pas trop favorisée par l'effet catalytique de la surface. Ces deux paramètres sont directement influencés par la nature du substrat comme déjà mentionné précédemment. Dans le cas du système cité en référence, les travaux sur les différents substrats montrent le passage d'une structure dendritique sur Cu(111) à un réseau étendu sur Ag(111) (Figure 1-10). Ce phénomène s'explique par une forte réactivité des molécules sur Cu(111) qui une fois que la réaction est activée auront tendance à former des liaisons au lieu de diffuser alors que sur Ag(111) la diffusion est favorisée. La balance entre la diffusion et la réactivité doit donc être ajustée en choisissant le substrat adapté à la molécule étudiée, de manière à éviter la formation de structures dendritiques au profit d'un réseau étendu avec peu de défauts.

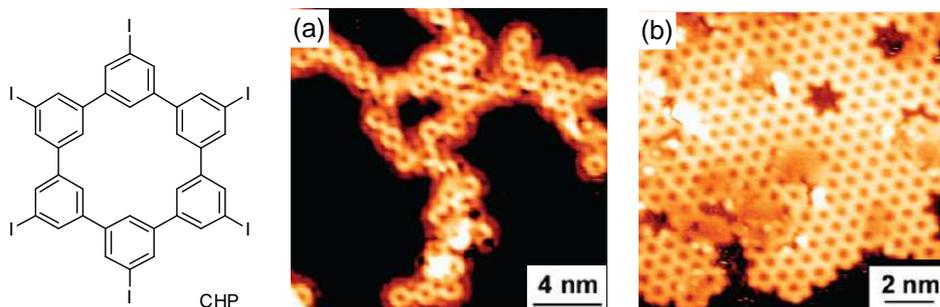


Figure 1-10 – Images STM du réseau formé à partir de CHP sur (a) Cu(111) après recuit à 150°C et (b) sur Ag(111) après recuit à 300°C. Ces travaux montrent l'influence du substrat dans la formation du réseau. Les substrats les plus réactifs, comme Cu(111), vont favoriser la réaction et diminuer la diffusion et conduire à la formation de structure dendritique. Avec des substrats moins réactifs la diffusion va être favorisée est permettre la formation d'un réseau étendu, ce qui est le cas sur Ag(111).²⁰

Dans tous les exemples cités précédemment, la réaction est activée par chauffage mais ce n'est pas le seul moyen d'amorcer la polymérisation, les premiers essais de réaction sur surfaces des molécules ont été induites par l'utilisation de la pointe STM^{71,72,73} mais également par bombardement d'électrons⁷⁴ ou par irradiation UV.⁷⁵ En général, c'est tout de même l'activation thermique qui est généralement privilégiée car plus facilement contrôlable mais surtout homogène sur toute la surface de l'échantillon ce qui est nécessaire à la formation de structures organisées étendues.

Les réactions utilisées ne se sont pas non plus cantonnées au couplage d'Ullmann et d'autres types de chimie permettant la création de liaisons carbone-carbone comme la tautomérisation⁷⁶ ou la déshydrogénation⁷⁷ ont pu être utilisés grâce à l'influence de la surface. De nombreuses réactions de condensation, caractéristiques de la synthèse des polymères (polyamide, polyuréthane...) et ne sollicitant pas forcément d'action catalytique du substrat, ont conduit à la formation de réseaux 2D. Dans ce type de réaction, la liaison entre les molécules n'est pas assurée par la création d'une liaison carbone-carbone mais par la formation d'un groupement fonctionnel particulier entre les fonctions de deux molécules. Dans les exemples de ces fonctions pouvant réunir des blocs moléculaire entre eux et observées sur une surface dans l'UHV, il y a entre autres les amides (-OC-NH-)^{6,78} par réaction

entre une amine (-NH₂) avec un halogénure d'acide (-COX), mais aussi les imides (-OC-NR-CO-)^{21,79} à partir de la réaction d'un anhydride d'acide (-OC-O-CO-) et d'une amine, également les urées (-NH-CO-NH-)⁸⁰ par couplage d'une amine et d'un cyanate (-NCO) ou encore les imines (-RC=N-)^{26,81,82} formé entre une aldéhyde (R-OCH) et une amine. Bien sûr la formation d'un réseau nécessite que l'un des réactifs soit au moins trifonctionnel et le ou les autres bifonctionnels comme dans les exemples de la Figure 1-11.

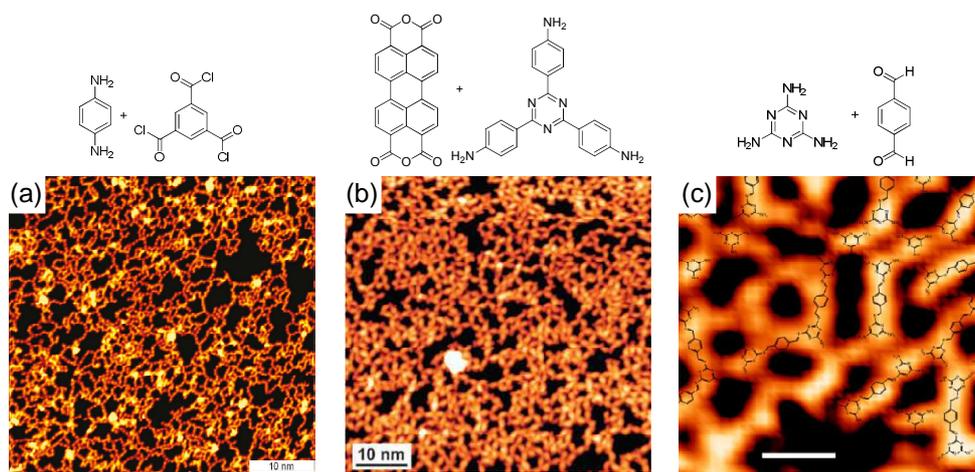


Figure 1-11– Images STM de réseaux obtenus par des réactions de condensation ; (a) réseau polyamide formé sur Ag(111) par recuit à 200°C entre le benzène 1,4-diamine et le benzène-1,3,5-tricarboxyle;⁶ (b) réseau polyimide formé sur Au(111) à 320°C par réaction entre les molécules déposées à l'ambiante de 3,4,9,10-pérylène-tétracarboxylique dianhydride et 2,4,6-tris(4-aminophenyl)-1,3,5-triazine;²¹ (c) Formation d'un réseau supramoléculaire d'oligomères polyimines sur Au(111) formés par réaction entre la mélamine et la téréphthalaldehyde après 48h à température ambiante.²⁶

Les images STM des réseaux obtenus à partir de différents systèmes montrent bien la difficulté d'obtenir des structures aussi ordonnées qu'avec la chimie supramoléculaire du fait de la formation des liaisons covalentes. La formation d'un réseau 2D à partir de molécules singulières nécessite donc l'optimisation des paramètres tels que l'interaction avec le substrat, l'énergie de diffusion fournie mais aussi le flux d'évaporation pour conduire à une structure la plus parfaite possible en favorisant le taux de réaction. Des études ont mis en évidence la possibilité de former des réseaux covalents parfaits sous des conditions particulières dans un environnement contrôlé permettant la réversibilité de la réaction.^{83,84,85}

Les travaux réalisés dans mon équipe sur la formation de réseaux 2D covalents nanoporeux se basent sur la chimie des acides boroniques, qui a conduit à la formation du premier réseau 2D étendu covalent construit par une réaction de type condensation en 2008.¹³ C'est principalement cette chimie que j'ai utilisée dans ma thèse et qui est présentée plus en détail dans la partie suivante.

1.4. Réseau 2D covalent nanoporeux à partir de BDBA (acide 1,4-benzènediboronique)

Les premiers travaux réalisés sur les COFs par Côté et al. ayant ouvert la voie de la formation de réseaux covalents nanoporeux 3D, furent conduits à partir de l'acide 1,4-benzènediboronique (BDBA : 1,4-BenzeneDiBoronic Acid).¹² Cette molécule est composée d'un cycle aromatique possédant deux acides boroniques (-B(OH)₂) positionnés en para (Figure 1-12b). Les acides boroniques sont des fonctions largement utilisées en chimie organique, majoritairement dans les réactions de couplage de Suzuki. Dans le cas de la formation de réseaux, c'est la possibilité de réaliser des réactions de condensation à partir de ces groupements qui est mise en jeu.⁸⁶

Plus particulièrement, les acides boroniques ont la possibilité de réagir par trois pour conduire, par déshydratation, à la formation d'un cycle à 6 atomes (B₃O₃) appelé boroxine (Figure 1-12a). Les boroxines sont déjà utilisées dans des applications commerciales comme additif pour retardateur de flammes,⁸⁷ ou bien comme dopant dans les batteries au lithium⁸⁸. Cependant depuis 2005 et la préparation des COFs, l'intérêt de la communauté scientifique pour les boroxines s'est porté sur leur utilisation pour la fabrication de matériaux organiques et la création de nouvelles architectures.⁸⁹

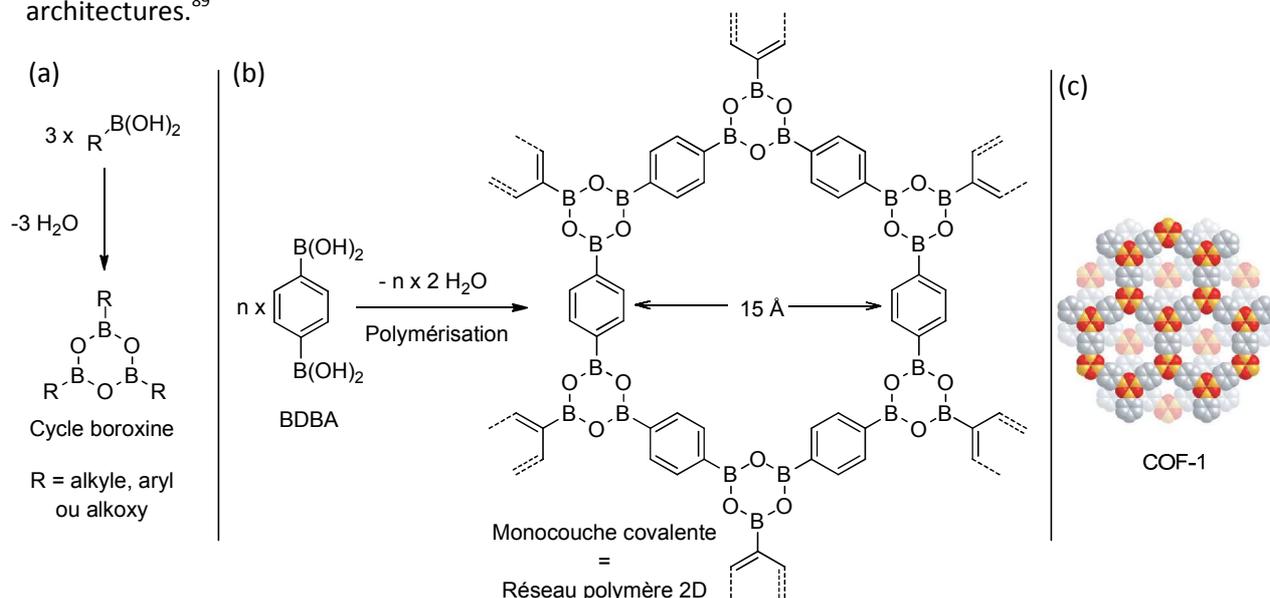


Figure 1-12 – (a) Réaction de la formation du cycle boroxine, trois acides boroniques réagissent ensemble et perdent chacun l'équivalent d'une molécule d'eau ; (b) Réaction de déshydratation de BDBA conduisant à la formation du réseau 2D nanoporeux hexagonal avec une taille de pore de 15Å, dans ce cas chaque molécule perd l'équivalent de 2 molécules d'eau ; (c) Modélisation structurale du COF-1 avec les carbones, bores et oxygènes respectivement en gris, jaune et rouge, les feuillets montrés en (b) s'empilent en quinconce.¹²

Le cycle boroxine a la particularité d'être isoélectronique au benzène et du fait de l'orbitale vacante du bore, il peut avoir un léger caractère aromatique.⁹⁰ Il se comporte également comme un acide de Lewis, effet électroattracteur, d'où son utilisation dans les batteries afin de capturer les

anions de l'électrolyte et ainsi favoriser la conduction des ions. Les cycles boroxine peuvent également présenter, lorsqu'ils sont trisubstitués, une symétrie C_{3h} leur conférant des propriétés en optique non linéaire (ONL) plus ou moins importantes en fonction du caractère électrodonneur des substituants.^{91,92} Cependant la présence de ces groupements excédentaires en électrons va avoir tendance à diminuer l'aromaticité de la boroxine.⁹³ Les données cristallographiques et théoriques montrent que les boroxines triaryles sont planes ce qui favorise la conjugaison entre les groupes aryles et le cycle boroxine déficitaire en électrons.^{89,94} Avec BDBA, la boroxine ne présente donc pas de propriétés ONL, pas de symétrie dans le réseau, mais a une aromaticité plus élevée grâce à l'effet combiné des groupes aryles et des boroxines en position *para*. Le renforcement des propriétés aromatiques se traduit au niveau du réseau 2D par la formation d'une structure plane possédant un plus faible degré de conjugaison.

La formation des cycles permet donc de créer les nœuds à trois branches, nécessaires à la formation d'un réseau, où les différents substituants sont coplanaires. Dans le cas du COF obtenu à partir de BDBA (COF-1), la structure est formée de feuillets qui s'empilent en quinconce comme pour le graphite (Figure 1-12c). Ces feuillets sont des monocouches de molécules, liées de manière covalentes, présentant une forme en nid d'abeille avec des pores d'environ 15Å. Le COF-1 présente une structure rigide et montre également une bonne stabilité thermique (supérieure à 600°C). Sa porosité et sa grande surface spécifique (711m²/g) en font un matériau intéressant notamment pour des applications de stockage de gaz tel que l'hydrogène.

C'est la structure lamellaire de ces COF qui a motivé l'intérêt de notre équipe dans la transposition de ces architectures tridimensionnelles à la formation de structures 2D sur surface. C'est en 2008 que le premier réseau 2D covalent nanoporeux formé à partir de BDBA fut réalisé dans notre laboratoire sur un substrat Ag(111) et observé au STM.¹³ Ces premiers travaux ont démontré la capacité de BDBA à former sur un substrat un polymère nanoporeux 2D étendu (Figure 1-13). Un résultat remarquable est la stabilité thermique de cette monocouche (jusqu'à 500°C), en comparaison aux réseaux supramoléculaires, confirmant ainsi la formation de liaisons covalentes. A plus petite échelle, la formation de pores hexagonaux de 15Å est bien identifiée. Cependant, le problème de l'irréversibilité de la liaison qui entraîne la création de défauts dans le film du fait de l'incapacité des molécules de se réarranger, est bien visible. Ces défauts dans le réseau correspondent à des acides boroniques n'ayant pas réagi. Ils sont intrinsèquement liés aux conditions de croissance du film moléculaire. En jouant sur la balance réactivité/diffusion des molécules, influencée par les paramètres expérimentaux, il est possible de diminuer le nombre de défauts c'est-à-dire d'augmenter le taux de réaction.

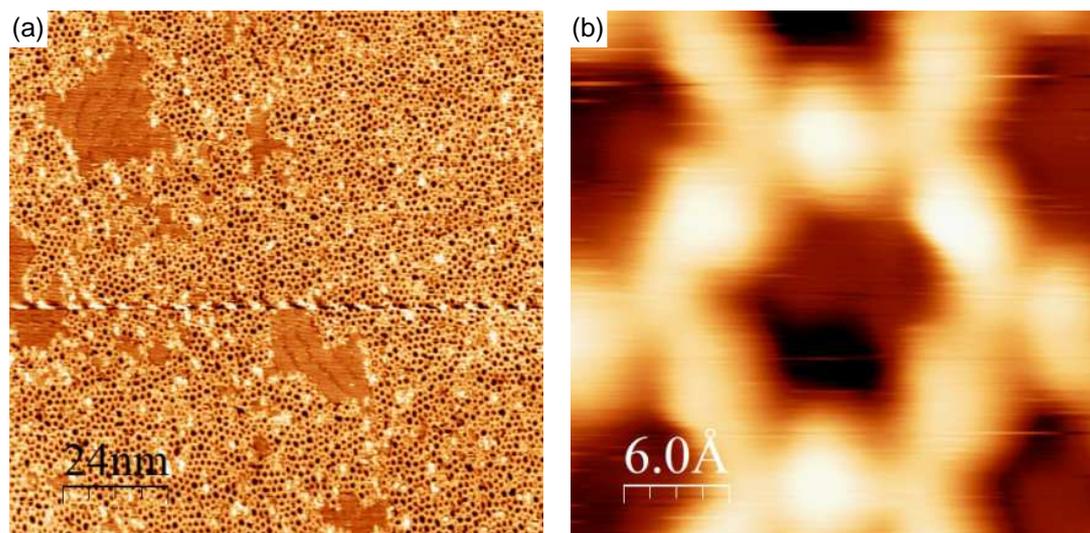


Figure 1-13 – Images STM du réseau BDBA formé après recuit à 350°C des molécules déposées à température ambiante (RT°) sur Ag(111); (a) l’observation à grande échelle montre un réseau polymère étendu; (b) à petite échelle identification d’un pore hexagonal la mesure de l’espacement entre deux bords est de l’ordre de 15Å comme attendu.¹³

Dans le but d’optimiser la qualité du réseau, les travaux de thèse de Oualid Ourdjini ont été menés sur l’étude de la croissance des domaines moléculaires en jouant sur le choix du substrat, le flux des molécules et la température de dépôt.^{7,38} L’étude s’est portée sur quatre substrats : Cu(111), Ag(100), Ag(111) et Au(111). Le flux des molécules n’est pas mesuré directement, il est estimé en fonction du temps de dépôt à une température de sublimation donnée et du taux de couverture du substrat observé par STM. Ainsi le flux des molécules a pu être estimé dans cette étude entre 0,005 monocouche/min à 90°C pour les bas flux et 0,1 monocouche/min à 110°C. La température du substrat permet de jouer sur la diffusion des molécules ($D = a \cdot e^{-\frac{b}{k_b T}}$ avec D la diffusion, a le pré-facteur, b l’énergie d’activation, k_b la constante de Boltzmann et T la température).

Les résultats de ces travaux ont montré dans un premier temps que l’augmentation du flux moléculaire favorise la croissance d’un film étendu et cela quelque soit le substrat utilisé. Cet effet est clairement visible dans le cas des essais sur le cuivre (Figure 1-14a et b). L’élévation de la température du substrat lors du dépôt est elle aussi plutôt favorable à la croissance du film (Figure 1-14c). Cependant les interactions entre les molécules et le substrat étant dépendantes de la réactivité du métal, pour chaque surface une température particulière permet de maximiser l’effet de la diffusion. Toutefois, si cette température est trop élevée, la désorption des molécules est prépondérante. La qualité de formation du réseau est estimée par rapport au taux de réaction des molécules. La majorité des défauts observés dans le réseau sont liés aux fonctions n’ayant pas réagi, ce qui casse la continuité de l’architecture (Figure 1-14d). Donc plus le taux de réaction est élevé, meilleure est la qualité du réseau. Dans les conditions de croissance les plus favorables sur chacun des substrats, le meilleur réseau a été obtenu sur les surfaces d’Ag avec un taux de réaction de 79% (Au 76% et Cu 60%) (Figure 1-14d). Le second point soulevé par ces travaux est la variété des formes

de pore pouvant être observée en particulier du pentagone à l'heptagone (Figure 1-14e). Ces différentes formes peuvent être obtenues par une légère distorsion des liaisons carbone-bore.

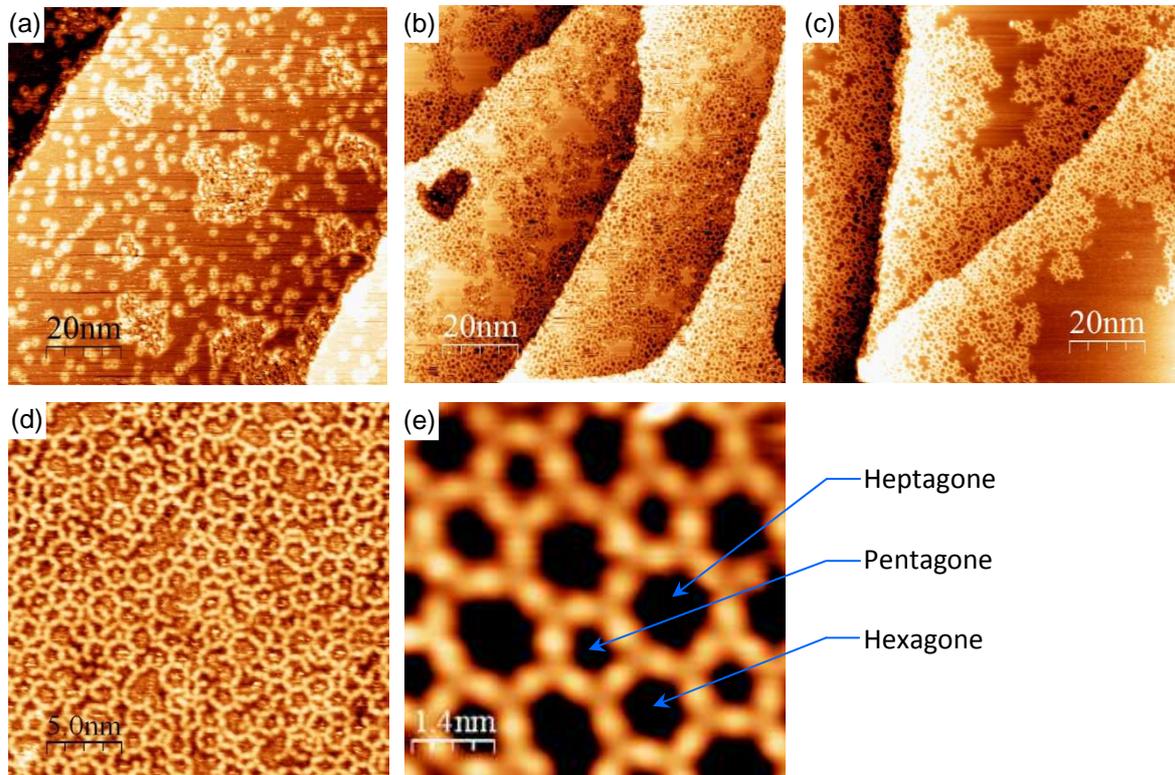


Figure 1-14 – (a), (b) et (c) images STM de réseaux BDBA obtenu sur Cu(111) avec des conditions expérimentales différentes : (a) sublimation à 90°C et à RT°, (b) sublimation à 110°C et substrat à RT° et (c) sublimation à 110°C et substrat à 150°C. La comparaison des différentes condition montre que plus le flux et la température du substrat sont élevée, plus la croissance d'un réseau étendu est favorisée.⁷ (d) Image STM du réseau BDBA sur Ag(111) met en évidence les défauts, clairement identifié comme correspondant à des acides boroniques n'ayant pas réagis. (e) image sur Ag(100) met en évidence les différentes formes de pores (pentagonale, hexagonale et heptagonale).

Une fois la croissance du réseau BDBA maîtrisée, des essais ont été réalisés en utilisant le film moléculaire comme un masque pour la fabrication en bottom-up.¹⁴ Le principe est le suivant, dans un premier temps, un sel (NaCl) est déposé sur le substrat, celui-ci s'organise sur la surface et forme des îlots carrés de plusieurs dizaines de nanomètres. BDBA est ensuite déposé afin de former le réseau polymère. La présence des îlots de sel va imposer des espaces libres dans le film organique avant d'être éliminés par évaporation thermique. La bonne stabilité du polymère permet de les évacuer sans altérer le réseau et de laisser ainsi nues de petites surfaces carrées. Au final, le film va servir de masque afin de déposer sélectivement du fer sur les zones laissées libres du substrat (Figure 1-15).

Ces travaux ont montré comment il était possible d'utiliser le réseau polymère 2D comme masque pour créer des motifs de plusieurs dizaines de nanomètre sur une surface. L'objectif est maintenant d'essayer d'utiliser la structure poreuse du réseau pour créer des motifs de l'ordre du nanomètre. Un des challenges de l'utilisation des réseaux 2D covalents nanoporeux est entre autre de réussir à incorporer des atomes métalliques dans les pores du réseau. Dans le cas de BDBA,

l'étude précédente a montré que cela est peu favorable. En effet, lorsque la quantité de fer déposée dépasse l'espace nu disponible, les atomes ne viennent pas se fixer dans les pores mais décolle le polymère (Figure 1-15c).

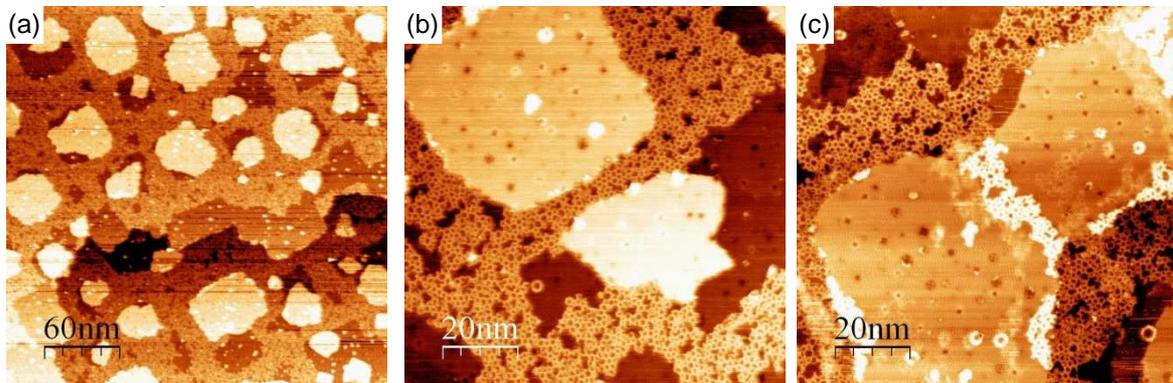


Figure 1-15 – (a), (b) et (c) images STM de l'utilisation du réseau BDBA formé sur Ag(100) comme masque. Le polymère est utilisé comme masque négatif après dépôt de NaCl comme masque positif grâce à sa croissance créant des îlots carrés sur le substrat. Le masque de NaCl est retiré par évaporation thermique. Les trous laissés sur la surface vont ensuite accueillir le dépôt d'atomes de Fer. Sur les images, les trous sont en sombre, le fer en clair et le polymère à la teinte intermédiaire. L'image (c) montre que lorsque le dépôt est plus important, le fer décolle le polymère du substrat.¹⁴

1.5. Réaction des acides boroniques et influence des substituants sur la réactivité

La réaction de formation des cycles boroxine à partir des acides boroniques met en jeu les propriétés d'acide de Lewis du bore (Figure 1-16). Sous sa forme trivalente, le bore possède une lacune électronique qui lui donne la possibilité d'accepter un doublet d'électron pour former une liaison covalente avec une entité riche en électrons. Lors de la formation de la boroxine, c'est ce caractère acide de Lewis de l'acide boronique qui est mis en jeu. Le bore va accepter un doublet électronique d'un oxygène d'une autre fonction acide et devenir alors tétravalent du fait de la formation d'une liaison covalente.⁹⁵ Cet état de transition conduit ensuite à la libération d'une molécule d'eau pour former un dimère. Le même mécanisme se répète encore deux fois pour conduire à la fermeture du cycle à partir de trois fonctions acide boronique. Des simulations numériques par DFT (Density Functional Theory) ont été réalisées pour modéliser la réaction de polymérisation de BDBA sur une surface d'Ag(111). Ces travaux montrent bien ces trois états de transition.⁹

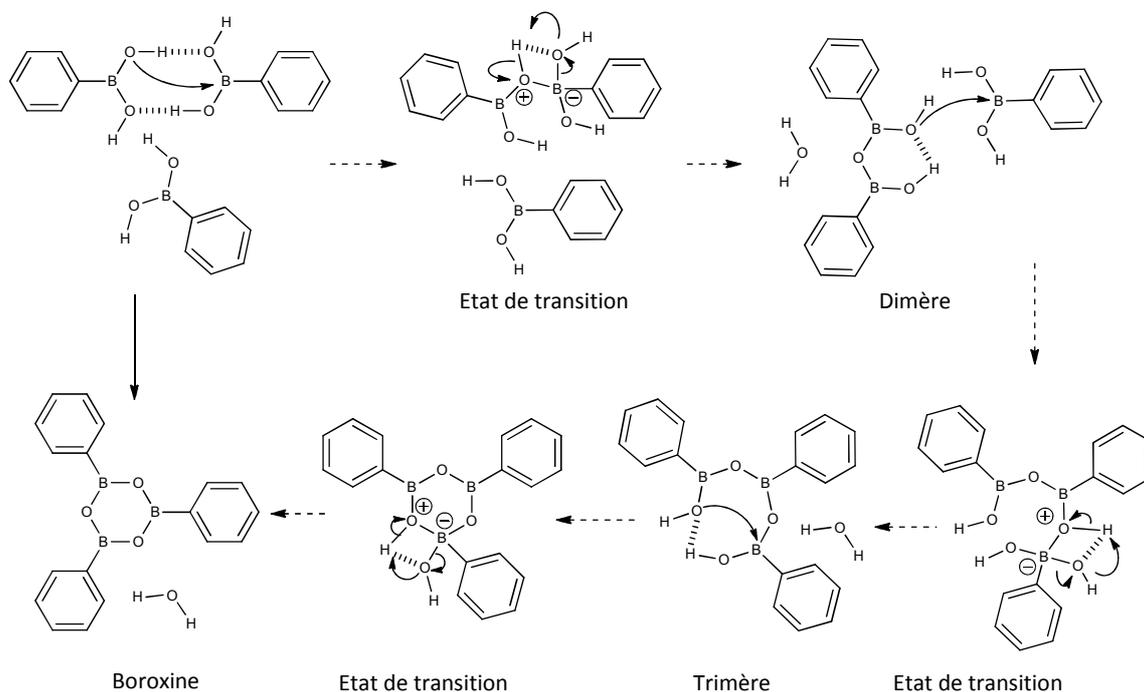


Figure 1-16 – Mécanisme réactionnel de la formation des boroxines à partir du phenylboronic acid. Les différents états de transition mettent en évidence la formation d'un bore tétravalent. Les liaisons en haché sont des liaisons hydrogène.

La présence de substituant sur le cycle aromatique va entraîner la modification de la réactivité de la molécule. En effet suivant leur position sur le cycle (*ortho*, *méta*, *para*) et leur effet électronique (attracteur ou donneur) les substituants vont influencer l'électrophilicité du bore et de

ce fait la formation des boroxines. En règle générale, les groupes électroattracteurs ont tendance à renforcer l'électrophilie du bore alors que les groupes électrodonneurs la diminuent. En moyen d'estimer cette influence des substituants est la variation de la constante d'acidité. En milieu aqueux le pKa des acides boroniques peut être mesuré du fait de la dissociation d'une molécule, sous l'influence du caractère électrophile du bore, qui conduit à la formation d'un ion hydronium. La comparaison des pKa d'acides boroniques renseigne sur l'influence des substituants sur la formation de la boroxine, plus le caractère acide est fort plus la réaction est favorisée.⁹⁰ Les données sur les valeurs de pKa renseignées dans la littérature pour le cas de l'acide phénylboronique avec différents substituants sont regroupées dans le tableau 1-1 et permettent de voir l'influence de ces groupes en fonction de leur position.

<u>Acide Boronique RB(OH)₂</u>	<u>pKa</u>	<u>Références</u>	<u>Acide Boronique RB(OH)₂</u>	<u>pKa</u>	<u>Références</u>
phényl	8,9	^{96,98}	4-bromophényl	8,6	^{97,98}
2-méthylphényl	9,7	⁹⁷	4-fluorophényl	8,6	⁹⁸
3-méthylphényl	9,0	⁹⁷	2,4-difluorophényl	7,6	⁹⁸
4-méthylphényl	9,3	⁹⁷	2,5-difluorophényl	7,0	⁹⁸
2-méthoxyphényl	9,0	⁹⁸	2,4-dichlorophényl	7,7	⁹⁸
3-méthoxyphényl	8,7	^{97,100}	3,5-dichlorophényl	7,4	⁹⁷
4-méthoxyphényl	9,3	^{97,100}	3-chloro-4-fluorophényl	7,8	⁹⁸
2-nitrophényl	8,5	⁹⁹	2-Fluoro-5-nitrophényl	6,0	⁹⁸
3-nitrophényl	7,3	^{98,99,100}	2-nitro-4-carboxyphényl	9,0	⁹⁶
4-nitrophényl	7,2	^{99,100}	3-nitro-4-carboxyphényl	7,0	⁹⁶
3-aminophényl	8,9	⁹⁸	2,3,4-trifluorophényl	6,8	⁹⁸
3-acétylphényl	8,0	⁹⁸	3,5-diméthylphényl	9,1	⁹⁷
4-acétylphényl	7,7	⁹⁸	3-pyridyle	8,1	⁹⁸
4-carboxyphényl	8,4	^{96,97,98}	4-pyridyle	8,0	⁹⁸

Tableau 1-1 – Tableau récapitulatif des valeurs de pKa en fonction des substituants sur l'acide phénylboronique

La comparaison des différentes valeurs de pKa par rapport à la molécule sans substituant (pKa 8,9) met en évidence l'influence des différents substituants en lien avec leur effet électronique. Le groupe méthyle, inductif donneur, diminue l'acidité de l'acide boronique. En revanche, les groupes nitro, carboxyle, acétyle et pyridyle, inductifs et mésomères attracteurs, augmentent l'acidité. Le substituant méthoxy, mésomère donneur et inductif attracteur, a un effet variable en fonction de sa position.

En règle générale, un groupe mésomère attracteur a tendance à renforcer plus significativement l'acidité lorsqu'il est en position *ortho* ou *para* (la conjugaison permet de délocaliser la charge négative du bore tétravalent, la base conjuguée est alors plus stable). A l'inverse, un groupe mésomère donneur diminuera l'acidité en *ortho/para* (la conjugaison entraîne la

présence d'une charge négative sur le bore, défavorable à la stabilité de la base conjuguée). Dans le cas du nitro, la comparaison des positions *para* (pKa 7,2) et *méta* (pKa 7,3) montre un léger effet de la conjugaison comme dans le cas du pyridyle (*para* 8,0 / *méta* 8,1). En revanche dans le cas du méthoxy, en position *ortho* (pKa 9,0) et *para* (9,3), du fait de son effet mésomère donneur, la conjugaison augmente le pKa. En *méta*, seul l'effet inductif attracteur du méthoxy influence l'acide boronique ce qui diminue le pKa (8,7). Les groupes halogènes, mésomères donneurs (faiblement) et inductifs attracteurs, diminuent la valeur du pKa, leur l'effet attracteur influence donc plus fortement l'acide boronique. L'évolution du pKa des acides boroniques avec la présence de substituants montre que l'effet des groupes électrodonneurs, qui diminuent l'acidité, est assez faible en comparaison de celui des groupes électroattracteurs qui augmentent de manière plus importante l'acidité (pKa de 6 à 9,7 pour un valeur au départ de 8,9).⁹⁸

En *ortho*, la présence du substituant peut entraîner un encombrement stérique conduisant à la diminution du caractère acide comme dans le cas du groupe méthyle.⁹⁰ Egalement certains groupes peuvent former une liaison hydrogène intramoléculaire avec la fonction acide boronique voisine qui va également se répercuter sur la valeur du pKa. Notamment le nitro peut former ce type d'interaction ce qui explique la valeur de pKa supérieure dans cette position (8,5) en comparaison des positions *méta* et *para*.⁹⁰

L'influence des substituants sur l'acidité des acides boroniques est donc liée aux paramètres suivants :

- Caractère électrodonneur ou électroattracteur
- Distance entre la fonction boronique et le substituant
- Possibilité de former ou non des liaisons hydrogène intramoléculaires

1.6. Problématique de la thèse

Ma thèse s'inscrit dans la continuité des travaux sur la réalisation de réseaux 2D covalents nanoporeux à partir de BDDBA et a pour objectif d'apporter de nouvelles propriétés à ces réseaux en fonctionnalisant la molécule de BDDBA. Cette thématique en est à ses premiers pas mais des travaux sur la fonctionnalisation dans les COFs ont récemment montré les effets positifs de l'ajout de groupements périphériques des pores sur le stockage du dioxyde de carbone¹⁰¹ ou de l'introduction d'hétéroatomes d'azote dans la structure de la molécule pour la capture des métaux.¹⁰² Dans le cas des réseaux 2D, la présence de groupes fonctionnels en périphérie des pores permettrait d'envisager d'une part la formation d'interactions avec des molécules ou des atomes et de les capturer dans les pores. Cette thématique se présente comme une solution au problème soulevé Figure 1-15c lors du dépôt de métaux sur le réseau et pourrait ainsi favoriser les interactions entre le polymère et les atomes métalliques. D'autre part, la présence de ces substituants offrirait, la possibilité de construire des architectures complexes en 3D, en réalisant des réactions dans les pores à partir de ces groupements fonctionnelles.

Cependant la présence des substituants va entraîner une modification des propriétés physicochimiques de la molécule BDDBA, en particulier du point de vue de la réactivité et de la stabilité. Ces travaux présentent donc une étude allant de la synthèse des précurseurs fonctionnalisés jusqu'à l'étude de l'influence de la présence des substituants sur la réactivité des molécules sur la surface et son impact sur la croissance du réseau. Dans ce but, des molécules similaires à BDDBA mais présentant différents substituants ont été synthétisées puis caractérisées. La comparaison des effets de la fonctionnalisation sur les propriétés des molécules en lien avec leur comportement sur la surface a ainsi permis de déterminer les paramètres entrant en jeu dans la réaction sur des surfaces et la formation d'un réseau polymère 2D nanoporeux à partir de précurseurs fonctionnalisés.

Chapitre 2

Appareillages expérimentaux et analytiques

Ce chapitre décrit le protocole expérimental suivi pour élaborer des réseaux 2D covalents nanoporeux sur un substrat métallique sous ultravide (UHV : Ultra High Vacuum) ainsi que les principales techniques utilisées pour caractériser les propriétés des monomères et la morphologie des réseaux obtenus. Les descriptions du dispositif expérimental UHV et de la méthode de croissance des réseaux sont présentées dans un premier temps. Les quatre principales techniques de caractérisation utilisées, l'analyse thermogravimétrique (ATG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry), la microscopie à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscope) et la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) sont détaillées afin de comprendre leur fonctionnement et l'interprétation des données dans les travaux présentés dans la suite de ce manuscrit.

2.1. Préparation des réseaux 2D sur surface

2.1.1. Dispositif expérimental UHV

La préparation des réseaux covalents nanoporeux est réalisée sous UHV, dans le bâti présenté Figure 2-1. Le dispositif dont nous disposons est constitué de deux chambres séparées par une vanne, dans lesquelles l'échantillon peut être déplacé par l'intermédiaire d'une canne de transfert. La première chambre regroupe les éléments utiles à la préparation des échantillons comme les cellules de sublimation et le canon à ion pour le nettoyage des surfaces. Un spectromètre de masse est également disponible et permet la détection des espèces gazeuses résiduelles dans l'enceinte. La seconde chambre regroupe les instruments de caractérisation permettant de réaliser la spectroscopie de photoélectrons. C'est à dire l'analyseur hémisphérique, une source de rayons X avec monochromateur pour les analyses en spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et une source à ultraviolet (UV) pour la spectroscopie de photoélectrons UV (UPS). Un équipement permet également d'obtenir des figures de diffraction en Low Energy Electron Diffraction (LEED). Le STM est connecté à cette chambre d'analyse.

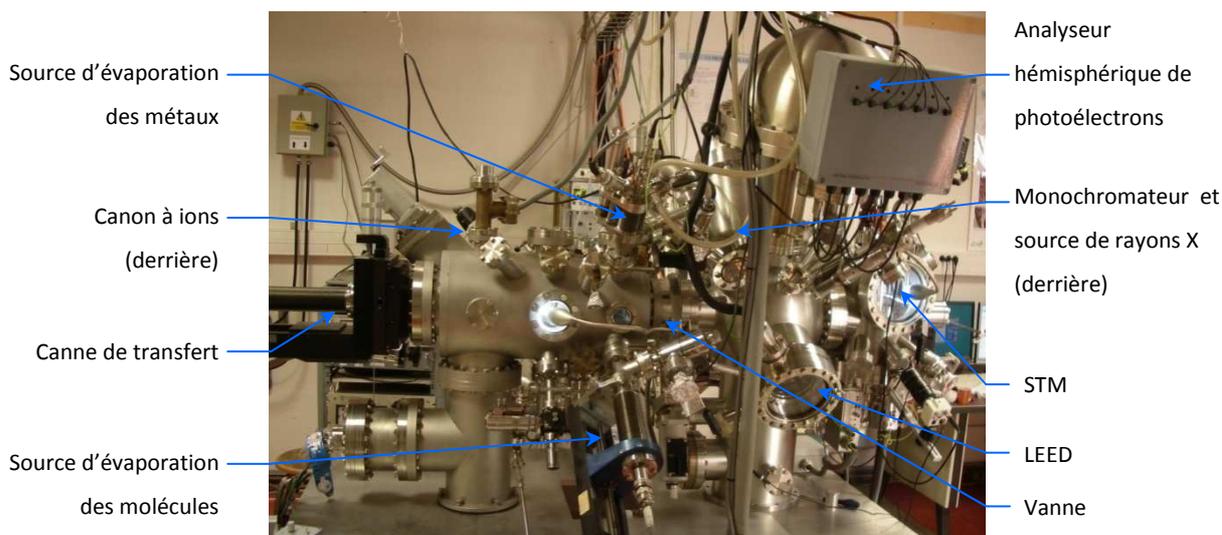


Figure 2-1 – Photo du bâti UHV utilisé pour la fabrication des réseaux 2D. La chambre de préparation à gauche regroupe les différentes sources d'évaporation et le canon à ions (côté opposé), le pompage est réalisé par une pompe ionique sous la table. La seconde chambre regroupe les différents instruments d'analyse avec le LEED, l'analyseur de photoélectrons pour l'XPS et l'UPS avec les sources respectives (côté opposé) et le STM sur la droite de l'image. Une seconde pompe ionique assure le pompage de cette chambre. La canne permet de déplacer les échantillons à travers le bâti.

L'ensemble des chambres est maintenu sous UHV avec une pression de base entre 10^{-10} et 10^{-9} mbar. Cette gamme de vide est atteinte après un premier pompage par combinaison d'une pompe à palettes avec une pompe turbomoléculaire diminuant la pression à 10^{-7} mbar. Après un étuvage à 110°C nécessaire pour désorber les molécules fixées sur les parois intérieures du bâti et atteindre l'ultravide, le pompage est réalisé par deux pompes ioniques afin de ne pas avoir de

vibration lors des mesures. La vanne séparant les deux chambres permet d'isoler la chambre d'analyse lors des dépôts de molécules ou des recuits afin de ne pas la contaminer.

Dans le cadre de mes travaux, les substrats utilisés sont des surfaces orientées de monocristaux de métaux nobles. Ces surfaces sont fixées sur des porte-échantillons afin de pouvoir être déplacées sur les différents supports et emplacements disponibles à l'intérieur du bâti. L'entrée dans le dispositif UHV des échantillons est réalisée par l'intermédiaire d'un sas d'introduction. Une fois à l'intérieur, ils viennent ensuite se positionner sur la tête de la canne de transfert. La tête de la canne dispose d'un système de refroidissement et d'un four qui permettent de travailler à des températures comprises entre -180°C et 500°C .

2.1.2. Mode opératoire

La réalisation de structures organisées à l'échelle nanométrique nécessite une attention particulière dans la préparation du substrat métallique monocristallin (Figure 2-2). La surface utilisée lors de la fabrication doit être particulièrement propre, sans adsorbat, et avoir une morphologie de surface présentant des terrasses larges et droites avec peu de dislocations. La présence d'impuretés se révèle au STM notamment par un profil de marches accidenté dit « en dentelles ». Le nettoyage des surfaces est réalisé par des cycles successifs de décapages par bombardement ionique et de recuits pour reformer la surface. Le bombardement ionique est effectué sous une pression d'argon de 10^{-4} mbar à l'aide d'un canon à ions dont la tension d'accélération est de 800V. Un courant ionique d' $1\mu\text{A}$ est mesuré sur l'échantillon correspondant à une érosion de l'ordre d'une monocouche/min. Les recuits sont ensuite effectués à l'aide du four dont la température est contrôlée par la présence d'un thermocouple proche de l'échantillon. La propreté et la qualité de la surface sont contrôlées précisément avec le STM.

Une fois le substrat préparé, les molécules sont déposées par sublimation. L'évaporation thermique s'effectue à l'aide d'une source d'évaporation constituée d'un creuset en graphite pouvant être chauffé à l'aide d'une résistance ; la température est mesurée par un thermocouple positionné au niveau des molécules. La quantité de molécules déposée nécessite d'être contrôlée afin de ne pas dépasser une monocouche. Cette quantité est estimée à l'aide de dépôts successifs d'une vingtaine de minutes dont la température de sublimation est augmentée au fur et à mesure jusqu'à atteindre le taux de couverture désiré en contrôlant par XPS ou STM. Une fois la température permettant d'avoir un flux correct trouvée, le temps de dépôt est optimisé pour obtenir un taux de couverture proche de 90% de la monocouche afin d'éviter la formation d'une seconde couche qui compliquerait l'interprétation. Le dispositif permet de chauffer l'échantillon sur la canne lors du

dépôt et d'effectuer des recuits après dépôt. Le réseau obtenu est ensuite caractérisé par les techniques d'analyses présentées dans la partie suivante.

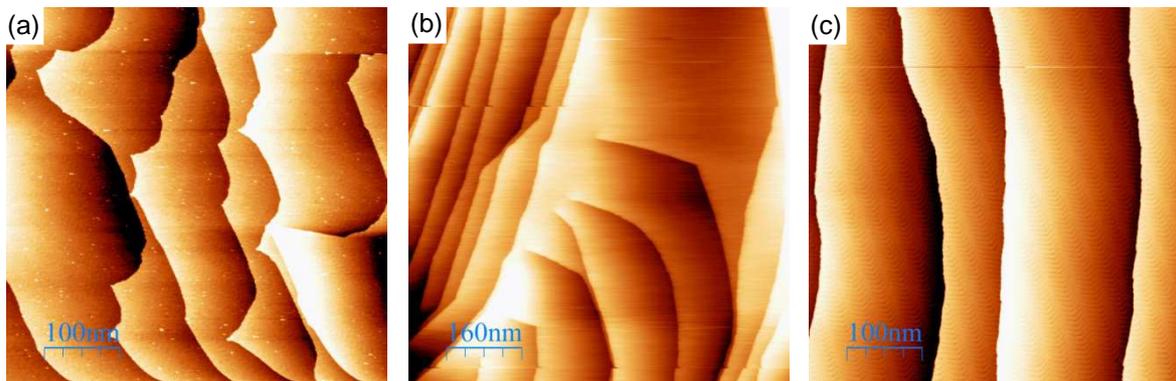


Figure 2-2 – Observations STM de la surface Au(111) en cours de préparation ; (a) la surface n'est pas encore assez propre, des adsorbats (points blancs) sont encore présents sur les terrasses et les marches ne sont pas droites du fait de leur présence ; (b) mise en évidence de la présence de dislocations ; (c) surface propre prête à l'utilisation. Avec ce type de surface la diffusion des molécules sur les terrasses sera facilitée et l'observation sera également plus simple à interpréter.

2.2. Techniques de caractérisation

Afin de déterminer le comportement en température des molécules fonctionnalisées synthétisées au cours de ces travaux ainsi que leur aptitude à polymériser, des analyses sont réalisées par thermogravimétrie (ATG) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry). Les réseaux 2D sur surface formés à partir des molécules sont eux caractérisés par microscopie à effet tunnel (STM) afin d'observer leur architecture à l'échelle atomique. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été également utilisée afin d'étudier la présence des molécules adsorbées et leurs interactions chimiques.

2.2.1. Analyses thermiques

D'une façon générale, l'analyse thermique consiste à mesurer l'évolution d'une propriété physique d'un échantillon soumis à une variation de température. Dans le cas de l'ATG, c'est l'évolution de la masse qui est observée, avec la DSC ce sont les échanges thermiques avec le milieu extérieur, c'est-à-dire les variations calorimétriques, qui sont mesurés.

2.2.1.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est la mesure de la variation de la masse d'un échantillon soumis à un régime de température linéaire ou modulé. Un appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un

four, d'une microbalance, d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données.

L'appareil utilisé dans ces travaux est un Q500 de la marque TA instrument (Figure 2-3). L'échantillon est placé dans un creuset en alumine suspendu dans le four. A l'autre extrémité, une thermobalance mesure le changement de masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps. Dans cette étude les analyses sont réalisées sous atmosphère inerte avec une rampe de 10°C/min.

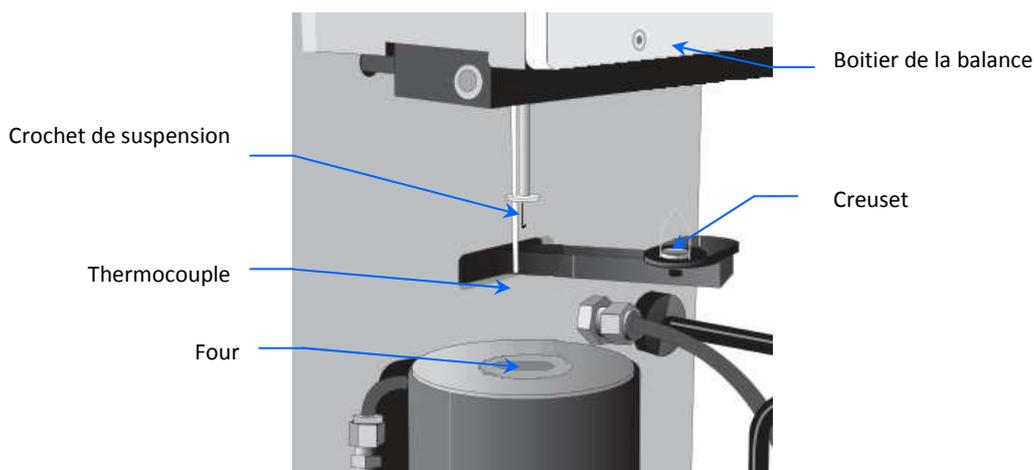


Figure 2-3 – Schéma de l'appareil ATG Q500 ; Le creuset est déplacé à l'aide d'un bras automatisé qui permet de le suspendre au crochet. Une fois l'échantillon en place, le thermocouple est à environ 2mm de l'échantillon. La balance est reliée à l'échantillon par l'intermédiaire du crochet. Avant analyse, le four remonte jusqu'au boîtier ce qui permet d'obtenir une enceinte hermétique et ainsi de contrôler l'environnement en purgeant avec un gaz inerte ou réactif.²

2.2.1.2. Calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) mesure les températures et les flux de chaleur associés aux transitions dans une matière en fonction du temps et de la température dans une atmosphère contrôlée. Ces mesures fournissent des informations qualitatives et quantitatives sur les transformations physiques et chimiques entraînant des échanges de chaleur endothermiques ou exothermiques, ou des variations de capacité calorifique. En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à balayage peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition.

Deux grandes familles d'appareillages existent les DSC à flux de chaleur et les DSC à compensation de puissance. Dans le cas de la méthode à flux de chaleur, la référence et l'échantillon sont placés dans un même four. Une sonde de platine permet de contrôler et d'enregistrer l'évolution de la température de l'appareil. Le signal température est ensuite converti en signal de

puissance calorifique. Avec le fonctionnement par compensation de puissance, l'échantillon et la référence sont placés dans deux fours différents mais dans une même enceinte calorifique. La variation de température entre les deux fours se fait simultanément par la même quantité de calories ce qui permet d'avoir une température équivalente et variant de manière linéaire. Les différences d'énergies absorbées ou dégagées par l'échantillon et la référence sont mesurées. Lorsqu'une transition se produit, l'énergie de l'échantillon évolue. Un générateur de puissance va alors fournir plus ou moins d'énergie par rapport à la référence pour compenser cette variation. C'est cette variation d'énergie qui est enregistrée en fonction du temps ou de la température.

Les analyses dans cette étude sont réalisées avec un appareil à flux de chaleur de chez TA Instrument de modèle Q20 (Figure 2-4). Il est constitué d'un four et d'un bloc thermostaté permettant d'assurer des variations de température. L'enceinte est balayée par un gaz vecteur inerte. Dans ce type d'appareil l'échantillon, contenu dans un creuset métallique, et la référence, un creuset vide, sont placés sur des plateformes surélevées du bloc. Lorsque la chaleur est transférée, la différence de flux thermique vers l'échantillon et vers la référence est mesurée par l'intermédiaire de thermocouples. A partir de cette différence de température, et après calibration de l'appareil, on obtient le flux de chaleur :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R} \cdot k \quad (2.1)$$

Avec $\frac{dQ}{dt}$ le flux de chaleur (mW), ΔT la différence de température entre l'échantillon et la référence (°C), R la résistance thermique (°C/mW) et k le facteur de correction lié aux calibrations.

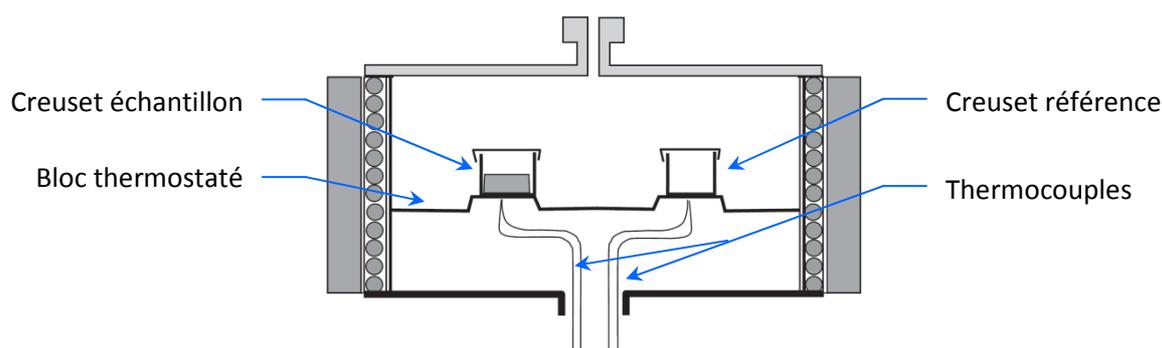


Figure 2-4 – Schéma d'une DSC à flux de chaleur : la référence et l'échantillon sont placés dans le même four sur un bloc thermostaté. Les variations de température sont mesurées individuellement pour chaque creuset à l'aide de thermocouples.¹⁷

L'utilisation de la DSC dans cette étude se limite à la caractérisation de la réaction de polymérisation des molécules du point de vue de la température d'activation et de l'énergie mise en jeu. Les conditions d'analyses utilisées sont une rampe de 10°C par min avec un flux d'azote

de 20ml/min. L'étalonnage est réalisé avec de l'indium. Par convention sur les courbes DSC présentées dans ce rapport, le sens exothermique est montant.

2.2.1.3. Comparaison des résultats

Les valeurs de température entre les deux techniques ne sont pas similaires du fait des conditions expérimentales et du principe de mesure de chacune d'elles. En ATG, la température de réaction ou du phénomène est liée à une perte de masse de l'échantillon alors que pour la DSC elle est donnée pour une différence de flux de chaleur entre l'échantillon et une référence. Pour un même phénomène les deux techniques pourront donc avoir des températures un peu différentes.

2.2.2. Le microscope à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscope)

Le microscope à effet tunnel (STM) est une technique de microscopie en champ proche, aussi appelée microscopie à sonde locale, inventée en 1981 par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer dans les laboratoires d'IBM à Zurich qui permet d'observer des surfaces à l'échelle atomique.¹⁰³ Cette invention leur value le prix Nobel de physique en 1986 partagé avec Ernst Ruska, père de la microscopie électronique conventionnelle dans les années 1930.

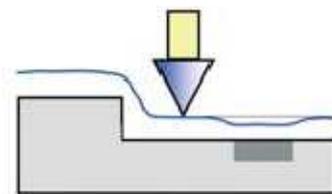


Figure 2-5 – Trajectoire de la position moyenne de la sonde d'un microscope à sonde locale le long d'une surface tandis qu'un système ajuste Z pour que l'interaction pointe-surface reste constante. Quand la surface est homogène, cette trajectoire reflète la topographie. Lorsqu'elle présente une hétérogénéité chimique (zone foncée) qui modifie cette interaction, la trajectoire est modifiée.³

2.2.2.1. Principe et Fonctionnement du STM

Le STM est un microscope à balayage mesurant un courant tunnel résultant de l'application d'une différence de potentiel entre une pointe métallique et une surface conductrice (Figure 2-5). En approchant la sonde au voisinage de la surface ($<1\text{nm}$), le courant tunnel se crée entre les deux sous l'effet de la tension. L'intensité du courant dépend de la distance pointe-surface ; en maintenant cette interaction constante sur la surface lors du balayage, cela reflète le relief de l'échantillon. Cependant lorsque des hétérogénéités physico-chimiques superficielles perturbent l'interaction, le profil s'écarte du relief de l'échantillon. Les différents systèmes composants le STM sont schématisés Figure 2-6. Les parties essentielles du STM sont la pointe, le système de déplacement de cette pointe grâce à un tube piézoélectrique et également tout le dispositif électronique permettant la

polarisation mais aussi la mesure des courants et l'asservissement de la pointe. Le traitement du signal et sa conversion en image sont également des étapes importantes de cette microscopie.

Dans notre équipe, le contrôle du STM et l'acquisition des images sont réalisés à l'aide du logiciel et de l'électronique Omicron. Le traitement des images est ensuite effectué à l'aide du logiciel WSxM 5.0 développé par nanotec.¹⁰⁴ L'appareil STM utilisé, est un modèle commercial de chez Omicron de type VT-STM. Ce type d'instrument peut travailler à des températures comprises entre -180 et 200°C. Le système pointe-échantillon est monté sur une nacelle suspendue à 4 ressorts afin d'amortir, par un système de courants de Foucault, une grande partie des vibrations qui perturberaient le fonctionnement du STM.

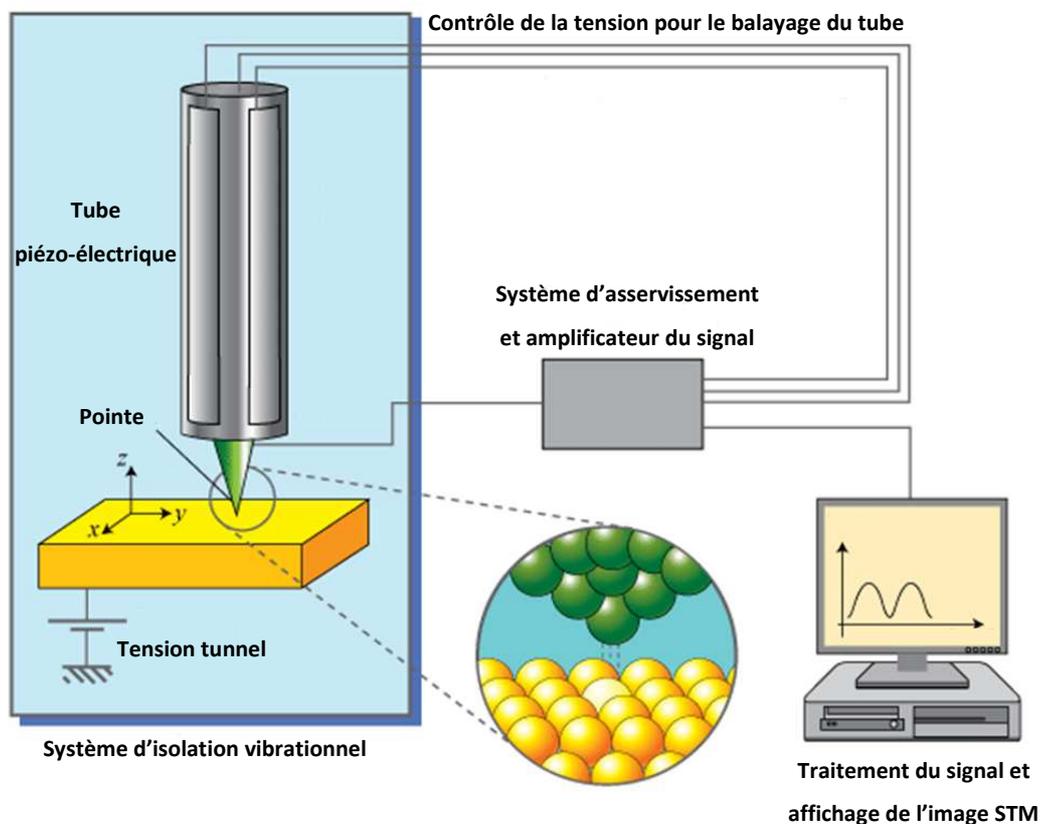


Figure 2-6 – Schéma du fonctionnement d'un microscope à effet tunnel. La pointe et l'échantillon sont placés dans un équipement permettant d'amortir les vibrations extérieures. La polarisation de l'échantillon par rapport à la pointe permet la création du courant tunnel lorsque l'épaisseur de vide est faible entre les deux électrodes. Une fois le courant établi, le balayage de la pointe est assuré par un tube piézo-électrique permettant le déplacement dans les trois directions x , y et z . Un système d'asservissement permet de contrôler la distance pointe-échantillon afin de garder le courant constant lors du balayage. Le signal est ensuite traité par ordinateur pour obtenir l'image STM.⁴

L'acquisition d'images STM ayant une forte résolution nécessite l'utilisation de pointes de qualité. Les pointes sont réalisées en tungstène et leur forme effilée est obtenue par attaque électrochimique dans une solution de soude. Cette technique permet d'obtenir des pointes pouvant atteindre la résolution atomique (Figure 2-7). La forte dépendance du courant en fonction de l'épaisseur du vide est de l'ordre d'une décade/Å, ce qui implique que seul l'apex de la pointe

participe au courant tunnel. L'atome de la pointe le plus proche de la surface contribue à près de 90% dans l'échange électronique, le STM dispose alors d'une sonde atomique qui nécessite un déplacement très précis sur l'échantillon. La pointe est pour cela placée sur un support qui prend place sur un tube piézo-électrique. Grâce à ce tube qui se dilate ou se contracte lorsqu'une tension est appliquée (avec une sensibilité de $50\text{\AA}/\text{V}$), le déplacement de la pointe est contrôlé très précisément et offre une résolution exceptionnelle en déplacement de $1/10^{\text{ème}}\text{\AA}$ latéralement et de $1/100^{\text{ème}}\text{\AA}$ verticalement.

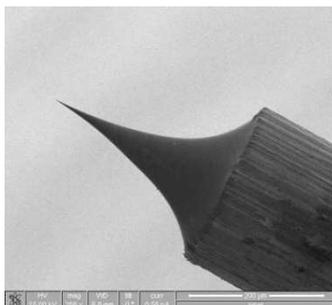


Figure 2-7 – Image d'une pointe de STM en tungstène obtenu par microscope électronique en balayage (MEB). Cette image montre le profil que doit avoir la pointe pour permettre une bonne résolution.¹

La première étape du fonctionnement du STM consiste à approcher la pointe de l'échantillon jusqu'à la détection d'un courant tunnel obtenu grâce à la polarisation entre l'échantillon et la pointe. Le balayage de la surface peut ensuite être réalisé suivant différents modes de fonctionnement, dans notre cas nous travaillons en mode courant constant. Le courant tunnel mesuré en chaque point de la surface est comparé à un courant de consigne. Une boucle de régulation ajuste via le tube piézo-électrique la distance pointe-échantillon afin de conserver la consigne. Lorsque le courant mesuré lui est supérieur, la pointe recule, et dans le cas contraire la pointe se rapproche. La conversion de la tension appliquée au tube piézo-électrique dans une échelle de couleur donne l'image STM. L'électronique utilisée nécessite donc de pouvoir mesurer des intensités de courant de l'ordre du pA. Le STM offre ainsi la possibilité d'observer des surfaces conductrices, par le biais de la mesure du courant tunnel, tant à des échelles nanométriques que micrométrique. L'interprétation correcte des images STM nécessite de comprendre la formation de ce courant tunnel.

2.2.2.2. L'effet tunnel et le courant tunnel dans le STM

En mécanique classique, un électron rencontrant une barrière de potentiel ne peut la traverser s'il possède une énergie inférieure à celle de la barrière. Dans une approche quantique, la fonction d'onde associée à l'électron n'est pas nulle à l'intérieur et au-delà de la barrière de potentiel. L'électron peut donc la franchir si celle-ci n'est pas trop grande, c'est l'effet tunnel. Le vide, milieu isolant, représente cette barrière de potentielle pour la création d'un courant tunnel entre la

pointe et l'échantillon tous deux conducteurs. Lorsque l'épaisseur de vide est assez faible (<nm), un transfert d'électrons s'effectue alors à travers le milieu isolant.

La formulation du courant tunnel permet de mieux comprendre et interpréter les images obtenues. Des travaux ont permis d'obtenir une expression du courant prenant en compte les différents paramètres mis en jeu. A partir du formalisme de Bardeen,¹⁰⁵ qui simplifie considérablement le phénomène, Simmons¹⁰⁶ a obtenu une première expression du courant tunnel valable uniquement dans le cas d'électrons libres et pour de faibles tensions :

$$I_t \propto V_t e^{-2kd} \text{ et } k \propto \left(\frac{\Phi_1 + \Phi_2}{2} \right) \quad (2.2)$$

avec I_t le courant tunnel, V_t la tension tunnel et d la distance pointe-surface.

Cette relation montre que le courant est directement proportionnel à la différence de potentiel et dépend exponentiellement de la distance entre les deux électrodes. En pratique, lors du fonctionnement du microscope, le courant tunnel est de l'ordre du nA, la tension du Volt et le travail de sortie est d'environ 5eV pour les métaux. La variation du courant tunnel est alors d'une décade pour une variation d'un angström de la distance pointe-échantillon.

Un modèle plus précis encore prenant en compte la géométrie de la pointe et la forme des fonctions d'ondes associées aux états électroniques de la surface a été établi par Tersoff et Hamann.^{107,108} En se limitant aux faibles tensions et aux faibles températures dans leurs travaux, ils ont déterminé l'expression du courant suivante :

$$I_t \propto V_t \frac{R^2}{k^4} e^{2kR} \cdot D_{pointe}(E_F) \cdot \rho_{surface}(\vec{r}_0, E_F) \quad (2.3)$$

avec R rayon de la sphère modélisant la pointe centrée en \vec{r}_0 , $D_{pointe}(E_F)$ la densité d'état électronique de la pointe au niveau de Fermi et $\rho_{surface}(\vec{r}_0, E_F)$ la densité électronique locale de la surface au niveau de Fermi au point en \vec{r}_0 (Figure 2-8).

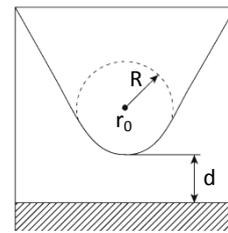


Figure 2-8 – Géométrie de la pointe dans le modèle de Tersoff et Hamann

Cette relation montre que le courant tunnel est directement proportionnel à la densité d'état de la pointe et à la densité d'états locale de l'échantillon au niveau de Fermi, évaluée à la position \vec{r}_0 correspondant au centre du rayon de courbure de la pointe. Les images STM représentent donc une mesure locale des courbes d'isodensité électronique ce qui nécessite de prendre en compte l'influence des densités d'état dans l'interprétation des images.

Tersoff et Hamman ont montré que, selon leur modèle, la résolution spatiale du microscope vaut :

$$\Delta_{xy} = [2k^{-1}(R + d)]^{1/2} \quad (2.4)$$

Cette formule établit que c'est la finesse de la pointe qui joue sur la qualité de résolution du STM. Plus le rayon de courbure de la pointe est petit et plus la résolution sera fine. Le rapprochement de la pointe vers de la surface permet également d'améliorer la résolution. Avec cette approche la résolution théorique ne serait que de l'ordre de la dizaine d'angströms or les atomes d'une surface métallique sont observables avec le STM. D'autres modèles ont montré qu'une telle résolution était possible en utilisant différentes orbitales pour la pointe.

2.2.2.3. Observations STM de molécules organiques sur surface

Avant les premières observations de molécules sur surface à l'aide d'un STM,^{109,110} la question s'est posée de savoir si des molécules adsorbées pouvaient être imagées du fait de leur caractère isolant ou semi-conducteur. Le courant tunnel est proportionnel à la densité locale d'état de l'échantillon au niveau de Fermi comme vu avec le modèle de Tersoff et Hamann or les molécules organiques ont généralement une énergie de gap entre l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'orbitale moléculaire vacante la plus basse (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) très importante comparée à la tension utilisée pour l'acquisition des images. De ce fait, les molécules seraient transparentes au STM. Cependant les molécules adsorbées interagissent fortement avec la surface métallique entraînant des modifications de leur orbitale moléculaire et rendant alors les molécules visibles.

L'observation des molécules est influencée par différents paramètres notamment la tension appliquée entre la pointe et l'échantillon, qui permet de jouer sur les différentes orbitales moléculaires impliquées dans la formation du courant tunnel mais aussi le site d'adsorption des adsorbats¹¹¹ et également de la géométrie de la molécule sous l'influence de la surface¹¹². Ces différents paramètres modifient l'apparence des molécules qui peuvent être imagées aussi bien comme une protubérance sur la surface ou une dépression. Cela vient du fait que la présence des molécules entraîne un enrichissement ou un appauvrissement de la densité électronique ce qui modifie la densité d'états locale de la surface. En règle générale, les molécules adsorbées sont imagées en dépression lorsque leur électronégativité augmente ou que leur polarisabilité diminue.¹¹³

Le courant tunnel dépend de la densité d'état de la pointe si bien que celle-ci influence fortement l'imagerie. Les contaminations qui peuvent se fixer sur la pointe lors du balayage de l'échantillon vont fortement affecter les images STM obtenues. La qualité de la pointe est le

paramètre le plus critique lors de l'observation de l'échantillon, une attention particulière est prise avant toute observation afin de nettoyer la pointe des impuretés qui auraient pu s'y fixer. Les conditions d'observations des molécules en courant et en tension ne modifient pas l'imagerie lorsque la pointe est stable et propre. **C'est pourquoi dans la suite de ce manuscrit les conditions tunnels ne sont pas précisées. Les images sont en général réalisées à des courants compris entre 0,2nA et 0,8nA pour des tensions comprises entre 0,8V et 1,7V avec une polarité positive ou négative.**

2.2.3. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons par rayons X (RX) ou spectroscopie d'électron pour l'analyse chimique (ESCA) est une technique de caractérisation de surface développée par Kai Siegbahn à l'université d'Uppsala en 1960 pour laquelle il reçut le prix Nobel de Physique en 1981.¹¹⁴ C'est une analyse qui utilise la photoionisation des niveaux de cœur, pour mesurer la distribution en énergie cinétique des photoélectrons émis afin de déterminer la composition et l'état électronique d'un échantillon. Le très faible libre parcours moyen des électrons dans la matière condensée rend la technique particulièrement sensible à l'extrême surface du solide étudié.

L'analyse XPS est réalisée sous UHV afin que les photoélectrons émis soient analysés sans interférer avec l'environnement. L'utilisation de la photoémission comme technique spectroscopique nécessite l'emploi d'une source monochromatique pour irradier la surface et d'un détecteur de photoélectrons permettant de mesurer leur énergie comme présenté sur la Figure 2-9. La source de rayons X est fixe c'est-à-dire qu'elle fournit une longueur d'onde. Dans notre cas c'est l'aluminium qui est utilisé et qui fournit une radiation principale $K\alpha$ de 1486,6eV. L'énergie du photon définit la valeur d'énergie cinétique maximal qui pourra être mesurée. L'analyseur hémisphérique permet de séparer les électrons émis suivant leur énergie et de mesurer le flux d'électrons à chaque pas en énergie. La séparation est réalisée en utilisant un champ électrique entre deux surfaces hémisphériques.

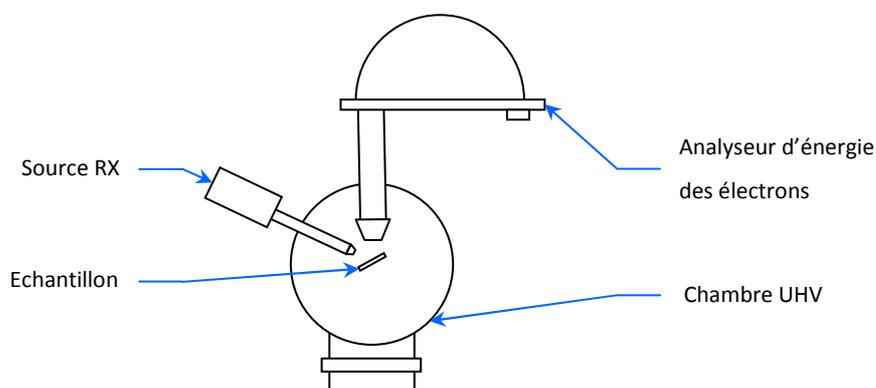


Figure 2-9 – Illustration schématique du dispositif expérimental pour l'analyse XPS

Les photons ($h\nu$) émis par la source sont absorbés par les atomes de l'échantillon ce qui conduit entre autre à leur ionisation et à l'émission d'un électron de cœur. Le photon disparaît pour cela en cédant la totalité de son énergie à l'électron qui est éjecté de son orbitale si et seulement si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison (E_l) de l'électron. L'électron peut alors quitter l'atome avec une énergie cinétique (E_c). Si cette énergie est plus importante que le travail de sortie du matériau (Φ), l'électron passe dans le vide. Les électrons émis sont alors collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques. A partir du principe de la conservation de l'énergie, il est ensuite possible de déterminer l'énergie de liaison de l'électron émis et ainsi sa provenance grâce à la relation suivante au premier ordre :

$$E_l = h\nu - E_c - \Phi \quad (2.5)$$

Chapitre 3

Etude des acides diboroniques BDBA fonctionnalisés

Ce chapitre concerne l'élaboration de réseaux 2D covalents nanoporeux fonctionnalisés obtenus à partir des acides boroniques. Dans le but d'apporter de nouvelles propriétés au réseau nanoporeux, l'utilisation de molécules similaires au BDBA présentant des groupes fonctionnels en périphérie du cycle aromatique va être étudiée. Dans un premier temps seront présentées les différentes synthèses chimiques qui ont permis d'accéder aux monomères diboroniques fonctionnalisés. La présence des substituants va entraîner une modification des propriétés de la molécule. De ce fait avant, de les utiliser sous UHV, leur comportement a été étudié afin de déterminer l'influence de la fonctionnalisation sur la stabilité de la molécule et sur la réaction de polymérisation. Enfin le potentiel de ces acides diboroniques fonctionnalisés pour la formation de réseaux nanoporeux covalents 2D sur des substrats métalliques sera présenté. Ces travaux permettront d'étudier les mécanismes intervenant lors de la polymérisation sur surfaces et dans la formation des réseaux en fonction de la réactivité des acides boroniques et de la structure de ces molécules.

3.1. Synthèse des molécules fonctionnalisées

L'élargissement des travaux initialement développés sur la molécule de référence BDBA vers des réseaux aux pores fonctionnalisés nécessite la synthèse d'acides diboroniques sophistiqués. Des groupements fonctionnels variés ont pour cela été introduit par substitution des hydrogènes du noyau aromatique de BDBA. Ces fonctions se retrouveront ainsi après polymérisation au niveau des pores du réseau (Figure 3-1). Les fonctionnalités ciblées ont été choisies d'une part pour leur influence sur la réactivité des acides boroniques mais aussi en prévision des propriétés qu'elles pourraient apporter au réseau. Un des intérêts serait d'avoir des groupements dans les pores qui permettrait d'initier de nouvelles réactions ou qui présenteraient la possibilité de capturer des atomes ou des molécules en formant des interactions avec eux. Les modes opératoires des synthèses et les analyses des produits isolés sont regroupés dans l'Annexe A.

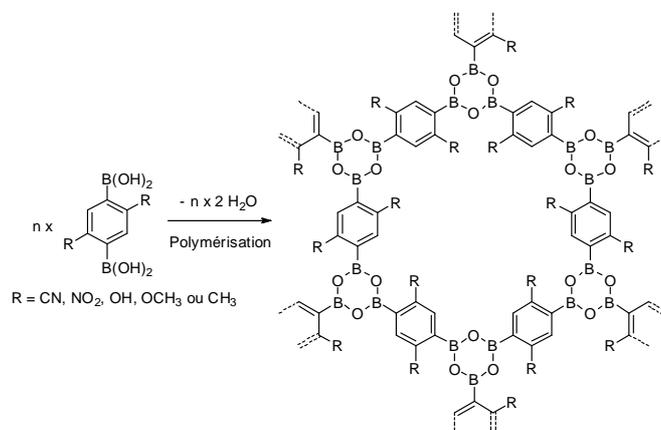


Figure 3-1 Schématisation du réseau pouvant être obtenu à partir d'une molécule de BDBA difonctionnée

3.1.1. Stratégies de synthèse

A ce jour, seul un nombre limité d'acides 1,4-benzènediboronique fonctionnalisés est répertorié dans la littérature. Le défi qui consiste à combiner au sein d'une seule molécule diverses fonctions nécessitant souvent des stratégies de synthèses incompatibles entre elles en est la principale raison.

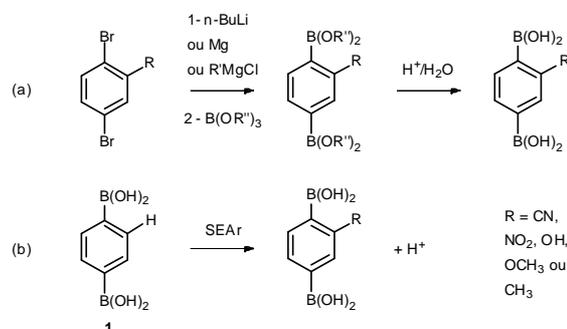


Figure 3-2 – Stratégies de synthèse d'acides diboroniques dans le cas monosubstitué (a) à partir d'un précurseur fonctionnalisé ou (b) par substitution électrophile aromatique (SEAr) sur BDBA

Deux stratégies de synthèse distinctes ont été envisagées afin de fonctionnaliser le monomère à savoir la pré-fonctionnalisation d'un dérivé dibromé qui sera par la suite converti en acide diboronique ou comme alternative possible, la post-fonctionnalisation de l'acide 1,4-benzènediboronique (BDBA) par les groupements souhaités. La première (Figure 3-2a) s'inspire des synthèses de BDBA présentées dans les travaux de Nielsen et al.¹¹⁵ Dans la littérature, la méthode de synthèse la plus courante pour greffer un acide boronique sur un groupe aryle met en jeu un intermédiaire organométallique de type lithien¹¹⁶ ou magnésien¹¹⁷ formé à partir d'un précurseur bromé qui réagit ensuite avec un ester de borate. Dans notre cas, l'approche mise en jeu consiste à utiliser un précurseur dibromé convenablement fonctionnalisé puis de le convertir par ce procédé en diacide. Cette voie, consistant à passer par un intermédiaire lithien, est notamment utilisée de manière courante pour la synthèse d'acides diboroniques aromatiques disubstitués par des chaînes alkyles.^{116b} La seconde stratégie consiste à greffer le groupement fonctionnel désiré sur la molécule de BDBA (**1**) à l'aide de réactions de substitutions électrophiles aromatiques (i.e. réactions de Friedel et Craft) typiques de la fonctionnalisation des aromatiques (Figure 3-2b). L'acide 2-nitro-1,4-benzènediboronique a déjà été synthétisé de cette façon par nitration direct de BDBA¹¹⁸. Cependant, l'établissement d'une méthode générale de synthèse dans le but d'obtenir une large gamme d'acides diboroniques n'a pas pu être réalisée car les substituants sur le noyau aromatique peuvent générer des effets électroniques indésirables voir même ne pas être compatibles avec certaines réactions telle que la lithiation. Ce problème d'incompatibilité fonctionnelle s'est notamment manifesté lors de la synthèse des acides diboroniques **2** à **4** (Figure 3-3).

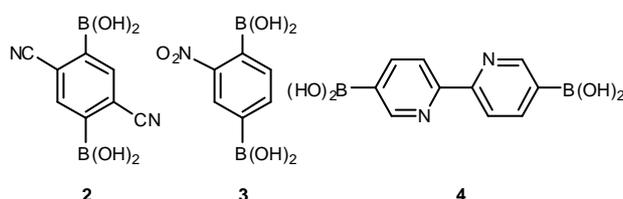


Figure 3-3 – Structure des acides diboroniques **2** à **4**

3.1.2. Réactions mises en œuvre

La synthèse de l'acide 2,4-dicyano-1,4-benzènediboronique (**2**) a été envisagée dans un premier temps par lithiation du 1,4-dicyanobenzène, ce groupement étant *ortho/para* directeur. Dans ce cas, les groupement nitriles jouent normalement le rôle de groupe de méthalation directe (DMG) et permettent la formation des lithiens en ortho sans passer par un échange avec un halogène. Malheureusement dans le cas de *n*-BuLi, cette base étant également fortement nucléophile, la réaction a uniquement conduit, après hydrolyse, à la formation de la diketone **5** par addition nucléophile du butyl lithium sur les nitriles avec un rendement de 47% (Figure 3-4). En

utilisant une base non-nucléophile comme le lithium 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (LTMP)¹¹⁹, la déprotonation en ortho du groupement nitrile ne se produit pas et le réactif de départ est intégralement récupéré. De la même façon, en utilisant le *n*-BuLi sur le 1,4-dibromo-2-nitrobenzène, l'échange entre le métal-halogène ne se réalise que sur le brome en méta du groupement nitro, conduisant à la formation du 1-bromo-4-butyl-2-nitrobenzène (**6**) avec un rendement de 63%. Les essais réalisés avec le chlorure de phénylmagnésium¹²⁰ pour réaliser un échange de type halogène avec réactif de Grignard ne permettent d'obtenir que l'acide monoboronique (**7**) à un rendement de 36%. Dans le même registre, aucun échange métal-halogène ne se produit lors de l'addition du *n*-BuLi sur le 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine du fait de la désactivation induite par les fonctions pyridines. Enfin, les tentatives de réactions organocatalysées ont conduit à la complexation du catalyseur due à l'effet chélateur de la bipyridine. Ces exemples montrent la difficulté de cette chimie de pré-fonctionnalisation des acides diboroniques aromatiques.

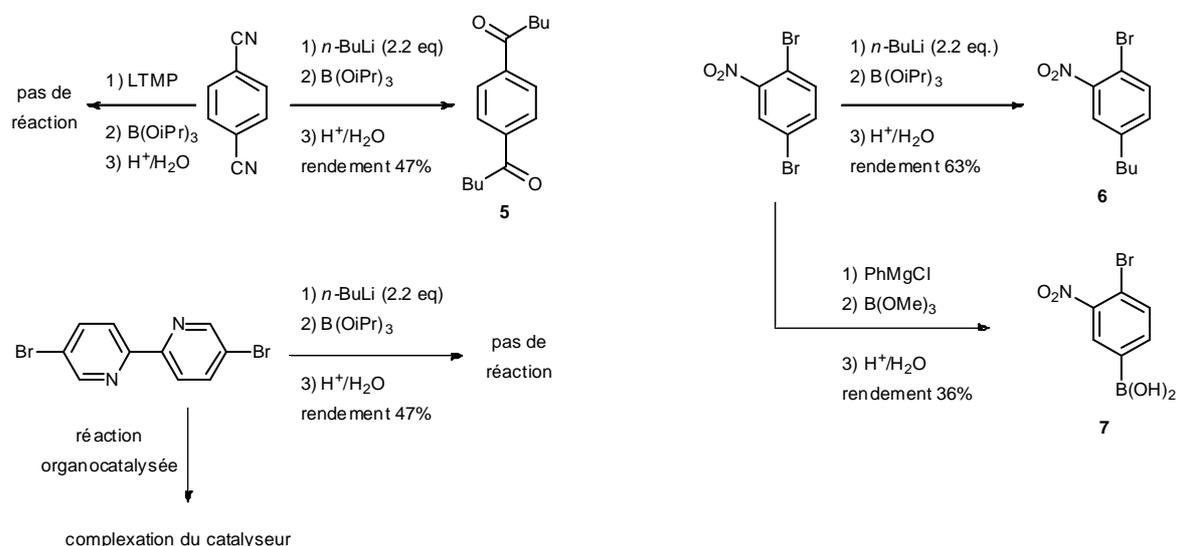


Figure 3-4 – Différents essais de synthèse des composés **2** à **4** illustrant les effets électroniques indésirables des substituants de l'aromatique

En début de ce chapitre, on a noté que la synthèse des acides boroniques aromatiques dans la littérature était principalement réalisée par passage par un intermédiaire lithien ou magnésien. Ces deux voies de synthèses ont été explorées pour accéder aux acides diboroniques désirés. La première stratégie consiste lors d'une première étape à générer le lithien par un échange métal-halogène avec du *n*-BuLi, puis à engager le dianion en réaction avec un trialkyle borate suivi en dernière étape par une hydrolyse en milieu acide. Cette stratégie de synthèse était attendue comme une solution permettant un accès direct aux acides diboroniques avec un rendement élevé. Cependant, à l'usage, les différents essais réalisés n'ont pas tous conduits à la formation des acides diboroniques souhaités (Figure 3-5). Malgré de nombreuses tentatives, au mieux une seule fonction acide boronique a pu être greffée à partir des précurseurs dibromés **8**, **9** et **10** conduisant à la

formation des acides monoboronique **11**, **12** et **13**. En utilisant ce protocole, seuls les acides diboroniques **14**, **15** et **16** ont été synthétisés avec des rendements respectifs de 55%, 10% et 60%. La même approche a été utilisée avec succès dans d'autres travaux pour la synthèse de l'acide 2-méthyle-1,4-benzènediboronique¹²¹ (**16**) et également pour l'acide 2,5-diméthyle-1,4-benzènediboronique¹²² (**22**) mais cette voie n'a pas été testée dans ce dernier cas. L'acide diboronique **14** a été obtenu à partir du précurseur **17** préparé de deux manières, soit par alkylation du 2,3-dibromo-1,4-hydroquinone (**18**) soit par bromation du 1,4-diméthoxybenzène¹²³. La même réaction sur le précurseur **17** a également conduit à la formation de l'acide monoboronique **19**. Le composé **15** est obtenu en une étape par déméthylation complète de l'aryle méthyle éther **14** réalisée par reflux dans l'acide bromhydrique concentré.

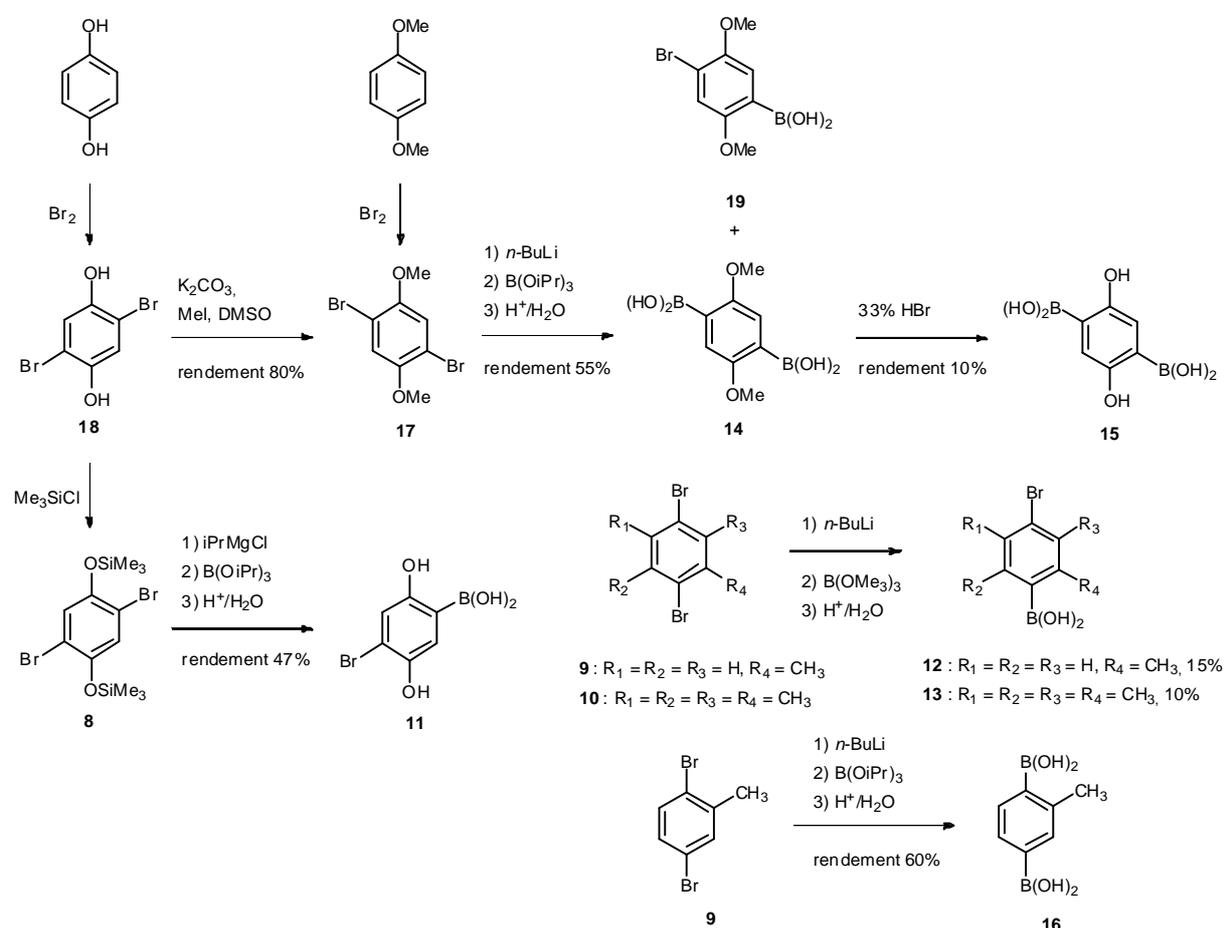


Figure 3-5 – Différents essais de synthèses réalisés à partir de précurseurs fonctionnalisés en utilisant un intermédiaire lithien (composés 11-13 et 19 acides monoboronique / 14-16 acides diboroniques)

Comme alternative à la lithiation, la préparation d'un intermédiaire de type Grignard a été envisagée. Cette technique utilisée dans les premières années de la synthèse des acides boroniques met en jeu le réactif organomagnésien, préparé par réaction du magnésium métallique sur un halogénure d'aryle, qui est ensuite utilisé dans une réaction avec un trialkyle borate pour fournir, après hydrolyse en milieu acide, l'acide boronique ciblé. A partir de ce procédé, les acides

diboroniques **22** et **23** ont pu être obtenus avec des rendements variant de 10 à 40%, à partir des composés dibromés **20** et **21**. Comme précédemment avec la synthèse du **16**, l'acide monoboronique **24** a également été obtenu comme sous-produit lors de la synthèse de **22**.

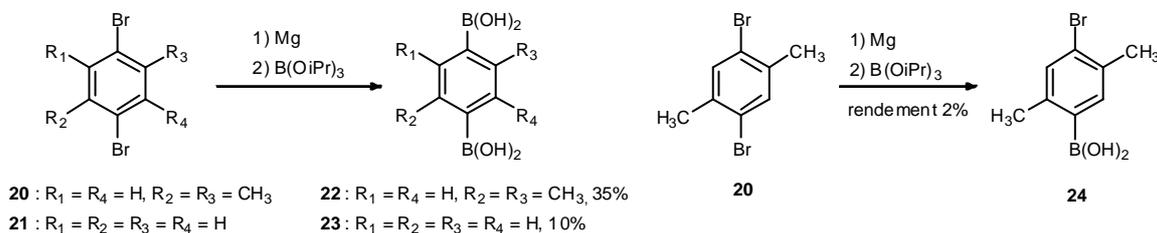


Figure 3-6 – Différents essais de synthèse réalisés à partir de précurseurs fonctionnalisés en utilisant un intermédiaire magnésien (composés **22** et **23** acides diboroniques / **24** acides monoboronique)

Enfin, pour les substituants qui ne tolèrent pas l'étape de lithiation, une seconde stratégie a été utilisée, à savoir la post-fonctionnalisation de l'acide 1,4-benzènediboronique par substitution électrophile aromatique (SEAr) (Figure 3-7). La première réaction étudiée est la nitration aromatique¹¹⁸. Elle est réalisée en milieu fortement acide (H_2SO_4 concentré) afin de former in situ l'ion nitronium (NO_2^+). Un fait intéressant est que dans ces conditions BDBA est stable et la nitration conduit bien à la formation du composé **25** avec un rendement de 65%. Cependant en testant des conditions plus agressives, l'introduction d'un second groupement nitro n'a pu être réalisée. Les essais de réduction de la fonction nitro du **25** pour former l'amine **26** en utilisant du chlorure d'étain ($SnCl_2$), l'hydrazine avec un catalyseur (Zn ou NiAl), ou bien encore par hydrogénation catalytique avec Pd/C ont tous avorté et ont conduit à la dégradation du réactif. Deux autres types de SEAr ont été étudiés i.e. l'acylation de Friedel et Craft et l'halogénéation aromatique toutes les deux catalysées par un acide de Lewis. L'acylation de Friedel et Craft permet de greffer une fonction acétyle mais l'acylation multiple n'est pas autorisée, la première fonction désactivant le cycle. L'halogénéation aromatique permet, quant à elle, de greffer plusieurs fonctions halogènes sur le cycle aromatique. Étonnamment, toutes les tentatives de réaction catalysée avec un acide de Lewis sur BDBA pour introduire soit un acétyle (**27**) ou des halogènes (**28, 29**) n'ont pas fonctionnées.

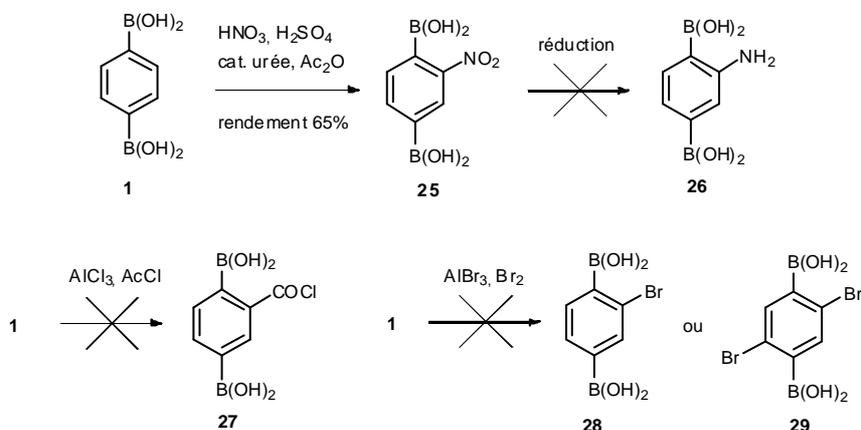


Figure 3-7 – Différents essais de synthèse réalisés par post-fonctionnalisation de BDBA (**1**) en utilisant des réactions de substitutions électrophiles aromatiques (SEAr)

Résumé

A l'issue de ces travaux de synthèse, six molécules cibles ont été obtenues par des voies de synthèse très différentes, ceci mettant en évidence la difficulté de la chimie mise en œuvre : deux acides diboroniques monosubstitués ont été obtenus l'un avec un groupement nitro (**25**) et l'autre avec un méthyle (**16**), trois acides diboroniques bisubstitués avec des fonctions hydroxy (**15**), méthoxy (**14**) et méthyle (**22**) et également un acide diboronique tétrasubstitué méthylé (**23**) (Figure 3-8). Avant d'utiliser ces nouvelles briques moléculaires pour la formation de réseaux covalents 2D, l'influence des substituants sur les propriétés physicochimiques de la molécule va être observée par analyse thermique.

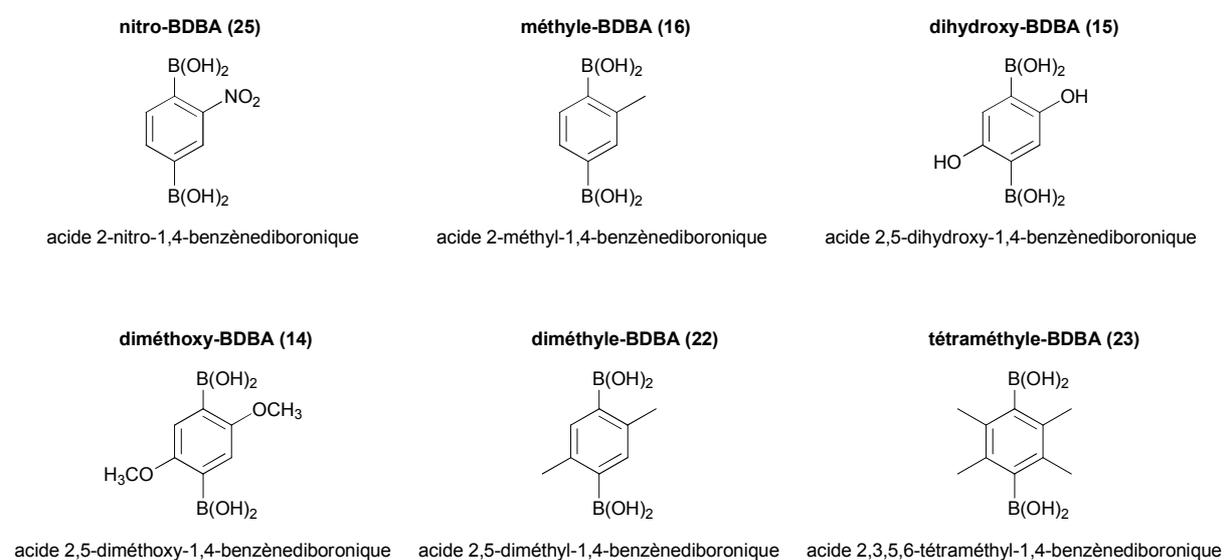


Figure 3-8 – Les 6 acides diboroniques synthétisés

A noter que les différents essais réalisés ont parfois conduit à la formation d'un composé portant un acide boronique et une fonction brome (**7**, **11**, **12**, **13** et **24**). Bien que l'objectif initial n'ait pas été de synthétiser ces composés, au cours de mes travaux, cette famille de molécule a présenté une utilité certaine. Notamment d'un point de vue chimique, ces molécules sont plus stables et offrent donc une plus large gamme de fonctionnalisation mais elles présentent un intérêt particulier dans l'élaboration de réseaux 2D covalents fonctionnalisés. L'étude de cette famille des acides bromobenzèneboronique est présentée Chapitre 4.

3.2. Etude de l'influence de la fonctionnalisation sur les propriétés de la molécule

Avant de procéder à l'élaboration des réseaux 2D sous UHV, il est important d'étudier les propriétés des molécules synthétisées, notamment en matière de stabilité thermique et de polymérisation. Une méthode simple est l'utilisation des techniques d'analyses thermiques et plus particulièrement dans notre cas de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). L'évolution des propriétés liée à la présence des substituants sera comparée par rapport à la molécule de BDBA, ce qui permettra de déterminer l'influence de ces groupements.

3.2.1. Comportement thermique de BDBA

La polymérisation des molécules contenant deux acides boroniques est obtenue par réaction de déshydratation conduisant à la formation des cycles boroxine. Chaque groupe acide boronique perd l'équivalent d'une molécule d'eau lors de cette réaction. Dans le cas des monomères acides diboroniques deux molécules d'eau sont alors perdues. Avec l'ATG il est ainsi facile d'identifier la polymérisation qui correspond à une perte de masse de 36g/mol et de déterminer la température de réaction. La DSC permet ensuite de mesurer l'énergie de réaction mise en jeu à cette température.

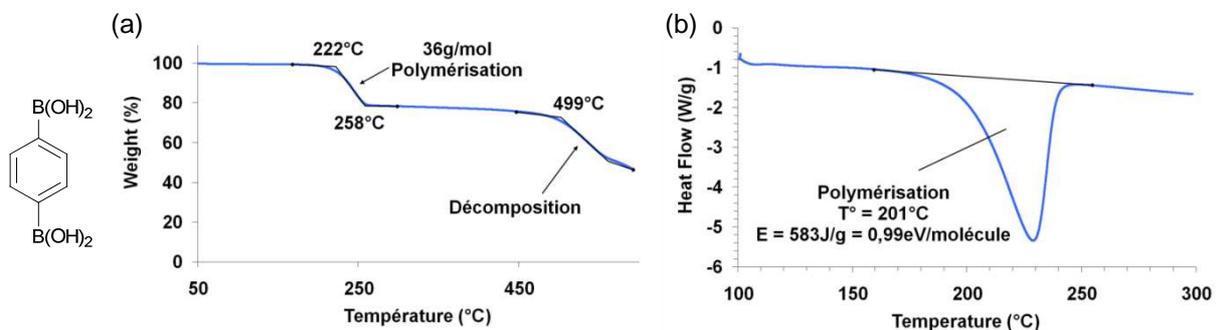


Figure 3-9 – Mise en évidence de la polymérisation de BDBA par analyses (a) ATG et (b) DSC

Les analyses thermiques sont présentées Figure 3-9 pour la molécule de BDBA. Chaque mesure est répétée trois fois et les valeurs moyennes obtenues sont reportées dans le Tableau 3-1 page 54. Les données mentionnées dans ce chapitre font donc références aux valeurs de ce tableau et non aux figures illustrant le comportement des échantillons. En ATG, la polymérisation est observée par la perte de deux molécules d'eau à une température de 218°C. Le polymère est stable jusqu'aux environs de 500°C où une nouvelle perte de masse est enregistrée due à sa décomposition. Le domaine de stabilité thermique du polymère s'étale sur environ 280°C. En DSC, la polymérisation est mesurée à une température de 198°C. La réaction est endothermique et l'énergie consommée est de 579J/g soit de 0,99eV/molécule.

3.2.2. Analyses des molécules fonctionnalisées

Avec l'ajout d'un seul groupement fonctionnel, l'allure générale des thermogrammes des molécules est assez similaire à celui de la molécule de référence BDBA même si certaines différences apparaissent (Figure 3-10).

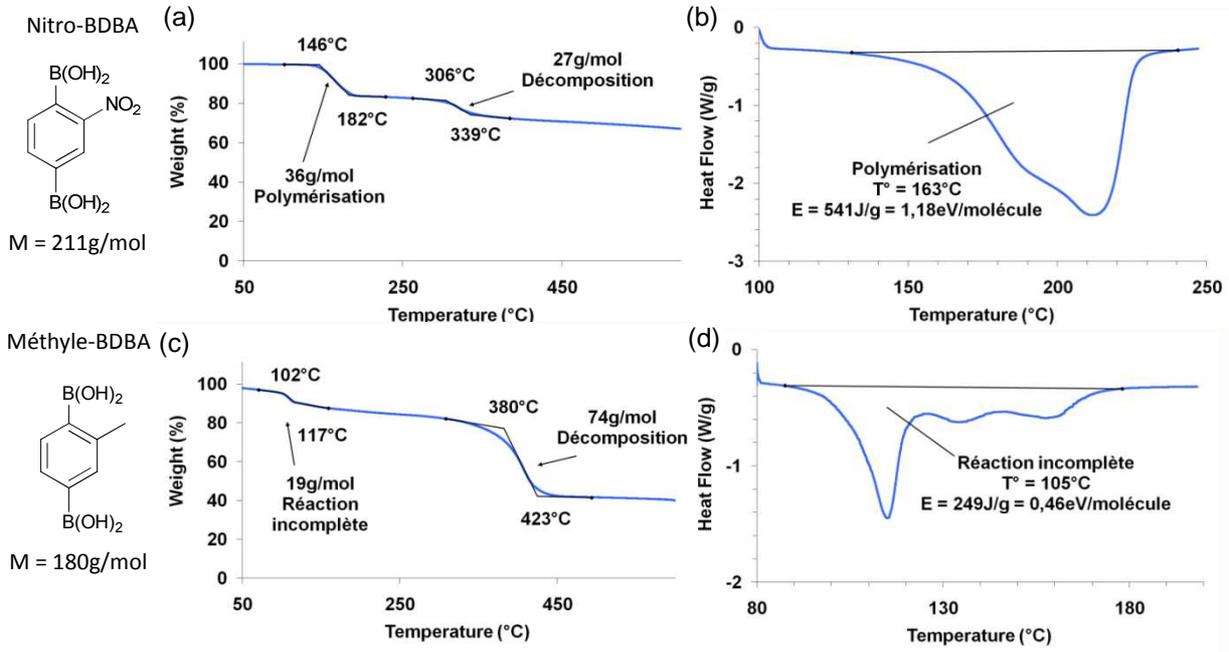


Figure 3-10 – Analyses du comportement thermique des molécules monofonctionnalisées : nitro-BDBA par (a) ATG et (b) DSC et méthyle-BDBA par (c) ATG et (d) DSC

Dans le cas du nitro-BDBA, en ATG, la polymérisation est clairement identifiée à une température moyenne de 146°C par une perte de masse de 36g/mol, l'équivalent de deux molécules d'eau comme pour BDBA. La DSC donne une température de 162°C et une énergie de 540J/g soit 1,18eV/molécule pour cette réaction dont l'ordre de grandeur est cohérent avec la molécule de référence. Le thermogramme ATG révèle également une seconde perte de masse à 302°C de 26g/mol, attribuée à la décomposition du polymère. La présence du groupement nitro diminue la température d'activation de la réaction d'environ 70°C et augmente légèrement l'énergie de réaction mais ne perturbe pas a priori la réaction de déshydratation des acides boroniques. En revanche elle provoque une diminution importante de la stabilité thermique du polymère formé qui chute de 500°C pour BDBA à 300°C dans ce cas. Avec la fonctionnalisation par un méthyle, les deux techniques d'analyses montrent que la réaction est incomplète. La perte de masse de l'ordre de 18g/mol ne correspond qu'à la perte d'un H₂O par molécule et l'énergie de réaction mesurée par DSC de 0,48eV/molécule est deux fois moins importante qu'avec BDBA. A noter que dans ce cas également les températures des réactions de déshydratation et décomposition sont plus basses. La

décomposition démarre à 380°C dans ce cas-ci avec une perte de masse de 74g/mol. L'allure de la courbe DSC montre par son étalement qu'il y a des réactions secondaires.

L'ajout d'un second substituant provoque des modifications plus importantes comme le montre les thermogrammes des trois molécules difonctionnelles qui présentent un profil bien différent de celui de BDBA (Figure 3-11).

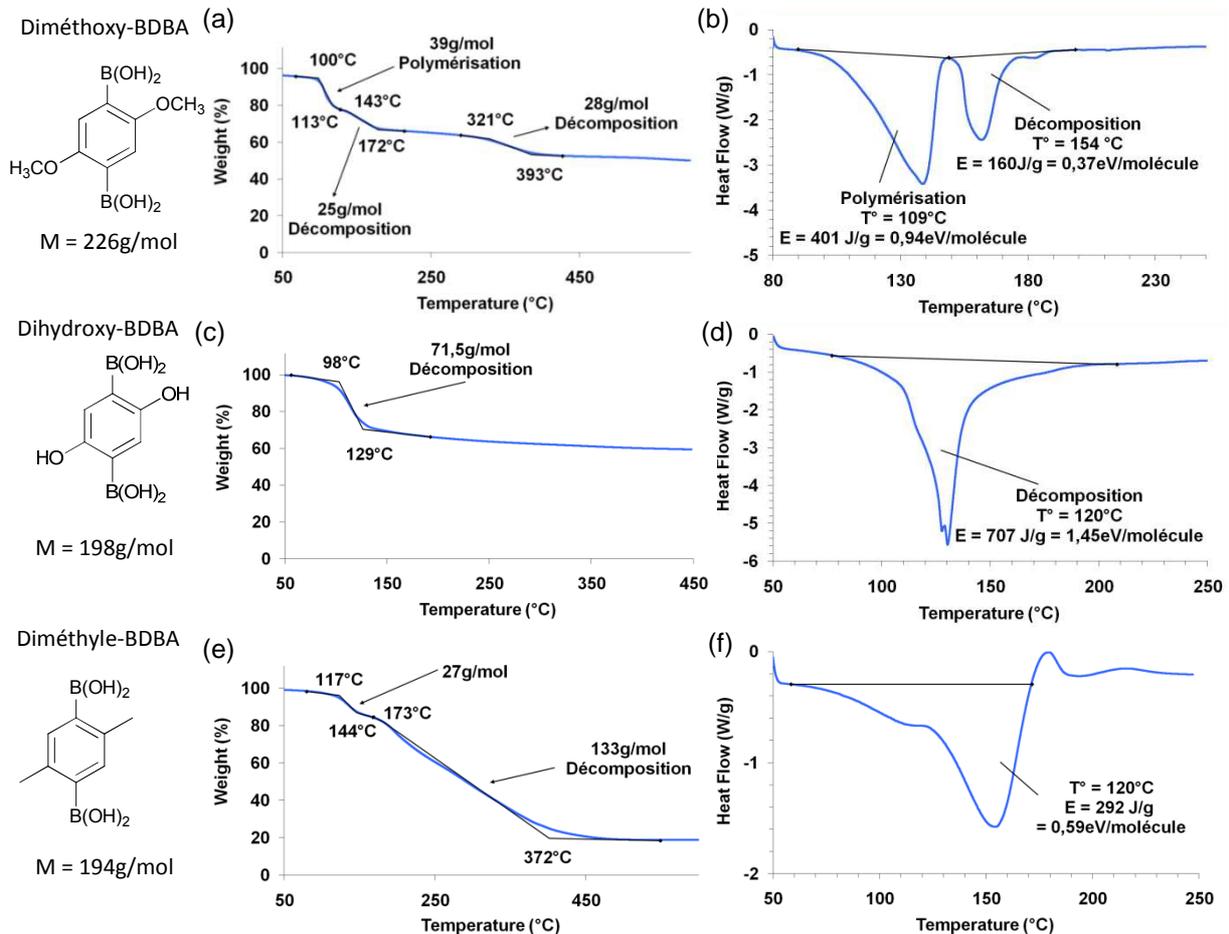


Figure 3-11 – Analyses du comportement thermique des molécules difonctionnalisées : diméthoxy-BDBA par (a) ATG et (b) DSC, dihydroxy-BDBA par (c) ATG et (d) DSC et diméthyle-BDBA par (e) ATG et (f) DSC

Avec les molécules doublement substituées, la réaction de polymérisation, toujours identifiée par une perte de masse de 36g/mol, n'est observée que pour le diméthoxy-BDBA. Cette molécule réagit à une température de 100°C en ATG et à 110°C en DSC avec une énergie similaire à BDBA de 401J/g soit 0,94eV/molécule. Une première réaction de décomposition se produit à 139°C avec une perte de masse de 25g/mol, le domaine de stabilité thermique du polymère est assez faible, de 40° environ. La présence des groupements méthoxy diminue fortement la température de réaction et la stabilité thermique du polymère. Cette diminution semble être plus marquée encore avec le dihydroxy-BDBA. En effet à 98°C en ATG une perte de masse importante de 72g/mol est observée et corrélée en DSC à un pic à 120°C dont l'énergie est élevée (680J/g soit 1,40eV/molécule).

La molécule doit probablement se décomposer à cette température, la perte de masse étant bien plus élevée que celle attendue pour la réaction. Dans le cas du diméthyle-BDBA une première perte de masse de 27g/mol a lieu à 116°C. Cette perte de masse ne correspond pas à la valeur de 36g/mol attendue par la perte de deux molécules d'eau. En DSC le phénomène est caractérisé par un pic très large à 116°C d'une énergie d'environ 0,59eV/molécule. La perte de masse et l'énergie plus faible que les valeurs attendues sont en défaveur de la polymérisation et tend à attribuer ce phénomène à la réaction incomplète des acides boroniques ou à la décomposition de la molécule. Cette première réaction est ensuite suivie en ATG par une lente décomposition démarrant à 180°C. Avec la présence de deux substituants hydroxys ou méthyles la réaction de déshydratation des acides boroniques n'est pas observée et la molécule se décompose à une température assez faible de l'ordre de 100°C.

La présence des quatre groupements pour le tétraméthyle-BDBA, modifie totalement le profil en température en comparaison avec BDBA et de nombreux phénomènes sont observés. En ATG, une première perte de masse est observée dès 40°C puis trois autres à 103°C, 203°C et 307°C (Figure 3-12). En DSC trois phénomènes sont mesurés à des températures de 84°C, 120°C et 167°C. La corrélation entre les deux techniques n'est pas claire. Cependant, il semble bien que la perte de masse de 25g/mol à 40°C corresponde à une décomposition de la molécule et non pas à la réaction de déshydratation, la température étant trop faible pour vaporiser les molécules d'eau. L'ajout de quatre groupements méthyles rend donc la molécule particulièrement instable.

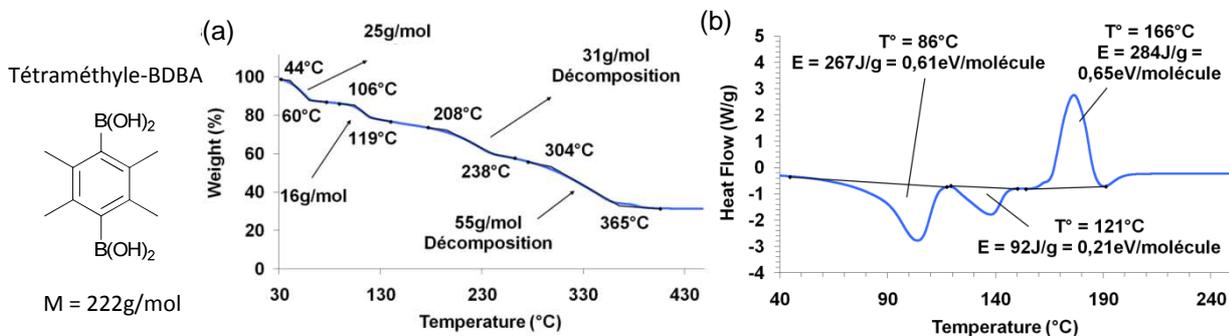


Figure 3-12 – Analyses du comportement thermique du tétraméthyle-BDBA par (a) ATG et (b) DSC

3.2.3. Estimation de l'influence de la fonctionnalisation par comparaison des données

La comparaison des résultats obtenus à partir des analyses thermiques montrent que la fonctionnalisation de la molécule de BDBA a un effet sur la réaction de polymérisation et sur la stabilité thermique. Deux facteurs ont une influence, la nature chimique des substituants et leur nombre comme le montre les résultats regroupés dans le Tableau 3-1.

Composé	Réaction				Décomposition			Stabilité thermique	Notes
	Température (°C)		Perte de masse (g/mol)	Energie (eV/molécule)	Température (°C)		Perte de masse (g/mol)		
	ATG	DSC			ATG	DSC			
BDBA	218 (+/-5)	198 (+/-3)	35	0,99	496 (+/-9)	-	51	278	Polymère
nitro-BDBA	146 (+/-7)	162 (+/-1)	36	1,18	302 (+/-2)	-	26	156	Polymère
diméthoxy-BDBA	100 (+/-4)	110 (+/-8)	38	1,14	139 (+/-4)	154 (+/-1)	25	39	Polymère
méthyle-BDBA	102 (+/-2)	106 (+/-3)	18	0,48	380 (+/-9)	-	74	278	Réaction incomplète
dihydroxy-BDBA	-	-	-	-	98 (+/-1)	120 (+/-3)	73	-	Molécule instable
diméthyle-BDBA	-	-	-	-	116 (+/-1)	116 (+/-3)	27	-	Molécule instable
tétraméthyle-BDBA	-	-	-	-	45 (+/-10)	84 (+/-4)	26	-	Molécule instable

Tableau 3-1 – Récapitulatif des résultats des analyses ATG et DSC effectués sur les molécules BDBA fonctionnalisées

L'électrophilicité du bore, c'est-à-dire son caractère acide de Lewis, joue un rôle prépondérant dans la formation des boroxines comme le montre le mécanisme réactionnelle détaillé Figure1-16 (page 26). La présence de substituants sur l'aromatique modifie cette électrophilicité en fonction de leur nature chimique et leur position sur l'aromatique. En règle générale, un groupe électrodonneur diminue l'acidité et à l'inverse un groupe électroattracteur l'augmente ce qui dans ce cas favorise la formation des boroxines. Les données présentées Tableau 1-1 (page 27) sur l'évolution du pKa de l'acide phénylboronique montrent clairement cet effet. Les valeurs des pKa des molécules aux fonctionnalités comparables à celles présentées dans cette étude sont reprises dans le Tableau 3-2. Ces valeurs montrent que le nitro, groupe électroattracteur, diminue le pKa en comparaison avec l'acide phénylboronique fortement lorsqu'il se trouve en position *mé*ta (3-) et plus légèrement en *ortho* (2-). La diminution du pKa montre que le caractère acide du bore augmente ce qui favorise la formation des boroxines. Une diminution est aussi mise en évidence avec le méthoxy en *mé*ta mais son effet est plus faible et presque nulle en position *ortho*. Avec le groupe méthyle qui lui est électrodonneur, le pKa augmente, surtout en position *ortho*, ce qui défavorise la formation de la boroxine. Ces données sur l'acide phénylboronique permettent de faire le parallèle avec les

observations réalisées sur les molécules fonctionnalisées BDBA. Cependant l'influence de la position du substituant ne rentre pas en considération sur les molécules étudiées, la fonction ajoutée étant toujours en position *ortho* d'un des deux acides boroniques et en *méta* de l'autre.

<u>Acide Boronique RB(OH)₂</u>	<u>pKa</u>	<u>Acide Boronique RB(OH)₂</u>	<u>pKa</u>
phényl	8,9		
2-nitrophényl	8,5	3-nitrophényl	7,3
2-méthoxyphényl	9	3-méthoxyphényl	8,7
2-méthylphényl	9,7	3-méthylphényl	9

Tableau 3-2 – Reprise de quelques valeurs de pKa pour l'acide phénylboronique avec différents substituants (page 27)

Les groupes nitro et méthoxy favorisent donc l'acidité du bore ce qui favorise la formation des boroxines. Cela se traduit sur les molécules diboroniques par une diminution de la température de polymérisation qui de l'ordre de 210°C pour BDBA, diminue à 155°C pour le nitro-BDBA et 100°C pour le diméthoxy-BDBA. L'influence du groupement nitro est théoriquement plus importante du point de vue du caractère électroattracteur mais la présence de deux groupements méthoxy a un effet plus important sur la réactivité de la molécule. Les groupes méthyles eux à l'inverse défavorisent la réaction du fait de leur caractère électrodonneur. Les analyses effectuées montrent qu'ils empêchent la formation des boroxines. Cet effet est notamment bien visible dans le cas du méthyle-BDBA où une seule fonction réagit et se confirme avec le diméthyle-BDBA où aucune fonction ne réagit avant dégradation. L'explication peut venir de la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre un oxygène de l'acide et un hydrogène du méthyle. Cet effet se traduit soit par l'empêchement du rapprochement des deux acides, première étape du mécanisme (Figure 1-16 page 26) soit par le départ du doublet de l'oxygène qui est défavorisé par l'interaction intramoléculaire.

Les analyses mettent en évidence un second phénomène, la diminution de la température de décomposition du polymère. Cette température qui était de 500°C dans le cas de BDBA, tombe à 300°C pour le polymère formé à partir du nitro-BDBA et à 116°C avec le diméthoxy-BDBA. La présence des substituants diminue donc la stabilité en température du polymère et le phénomène est d'autant plus important que le nombre de substituants augmente. Dans le cas des molécules diméthyle-BDBA, dihydroxy-BDBA et tétraméthyle-BDBA, la réaction de polymérisation n'est pas observée mais les analyses mettent en évidence la dégradation de la molécule à respectivement 116°C, 100-120°C et 45-85°C. Là aussi, la même tendance est donc observée avec une diminution plus forte de la stabilité en température lorsque le nombre de substituant est plus important. Indépendamment de leur nature, la présence des substituants diminue la stabilité en température de

la molécule et du polymère. Ce phénomène s'explique par des effets électroniques. L'enrichissement de la densité électronique sur le noyau aromatique, occasionné par les groupes donneurs, ou son appauvrissement, par les groupes attracteurs, déstabilise l'aromaticité. Plus le nombre de substituant est important plus le déséquilibre électronique augmente provoquant l'instabilité de la molécule et conduisant alors à une diminution de la température de décomposition du fait de liaisons plus faciles à rompre.

Un dernier point à aborder concerne la diminution de la température de polymérisation. Les molécules pour pouvoir être utilisées dans la fabrication des réseaux 2D doivent être sublimables sous UHV à une température inférieure à celle de la réaction de polymérisation. Avec BDBA, les travaux menés sous UHV ont montré que la molécule s'évapore à 100°C ce qui est largement en dessous de sa température de polymérisation (200°C). Le problème est qu'avec la fonctionnalisation la diminution de la température de polymérisation risque de provoquer la formation du polymère dans le creuset avant évaporation. Les différents paramètres rentrant en jeu dans la sublimation rendent assez difficile la prévision de cette température mais elle devrait être de l'ordre de celle de BDBA. Dans le cas du diméthoxy-BDBA, la température de réaction est proche de 100°C ce qui risque d'empêcher son évaporation. Seule l'expérience permettra de vérifier si les molécules fonctionnalisées seront sublimables.

Résumé

La fonctionnalisation de la molécule de BDBA a montré par l'intermédiaire des analyses thermiques deux effets : une modification de la réactivité des acides boroniques suivant le caractère électrodonneur ou attracteur des substituants et une diminution de la stabilité thermique en corrélation avec l'augmentation de leur nombre.

A l'issue de la caractérisation des molécules BDBA fonctionnalisées, les nitro-BDBA et méthoxy-BDBA ont montré un comportement assez similaire à BDBA. Dans les deux cas, la polymérisation est clairement identifiée et suivie d'un domaine de stabilité plus ou moins important avant décomposition du polymère. Les deux molécules vont donc être utilisées sous UHV afin d'observer d'une part si elles sont sublimables et ensuite leur potentiel dans la formation de réseaux 2D sur un substrat métallique. Avec la fonctionnalisation par des groupes méthyles, la réactivité des acides boroniques est bloquée. Cependant, sous l'action de la surface métallique la réaction peut être activée. C'est pourquoi la molécule de méthyle-BDBA sera également étudiée sous UHV afin de vérifier si l'effet catalytique de la surface permet la formation du polymère. Les deux autres molécules fonctionnalisées par des groupements méthyle ne seront pas déposées du fait de leur faible stabilité en température. En revanche, le dihydroxy-BDBA dont les analyses ont montré une

décomposition dès 110°C sera lui aussi étudié sous UHV afin de déterminer si la molécule peut se sublimer avant décomposition et si grâce au substrat métallique, la stabilité et la réactivité de la molécule peuvent être favorisées et ainsi permettre la réaction avant la décomposition.

3.3.Elaboration des réseaux 2D à partir des molécules de BDBA fonctionnalisées

La capacité des molécules de BDBA fonctionnalisés à former des réseaux 2D covalents nanoporeux est évaluée en déposant les molécules par sublimation sous UHV sur les substrats métalliques monocristallins Au(111), Ag(100), Ag(111) ou Cu(111). La polymérisation est ensuite activée en chauffant l'échantillon afin de favoriser la réaction de déshydratation des acides boroniques. Ces travaux ont été effectués sur les quatre molécules sélectionnées afin de corrélérer l'influence des différents comportements observés lors des analyses thermiques à la capacité des molécules à former un réseau sous UHV. A l'issue de ces travaux sera déterminé l'influence du groupement fonctionnel sur la formation du réseau de type nid d'abeille. Dans l'ordre seront présentés les résultats sur le diméthoxy-BDBA puis le nitro-BDBA, le méthyle-BDBA et enfin le dihydroxy-BDBA.

3.3.1. Diméthoxy-BDBA

Les mesures par analyses thermiques donnent une température de polymérisation pour le diméthoxy-BDBA de l'ordre de 105°C. Les essais de dépôt sous UHV ont été réalisés en chauffant progressivement la molécule à partir de 60°C afin de la sublimer. Les observations STM et les analyses XPS effectuées après chaque tentative d'évaporation ont révélé que la molécule n'était pas présente sur la surface et cela même après avoir chauffé le creuset à plus de 150°C. Dans le cas de BDBA la température de sublimation est de 100°C. A cette température le diméthoxy-BDBA polymérise du fait de la diminution importante de la température de réaction liée à la présence des groupes méthoxys ce qui empêche la sublimation. En effet les molécules réagissent dans le creuset à une température plus faible que celle nécessaire à la sublimation c'est pourquoi les molécules ne peuvent être présentes sur la surface.

3.3.2. Nitro-BDBA

La température de polymérisation du nitro-BDBA mesurée en ATG/DSC est de l'ordre de 150°C et le polymère formé est stable jusqu'à 300°C. Les essais réalisés sous UHV ont permis de mettre en évidence la sublimation de la molécule à partir d'une température de 150°C grâce aux

analyses XPS et aux observations STM. Lors des essais successifs, il a été nécessaire d'augmenter progressivement la température du creuset, jusqu'à 180°C, pour garder un flux moléculaire constant. Cette diminution du flux est liée à un début de la polymérisation dans le creuset qui diminue au fur et à mesure la quantité de molécule disponible. Le nitro-BDBA a ainsi été déposé sur les trois substrats suivants Au(111), Ag(100) et Cu(111) à température ambiante.

Sur la surface Au(111) après dépôt à température ambiante, la présence des molécules est identifiée par XPS et STM (Figure 3-13). Les molécules s'auto-arrangent pour former un réseau supramoléculaire étendu, comme le montre les images STM, avec une structure rhombique de paramètre 21Å par 39Å avec un angle de 97°. La cellule unitaire est composée de 8 molécules à plat sur la surface formant deux motifs similaires distincts (en rouge et en vert). La position de la fonction nitro ne peut clairement être définie sur les images STM. Dans cette phase, la densité moléculaire est de 1,21 molécule/nm². La reconstruction de l'Au est visible à travers le film moléculaire.

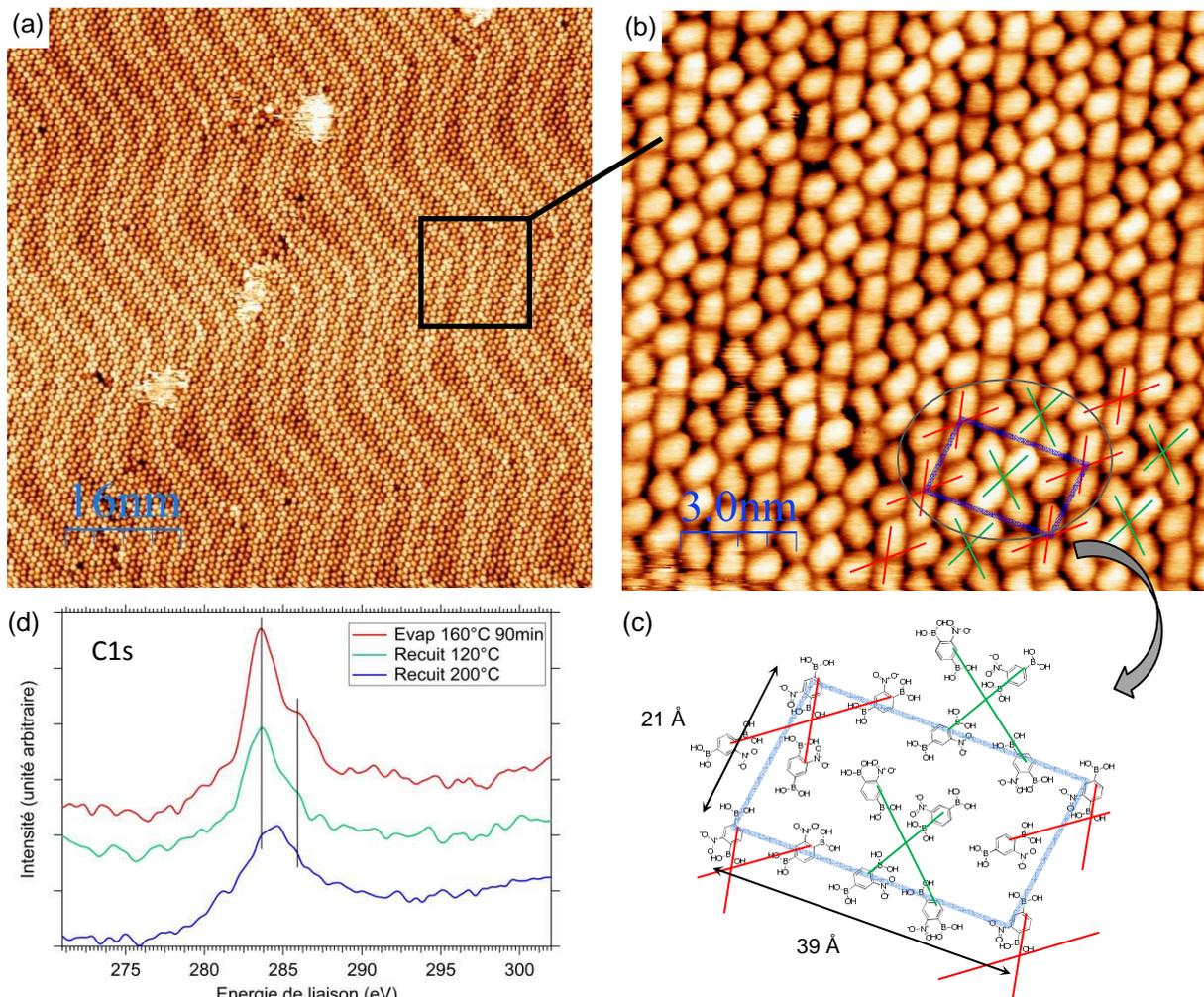


Figure 3-13 – (a) (b) Images STM des molécules nitro-BDBA après dépôt (160°C 1h30) sur Au(111) à température ambiante et (c) schéma du réseau supramoléculaire formé (position des nitro non représentative) (d) spectres XPS, zoom sur le signal C1s pour différents essais de recuit sur Au(111), les spectres sont décalés en ordonnée pour plus de lisibilité

Afin d'activer la réaction de polymérisation, l'échantillon a été recuit à différentes températures 90, 120 et 200°C. Après recuit, le réseau supramoléculaire vu à température ambiante a disparu et aucune autre structure n'est visible par STM. En revanche le contrôle par XPS montre que les molécules sont toujours présentes sur la surface (Figure 3-13d). Le signal du carbone C1s, lié à la présence des molécules, décroît après recuit et la forme du pic change. Le signal présente deux valeurs moyennes. Celle à plus basse énergie de liaison décroît fortement avec l'augmentation de la température, la molécule a donc subi une transformation. La décroissance générale de l'intensité du pic est due à la désorption d'une partie des molécules, les moins liées à la surface. Les molécules restantes n'ont pas pu réagir, l'énergie d'activation de la réaction devant être plus élevée que la température de désorption sur Au(111).

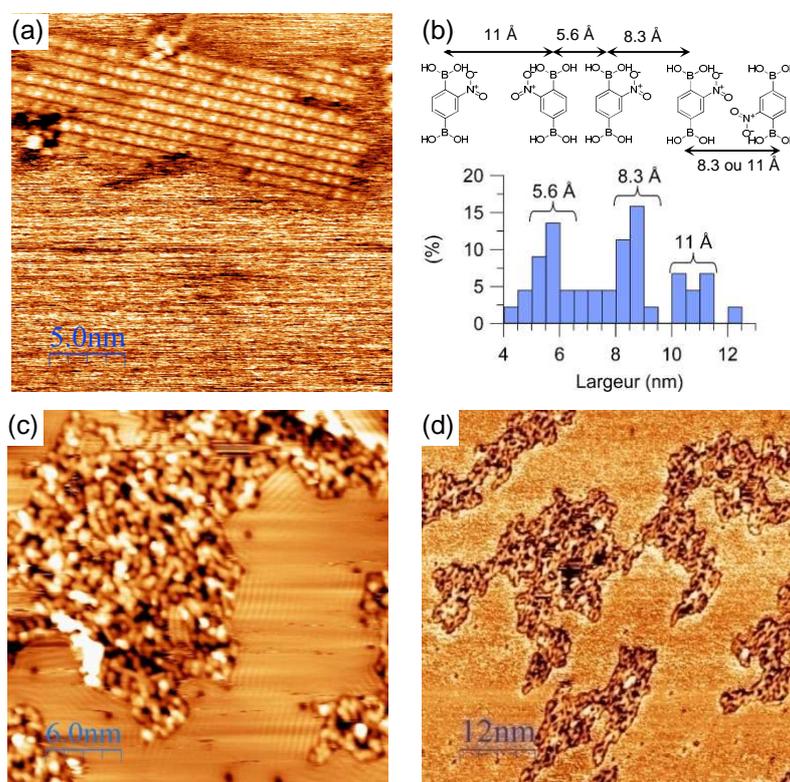


Figure 3-14 – (a) Image STM du nitro BDBA après dépôt (180°C 15min) sur Ag(100) à température ambiante (b) graphique représentant la répartition des distances intermoléculaires mesurées, trois distances principales en corrélation avec différentes position des fonctions nitro ; images STM du polymère de nitro-BDBA sur Ag(100) (c) formé à 100°C puis (d) à 200°C

Le nitro-BDBA a également été déposé sur un substrat d'Ag(100). A température ambiante, les molécules s'auto-arrangent pour former de petits domaines anisotropes de quelques dizaines de nanomètres (Figure 3-14a). Dans ces structures, les molécules s'alignent suivant une direction avec des intervalles variables suivant la position du groupement nitro. La mesure des espacements sur les images donne trois distances particulières 5,6Å, 8,3Å et 11,0Å qui sont corrélées aux différentes positions du substituant représentée Figure 3-14b. La réaction sur cette surface d'Ag(100), démarre à

100°C et conduit à la formation de domaines très désorganisés où la présence de trimères est identifiée (Figure 3-14c). Avec un recuit à 200°C, le taux de réaction augmente significativement et conduit à la formation de domaines filandreux (Figure 3-14d). La structure obtenue est très éloignée de la morphologie attendue en forme de nid d'abeille avec des pores hexagonaux comme mentionné en début de chapitre (Figure 3-1 page 44). La présence du groupement nitro empêche la formation de pores bien que la formation des boroxines soit possible.

Les essais réalisés sur Cu(111) conduisent à la formation de petits domaines polymères dès le dépôt des molécules à température ambiante (Figure 3-15a). Ces domaines ne présentent pas de pores et sont très peu étendus. Après recuit à 300°C, la morphologie des domaines est un peu modifiée et ressemble plus à des résidus de molécules (Figure 3-15b). A cette température, le polymère doit commencer à se décomposer. Sur ce substrat Cu(111), la réaction est directement activée à l'ambiante et les molécules seules ne sont pas observées. Le cuivre est une surface plus réactive que l'argent ou l'or, de ce fait la réaction est favorisée et la température de polymérisation abaissée. Les domaines formés sont moins étendus car les interactions entre les molécules et le substrat sont plus importantes ce qui limite la diffusion.

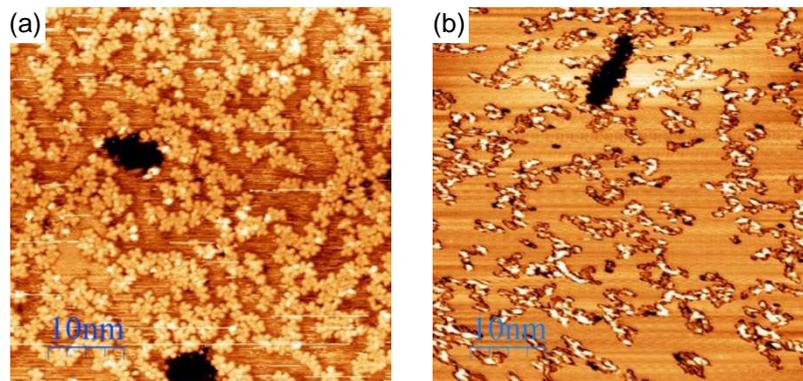


Figure 3-15 – Images STM du polymère de nitro-BDBA sur (Cu111) après dépôt 170°C 45min (a) à température ambiante et (b) après recuit à 300°C

Les différentes expériences réalisées montrent que le nitro-BDBA peut réagir sur les surfaces métalliques Ag(100) et Cu(111) mais que la formation d'un réseau étendu n'est pas possible. La température de réaction et la taille des domaines formés sont influencées par la réactivité du substrat utilisé. L'augmentation de la réactivité de la molécule apparaît être défavorable à la croissance du réseau.

3.3.3. Méthyle-BDBA

Les analyses effectuées par ATG et DSC ont montré qu'avec le méthyle-BDBA, la formation des boroxines est incomplète seule une fonction acide boronique peut réagir. Cependant sous l'influence de la surface, il est possible que la réaction soit favorisée et conduise à la réaction complète des acides boroniques et à la formation d'un polymère. Les molécules ont pour cela été déposées sur les trois surfaces Au(111), Ag(100) et Ag(111).

Le suivi des différentes tentatives de sublimation du méthyle-BDBA sous UHV par XPS et STM a montré que les molécules sont sublimées à une température comprise entre 100 et 130°C. Sur les trois surfaces étudiées, les molécules s'auto-assemblent pour former un réseau supramoléculaire à température ambiante (Figure 3-16).

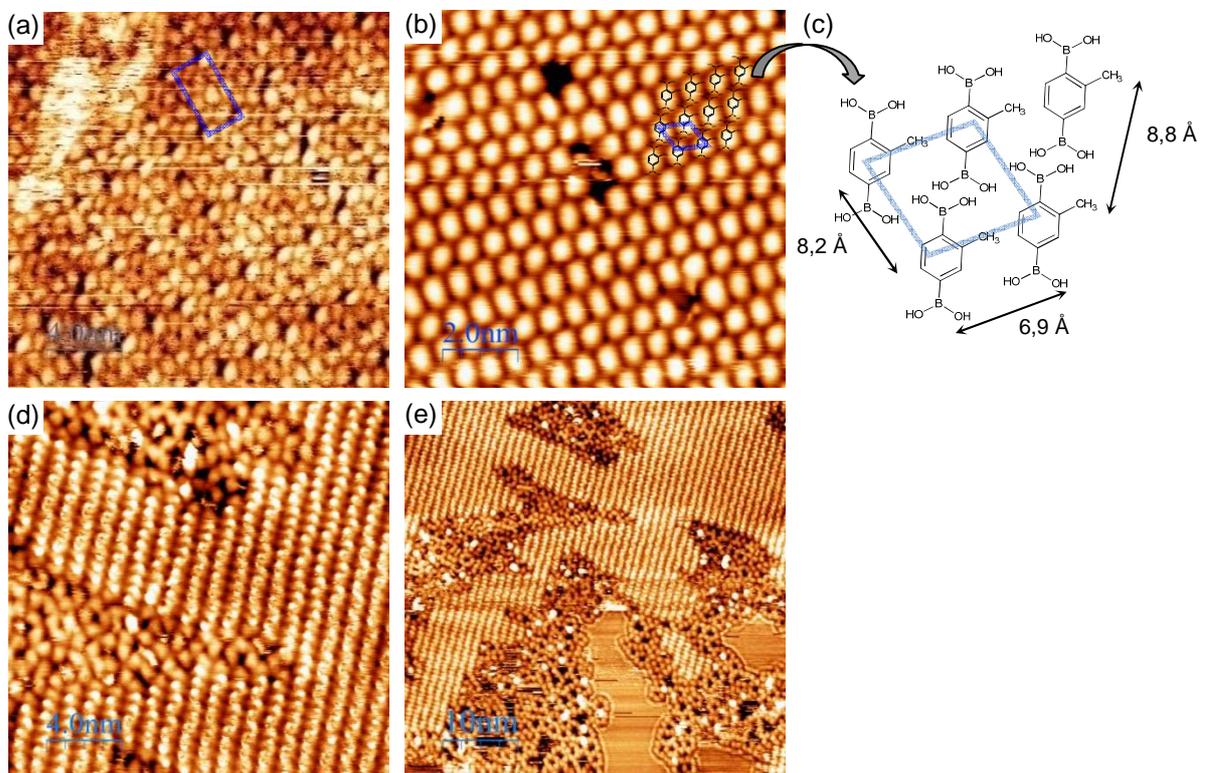


Figure 3-16 – Les différentes phases supramoléculaires observées par STM après dépôt à température ambiante (a) sur Au(111) par sublimation à 120°C pendant 20min, (b) sur Ag(100) par sublimation à 130°C pendant 20min et (c) la représentation schématique du réseau formé, (d) et (e) sur Ag(111) par sublimation à 100°C pendant 20min

Le paramètre de maille de ces réseaux supramoléculaires observés varie suivant la nature du substrat utilisé. Sur Au(111) la structure est régulière et les molécules semblent se regrouper par 8 pour former un motif proche d'un rectangle de dimension 18 Å x 38 Å pour une densité de l'ordre de 1 molécule/nm². L'imagerie est assez difficile et ne permet pas de mieux définir cette phase. Sur Ag(100), le motif du réseau est rhombique de dimension 8,2 Å par 6,9 Å avec un angle de 70° et la densité est de 1,95 molécule/nm². Une phase proche de celle observée sur Ag(100) se forme sur Ag(111) mais celle-ci se déconstruit au cours du temps et conduit à des domaines désorganisés où

une partie des molécules commence à réagir, quelques trimères sont visibles sur les images (Figure 3-16d et e).

La formation des boroxines est activée après recuit à 250°C sur Au(111) et directement à température ambiante sur Ag(111). Les essais de recuit sur Ag(100) ont entraîné la désorption des molécules. Bien que les analyses thermiques aient montré que le groupe méthyle empêchait un acide boronique de réagir, les images STM montrent qu'un réseau polymère se forme sur les deux substrats Au(111) et Ag(111) (Figure 3-17). L'effet catalyseur de la surface métallique permet donc de favoriser la réaction des molécules et ainsi de former un réseau polymère.

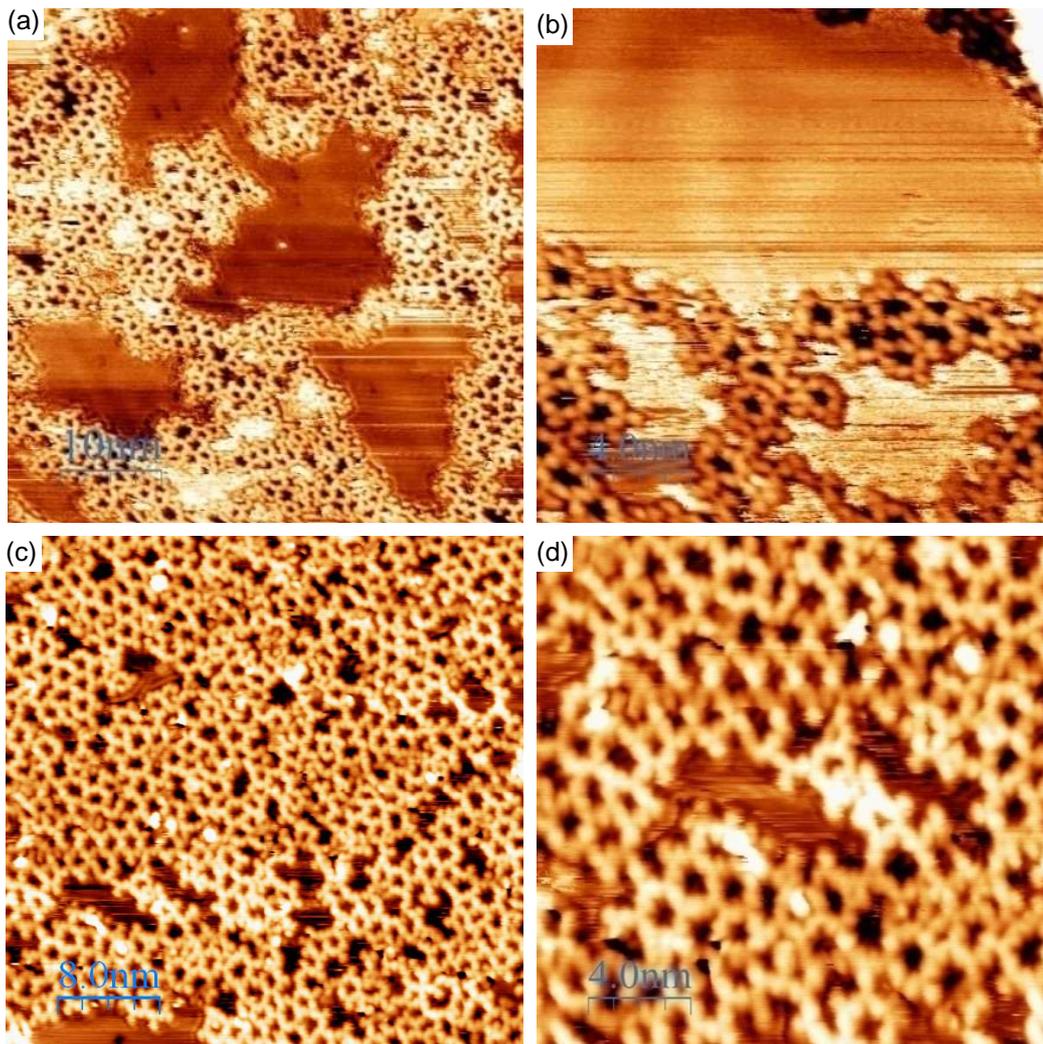


Figure 3-17 – Réseau polymère formé à partir du méthyle-BDBA sur (a)-(b) Au(111) après dépôt de 20min à 120°C et recuit à 250°C et sur (c)-(d) Ag(111) après dépôt de 20min à 100°C et recuit à 350°C

Sur la surface d'Ag(111) le réseau semble particulièrement bien formé et proche de celui obtenu avec BDBA (Figure 3-17c et d). Les observations à plus petite échelle mettent en évidence la formation de pores géométriques de formes variables comme dans le cas du réseau BDBA (page 23) notamment avec des hexagones et des pentagones. La présence de défauts est visible et correspond à des extrémités libres sur lesquelles l'acide boronique n'a pas réagi pour former une boroxine. Après

recuit à 350°C, la bonne tenue thermique de la structure formée confirme la formation des liaisons covalentes entre les molécules par l'intermédiaire des cycles boroxine.

Au final, les travaux réalisés sous UHV montrent que la polymérisation du méthyle-BDBA est possible sous l'action de la surface métallique. La réaction de polymérisation conduit à la formation d'un réseau nanoporeux 2D assez proche de celui de BDBA. Cependant, le réseau apparaît moins régulier que celui formé à partir de BDBA du fait d'un nombre plus important d'acide boronique n'ayant pas réagi. La molécule de méthyle-BDBA peut donc former un réseau nanoporeux 2D mais la présence du substituant méthyle diminue la régularité du réseau en comparaison avec le réseau de référence (page 23).

3.3.4. Dihydroxy-BDBA

Des essais de dépôt ont été réalisés à partir du dihydroxy-BDBA malgré le résultat des analyses thermique qui a mis en évidence la décomposition de la molécule à une température de 110°C. Ces travaux ont pour but de voir si la molécule est sublimable avant décomposition et dans le cas où cela est possible si sous l'effet de la surface la molécule peut être stabilisée afin de permettre la réaction des acides boroniques.

Les expériences ont été réalisées en chauffant progressivement sous UHV les molécules et en suivant par XPS et STM leur adsorption sur les substrats Au(111) et Ag(100). Le suivi des dépôts par ces techniques a montré qu'à une température de 170°C les molécules étaient présentes sur le substrat. La température de sublimation utilisée par la suite pour les évaporations est comprise entre 170°C et 200°C. A cette température, il est possible que l'évaporation des molécules soit en compétition avec leur décomposition.

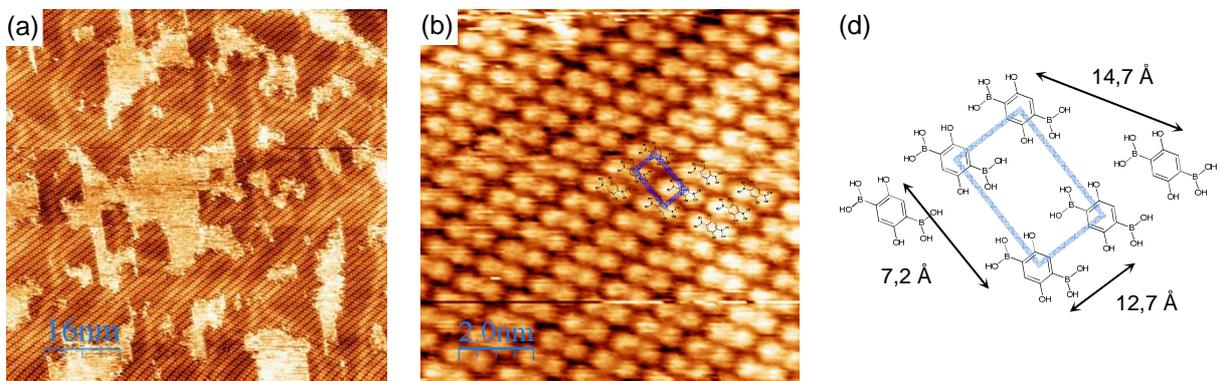


Figure 3-18 – (a) et (b) Observations STM de la phase supramoléculaire formée sur Au(111) à température ambiante avec le dihydroxy-BDBA déposé par sublimation à 185°C pendant 25min et (c) la représentation de la maille unitaire.

Sur Au(111) à température ambiante les images STM révèlent la présence des molécules avant réaction, qui s'auto-arrangent pour former un réseau supramoléculaire dont le motif

rectangulaire a pour dimensions 7,2 Å par 12,7 Å (Figure 3-18). Les observations à petite échelle confirment par comparaison avec les dimensions théoriques de la molécule que celle-ci est intacte comme le montre la Figure 3-18c. Les interactions entre la surface et les molécules sont assez faibles car les domaines se déconstruisent sous la pointe. La reconstruction de la surface d’Au apparaît à travers le film moléculaire.

Sur Ag(100) les molécules forment directement à température ambiante des amas qui ne permettent pas de déterminer si les acides boroniques ont pu réagir ensemble (Figure 3-19a et b). Il semble que la molécule se décompose sous l’action de la surface comme vu avec les analyses thermiques. Ce phénomène n’est pas observé sur l’Au(111). En revanche, les essais réalisés pour activer la réaction des acides boroniques sur l’Au(111) par recuit ont conduit à la formation des mêmes structures observées sur Ag(100) sur des domaines plus étendus (Figure 3-19c et d). Aucun pore ne se forme, il ne semble pas que la réaction de déshydratation des acides boroniques puisse se produire. Les domaines observés ne ressemblent pas au réseau attendu et correspondent plus à des amas de molécules détériorées.

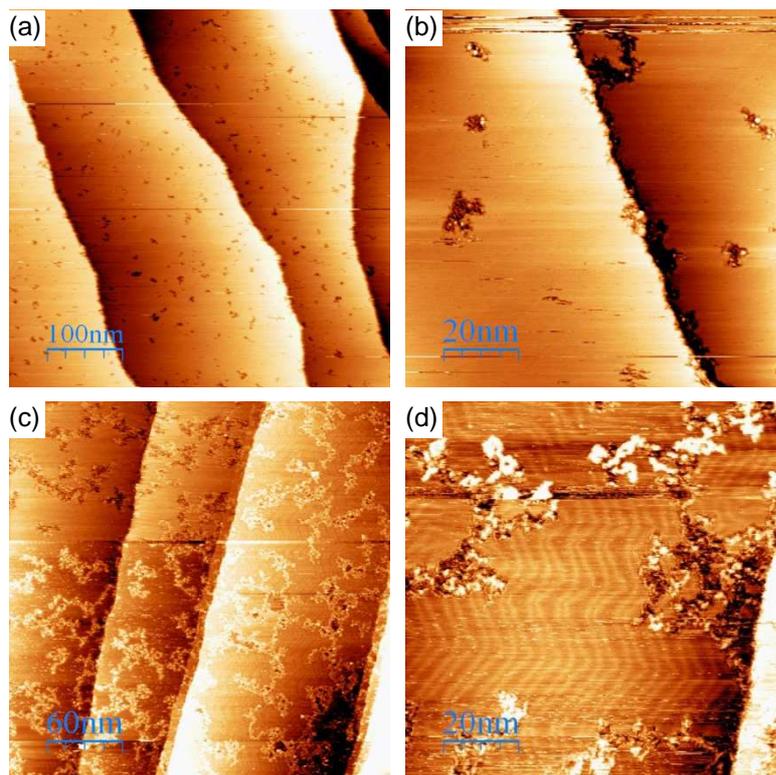


Figure 3-19 – Observations STM après réaction des molécules de dihydroxy-BDBA (a) et (b) sur Ag(100) à température ambiante après dépôt de 1h00 à 180°C et (c) et (d) sur Au(111) après dépôt à 170°C de 1h30 et recuit à 250°C

Les résultats de ces travaux sur le dihydroxy-BDBA ont mis en évidence la possibilité de sublimer la molécule sans la détériorer. Cependant, les tentatives d’activation de la réaction de polymérisation en augmentant la température ou la réactivité du substrat ont conduit à la

décomposition de la molécule. La présence des substituants hydroxys sur la molécule déstabilise fortement la molécule, provoquant une dégradation plus précoce que dans le cas de BDBA, et empêche donc la possibilité de former les boroxines.

Résumé

Les essais de fabrication d'un réseau 2D covalent nanoporeux à partir des molécules de BDBA fonctionnalisées montrent que la présence des substituants influence la sublimation, la stabilité thermique et la réactivité ce qui se répercute sur la formation du réseau.

La température de sublimation de BDBA dans l'UHV est comprise entre 100°C et 130°C. Cette température n'est pas modifiée dans le cas du méthyle-BDBA (100-130°C) mais augmente pour le nitro-BDBA (150-180°C) et est bien plus élevée pour le dihydroxy-BDBA (170-200°C). La tendance générale est une augmentation de la température de sublimation avec la fonctionnalisation. La combinaison de cette augmentation de température de sublimation avec la diminution de la température de polymérisation induite par les substituants électroattracteurs peut alors conduire à la polymérisation de la molécule dans le creuset. Le phénomène a notamment été observé dans le cas du diméthoxy-BDBA qui polymérise vers 100°C et ne peut être sublimé.

Les substituants influencent également la stabilité en température. Avec le dihydroxy-BDBA la forte instabilité liée à la présence des substituants provoque la décomposition de la molécule lorsque la température ou la réactivité du substrat augmente.

Les molécules nitro-BDBA et méthyle-BDBA sont les deux seules à avoir permis d'observer la formation de domaines polymères. Le nitro-BDBA, dont le groupe nitro favorise la formation des boroxines, a conduit à la formation de domaines compacts peu étendus et ne présentant pas de pores. Le méthyle-BDBA, pour lequel la formation des boroxines est défavorisée par la présence du méthyle, a permis la formation d'un réseau polymère nanoporeux proche de celui obtenu à partir de BDBA. L'augmentation de la réactivité des acides boroniques est donc défavorable à la formation d'un réseau 2D nanoporeux.

3.4. Conclusion

La fabrication de réseaux 2D covalents nanoporeux fonctionnalisés à partir de molécules aromatiques diboroniques a nécessité dans un premier temps la modification chimique de la molécule de base, BDBA. Les travaux de synthèse pour modifier le corps de la molécule ont permis de greffer différents substituants sur le noyau aromatique malgré une chimie assez défavorable. Au final, six molécules ont été synthétisées avec des substituants de type hydroxy, méthoxy, méthyle et nitro.

L'influence des substituants a été étudiée par ATG et DSC. Les analyses ont montré que le nombre de substituants et leur effet électronique modifient fortement la réactivité des acides boroniques et la stabilité thermique. La formation des boroxines est favorisée par les groupes électroattracteurs et la stabilité thermique diminue avec le nombre de substituants. Les travaux réalisés sous UHV ont confirmé ces observations et mis en évidence également l'augmentation de la température de sublimation avec la fonctionnalisation.

Les observations STM réalisées sur les domaines formés à partir des molécules fonctionnalisées a permis d'établir la relation entre la cinétique de la réaction et la morphologie du polymère formé. La présence de substituants favorisant la réactivité des acides boroniques n'est pas favorable à la croissance d'un réseau 2D nanoporeux étendu. A l'inverse lorsque, le substituant défavorise la réaction, un réseau polymère nanoporeux est obtenu. Une cinétique de réaction plus lente est donc plus favorable à la croissance du réseau.

Afin de prendre en compte les différentes observations réalisées à l'issue de ces travaux sur la fonctionnalisation de la molécule de BDBA, une nouvelle stratégie a été envisagée en remplaçant un des acides boroniques par un brome. De cette façon, le mécanisme de formation du réseau est réalisé en deux étapes ce qui va permet de ralentir la cinétique de la réaction qui apparait être une condition à la croissance d'un réseau contenant peu de défauts. Ce type de molécule présente également l'avantage d'être plus stable chimiquement et autorise ainsi un choix de fonctionnalisation plus important. Les travaux réalisés sur cette famille de molécules aromatique de type acide bromo-boronique sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Etude de l'acide bromo-boronique BBBA et de sa fonctionnalisation

Dans le chapitre précédent les résultats ont montré que la qualité du réseau est influencée par la cinétique de la réaction et notamment que favoriser la polymérisation est défavorable à la formation d'une structure poreuse ordonnée. A partir de ces observations, il apparaît nécessaire de contrôler la cinétique de la réaction afin d'offrir des conditions de croissance favorables permettant ainsi d'obtenir un taux de réaction des fonctions polymérisables élevé.

La solution envisagée pour cela est de remplacer une fonction acide boronique de BDBA par un brome, la molécule ainsi obtenue est l'acide 1-bromobenzène-4-boronique (BBBA). La croissance du réseau polymère va alors mettre en jeu deux réactions différentes, la formation des boroxines par déshydratation des acides boroniques et la formation de liaisons carbone-carbone par couplage d'Ullmann à partir des bromes. Ces deux réactions se déroulant à des températures d'activation différentes, il va être possible avec cette stratégie de contrôler la formation du réseau en deux étapes. Cette molécule présente également l'avantage d'être plus stable chimiquement que BDBA ce qui permet une fonctionnalisation de la molécule plus facile et un choix de substituants plus important. Cette propriété a notamment été observée lors des travaux de synthèse réalisés sur la fonctionnalisation de BDBA (Paragraphe 3.1 page 44). Dans de nombreux cas l'ajout des acides boroniques sur un précurseur dibromé a conduit à l'introduction d'un seul acide boronique et donc à l'obtention d'une molécule du type BBBA fonctionnalisée.

Ce chapitre présente les travaux réalisés sur l'utilisation des molécules de type BBBA pour l'élaboration de réseaux 2D nanoporeux. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de BBBA avec la présentation du mécanisme de formation du polymère, des résultats d'analyses sur les

propriétés de la molécule et des travaux réalisés sous UHV sur la formation du réseau. Ces résultats serviront de référence pour la suite de travaux sur la fonctionnalisation de BBBA. L'influence des substituants sur les propriétés de la molécule est étudiée dans la seconde partie par des techniques d'analyses thermiques. La formation des réseaux à partir des molécules fonctionnalisées et les effets de la fonctionnalisation sur la croissance sont présentés dans la dernière partie.

4.1. Etude de la molécule de BBBA (acide 1-bromobenzène-4-boronique)

L'acide 1-bromobenzène-4-boronique (BBBA) utilisé lors de cette étude est un produit commercial de chez Fluka (Sigma-Aldrich) avec un taux de pureté de 95% (Figure 4-1). Avant son utilisation, le produit a été purifié par sublimation dans un four tubulaire sous pression réduite. La molécule possède deux groupes fonctionnels, un brome et un acide boronique. Chacun de ces groupes a été indépendamment utilisé avec succès pour former divers réseaux polymère sur surface comme présenté dans le Chapitre 1.

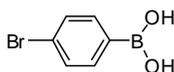


Figure 4-1 – Représentation de l'acide 1-bromobenzène-4-boronique (BBBA)

4.1.1. Mécanisme réactionnel de la formation du réseau

La formation d'un réseau polymère à partir de BBBA met en jeu deux réactions différentes, une réaction de déshydratation et une réaction de couplage d'Ullmann. Ces deux réactions ne sont pas en compétition mais en principe bien distinctes car les conditions de leur activation sont différentes. La réaction de couplage d'Ullmann nécessite l'effet catalytique d'un métal, en l'occurrence le substrat, et une activation thermique importante alors que la réaction de déshydratation des acides boroniques, qui ne nécessite pas de catalyseur particulier, peut être réalisée dès l'ambiante sur une surface métallique. Le mécanisme réactionnel permettant la formation d'un réseau 2D covalent à partir de BBBA est donc attendu en deux étapes comme schématisé sur la Figure 4-2.

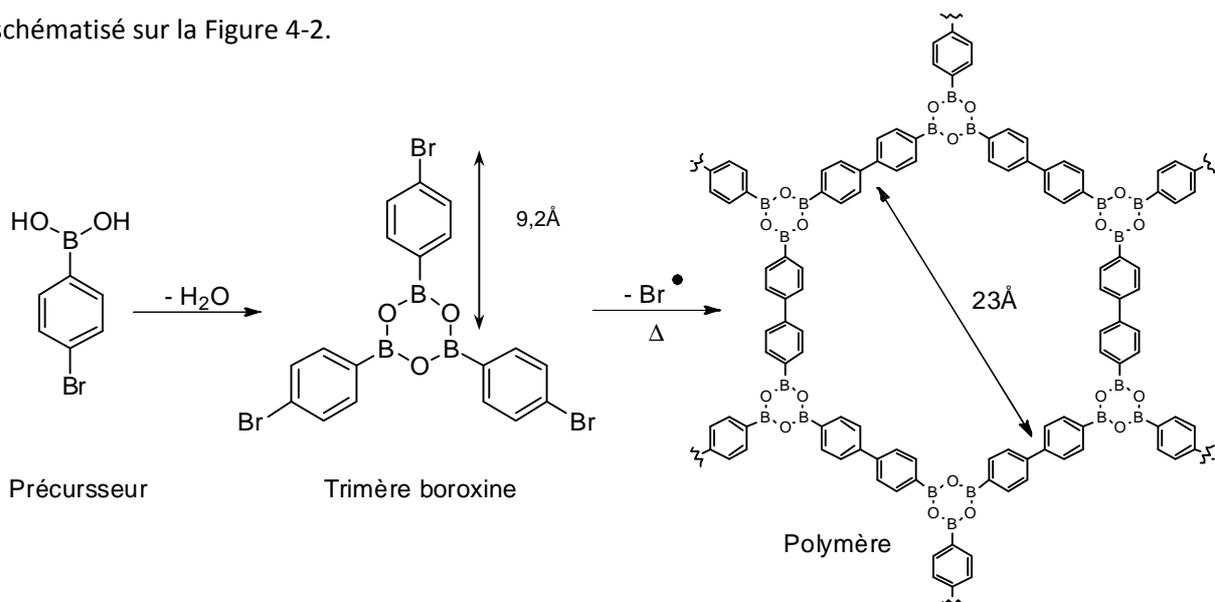


Figure 4-2 – Mécanisme réactionnel de la formation du réseau BBBA

Dans un premier temps les acides boroniques vont réagir par trois pour former un cycle boroxine par déshydratation. La formation de la boroxine est attendue à une température comprise entre l'ambiante et 100°C. A l'issue de cette première étape des trimères sont formés à partir des

précurseurs BBBA avec un atome de brome à chacune de leurs extrémités. La seconde étape est réalisée par couplage d'Ullmann. Cette réaction nécessite la présence d'un catalyseur, en l'occurrence la surface métallique, et une activation thermique importante ($>200^{\circ}\text{C}$) afin de provoquer la rupture homolytique de la liaison carbone-brome et permettre la formation d'une liaison carbone-carbone à partir des radicaux carbonés formés. Cette réaction permet ainsi de lier les trimères boroxine par leurs extrémités et est susceptible de conduire à la formation d'un réseau polymère aux pores hexagonaux de 23\AA . Cette seconde réaction représente donc l'étape de polymérisation.

La formation d'un réseau 2D nanoporeux en deux étapes à partir de BBBA devrait suivre le mécanisme proposé si les deux réactions sont bien dissociées. Les températures d'activations sont considérablement influencées par la réactivité du substrat, le choix de la surface étudiée aura donc une importance non négligeable pour bien séparer les deux réactions. La comparaison de cette stratégie avec le mécanisme réactionnel de BBBA met en avant différents avantages. Dans la première étape, la formation des boroxines va être considérablement favorisée du fait de la formation de trimères. La petite taille de ces entités devrait faciliter leur mobilité et le réarrangement pour conduire à un taux de réaction maximal. De plus, la polymérisation de BBBA nécessite la rencontre de trois molécules pour former une jonction entre les différents monomères, avec cette nouvelle stratégie, la réaction de polymérisation ne met plus en jeu que deux molécules pour former la jonction. Ces observations sont en faveur d'une augmentation du taux de réaction et donc devrait favoriser un peu plus la formation d'un réseau présentant peu de défauts.

4.1.2. Comportement thermique

Avant de réaliser les essais sous UHV, le comportement thermique du BBBA a été analysé en DSC et ATG (Figure 4-3). La formation des boroxines devrait être visible et identifiée par la perte d'un H_2O par molécule. La réaction d'Ullmann qui nécessite la présence d'un catalyseur métallique ne peut être observée.

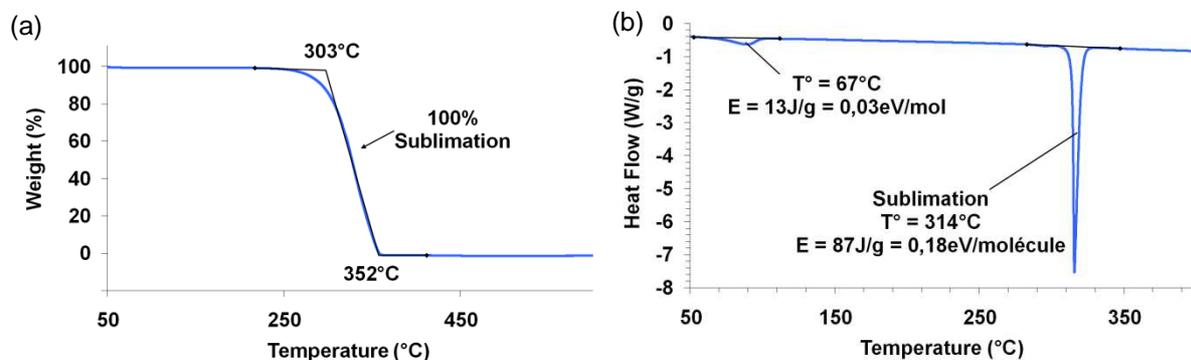


Figure 4-3 – (a) Analyse ATG de BBBA et (b) analyse DSC

Les résultats d'analyses en ATG ne montrent pas la réaction des acides boroniques alors qu'une perte de masse de l'ordre de 9% est attendue (18g/mol). La disparition totale de l'échantillon est observée vers 300°C, l'échantillon s'est sublimé. Cette transformation endothermique est également identifiée en DSC vers 310°C. Avec cette seconde technique, un pic est présent à 67°C mais sa provenance n'a pu être déterminée. La faible énergie (13J/g) ne paraît pas être liée à une transformation de BBBA mais plutôt à celle d'une impureté. Les résultats des analyses thermiques ne montrent pas la possibilité pour BBBA de former des boroxines. En remplaçant un acide boronique par un atome de brome (inductif attracteur/mésomère donneur), la température de formation des boroxines est augmentée. Le brome a un effet électronique moins important sur la réactivité de l'acide boronique en position para qu'une autre fonction acide boronique (mésomère attracteur). De ce fait la température de réaction est plus élevée et la molécule se sublime avant de former les boroxines.

4.1.3. Formation du réseau 2D de BBBA sous UHV

Les analyses thermiques ont montré que la molécule de BBBA est stable jusqu'à 300°C, température à laquelle elle se sublime. Le potentiel de ces molécules dans la fabrication de réseau 2D a été évalué sur les substrats Ag(111) et Au(111). Le suivi des essais de sublimation de BBBA par XPS et STM a révélé la présence des molécules sur les substrats à partir d'une température de chauffage du creuset de 120°C. Les dépôts de BBBA dans les différents essais présentés par la suite ont été réalisés à des températures de sublimation comprise entre 120°C et 140°C.

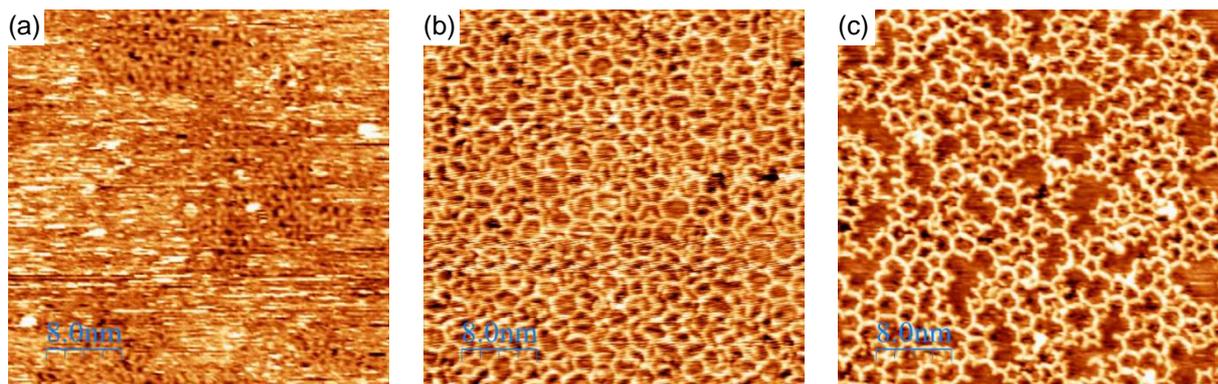


Figure 4-4 – Images STM du dépôt de BBBA sur Ag(111) à température ambiante par sublimation à 140°C pendant 35min ; (a) sans recuit ; (b) recuit 100°C ; (c) recuit 300°C

Les premiers essais ont été réalisés sur Ag(111) par dépôt des molécules à température ambiante. L'observation du résultat par STM est assez difficile mais des structures sont visibles sur la surface ce qui suppose un début de réaction des molécules (Figure 4-4a). Après un recuit à 100°C, toutes les molécules ont réagi et un réseau 2D étendu est observé (Figure 4-4b). Ce réseau présente bien des pores hexagonaux comme prévu pour le réseau parfait mais aussi d'autres formes

géométriques notamment carrée et pentagonale. Le nombre de défauts est cependant très important et de nombreuses fonctions n'ont pas réagi. Un recuit à 300°C confirme ce dernier point car à cette température les molécules n'ayant pas réagi ou formé des oligomères se désorbent. Seul le réseau est alors présent sur l'échantillon mais celui-ci ne présente pas une morphologie très régulière. Ces résultats sur Ag(111) mettent tout de même bien en évidence la possibilité pour BBBA de construire un réseau 2D nanoporeux. Cependant sur cette surface il n'a pas été possible de séparer les deux réactions impliquées dans la croissance. La réactivité trop importante du substrat peut en être une des raisons.

La suite des expériences a donc été réalisée sur un substrat moins réactif, Au(111) afin de favoriser la dissociation des deux réactions. Les observations STM réalisées après dépôt des molécules à température ambiante sur Au(111) ont mis en évidence la formation d'un réseau supramoléculaire (Figure 4-5). Cette phase n'est pas composée à partir des précurseurs BBBA mais des trimères boroxine identifiés par leur forme caractéristique en étoile à trois branches. La réaction de déshydratation des acides boroniques se produit donc directement à température ambiante. Après un recuit à 100°C, la surface est entièrement recouverte par ce réseau supramoléculaire et aucune molécule seule n'est visible. Le motif formé dans le réseau est proche d'un carré de 21Å de côté avec deux trimères tournés de 60° par motif. Les trimères boroxine s'enchevêtrent les uns par rapport aux autres. La longueur des branches mesurée sur les images est comprise entre 8,9 Å et 9,8Å ce qui est proche de la longueur théorique de 9,2Å des trimères avec un brome à l'extrémité de chaque branche (Figure 4-2).

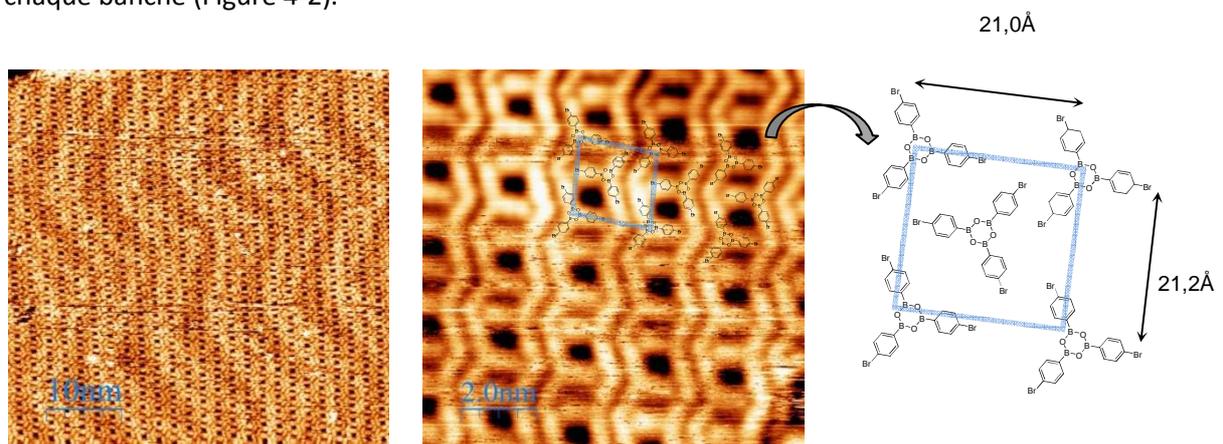


Figure 4-5 – Images STM du dépôt de BBBA sur Au(111) à température ambiante par sublimation à 140°C pendant 5min suivi d'un recuit à 100°C ; la réaction des acides boroniques a lieu directement dès l'ambiante et les trimères obtenus forment un réseau supramoléculaire. L'assemblage moléculaire est schématisé à partir des mesures effectuées sur l'image à la plus petite échelle.

Sous l'action de la surface les molécules de BBBA réagissent spontanément pour former les boroxines. L'utilisation du substrat Au(111) permet donc de dissocier les deux étapes de la formation du réseau. Un avantage de cette stratégie séquentielle déjà observé à l'issue de cette première étape

est que toutes les molécules de BBBA ont réagi pour former les trimères. La réaction de déshydratation est donc complète car comme attendu la petite taille des entités formées favorise la mobilité et le réarrangement.

La formation du réseau polymère à partir de cette phase supramoléculaire nécessite l'activation de la réaction de couplage. La température d'activation de la réaction a été recherchée en augmentant progressivement la température de recuit de l'échantillon. De cette façon il a été possible de mettre en évidence la formation du polymère aux alentours de 250°C (Figure 4-6a). Les images STM montrent le changement de morphologie entre la phase supra et le réseau polymère mais de nombreux objets correspondant probablement à des trimères n'ayant pas réagi et aux sous-produits bromés de la réaction sont présents. Afin de les éliminer de la surface, la température de recuit a été augmentée. En suivant par XPS l'évolution de la composante du brome, il a été possible de mettre en évidence sa disparition de l'échantillon à partir d'une température de 400°C (Figure 4-6d). L'observation par STM est alors considérablement facilitée, les différents objets gênant ayant été évacués de la surface. La bonne stabilité thermique du réseau à cette température est également une preuve de la formation des liaisons covalentes entre les molécules. Les travaux conduits sur Au(111) ont permis de réaliser la formation d'un réseau polymère 2D nanoporeux par un mécanisme séquentiel en deux étapes.

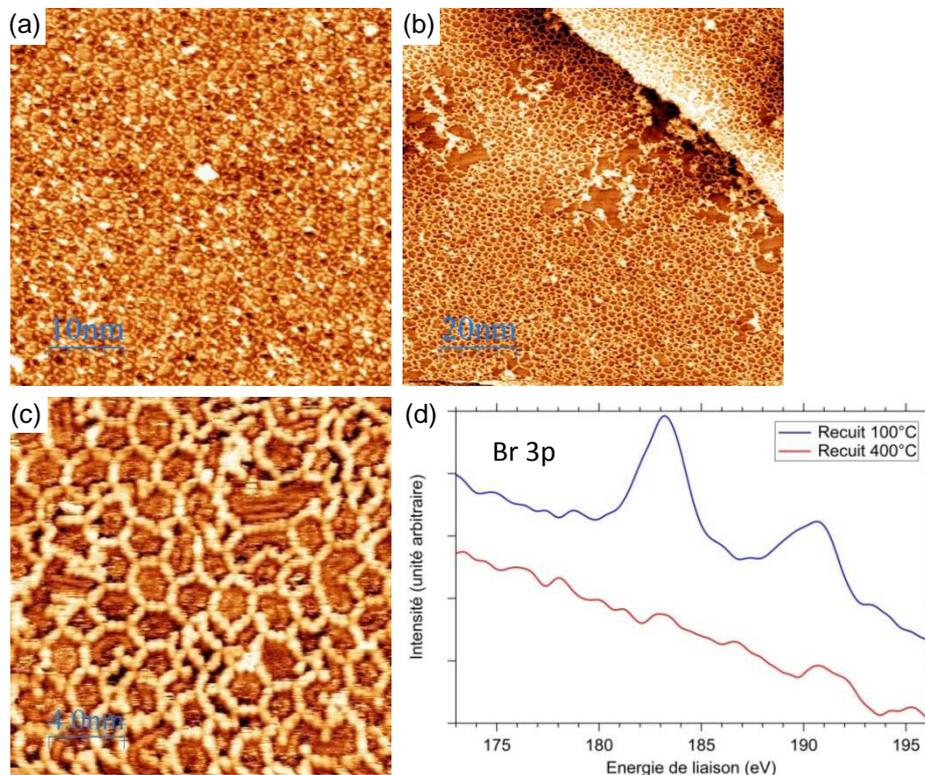


Figure 4-6 – Images STM du réseau polymère obtenu à partir du BBBA déposé sur Au(111) à température ambiante par sublimation à 140°C pendant 5min suivi de recuits à (a) 250°C et (b-c) 400°C ; (d) Mesures XPS du signal du bore Br3p (1/2 189 et 3/2 182eV) mettant en évidence l'évaporation du brome après un recuit à 400°C,

Le réseau formé à partir de BBBA n'est pas exclusivement composé de pores hexagonaux, comme attendu dans le cas du réseau parfait. Des pores de formes variables, du carré à l'octogone, sont présents. Le même phénomène avait pu être observé dans le cas du réseau BDBA et s'explique par la flexibilité des liaisons covalentes qui autorise ainsi la formation d'autres formes géométriques.⁷ Dans le réseau BBBA, les parois des pores sont imagées par deux protusions côte à côte correspondant aux densités électroniques plus élevées des cycles aromatiques. Le réseau formé n'est pas parfait et un certain nombre de défauts correspondant à des fonctions n'ayant pas réagi sont visibles. La taille de ces extrémités étant équivalente à la moitié d'un côté de pore, les défauts sont donc occasionnés par des radicaux n'ayant pas réagi par couplage d'Ullmann. De plus dans la première étape la formation des boroxines est totale ce qui confirme que les défauts sont liés à la seconde réaction. A partir de plusieurs images à petite échelle et par analyse d'image, le taux de réaction pour le couplage d'Ullmann a pu être estimé à environ 88% en rapportant le nombre de fonctions ayant réagi par rapport au nombre de molécules. Ce taux de réaction bien qu'élevé, ne correspond en fait qu'à une couverture de la surface par des pores bien formés de 40%. Ce résultat montre bien l'impact particulièrement néfaste que provoque même une faible quantité de défauts sur la régularité du réseau et montre toute la problématique liée à la chimie de surface et au pavage 2D. L'irréversibilité de la liaison covalente nécessite de porter une attention singulière aux conditions de croissance du réseau afin de maximiser le taux de réaction des molécules. Des essais ont donc été conduits afin d'optimiser la qualité du réseau formé à partir de BBBA sur Au(111).

4.1.4. Optimisation de la qualité du réseau

Les résultats précédents sur Au(111) ont montré que les défauts dans le réseau BBBA sont liés à des radicaux n'ayant pas réagi par couplage d'Ullmann. Une solution envisagée pour augmenter le taux de réaction est de favoriser la diffusion des trimères afin de faciliter la rencontre des groupements réagissant au cours de cette étape. De l'énergie thermique doit pour cela être fournie aux molécules. A température ambiante, les deux réactions mises en jeu dans la formation du réseau sont dissociées. Sur un substrat chauffé à la température nécessaire pour former le réseau, les deux réactions vont être en compétition. En déposant directement les molécules sur un substrat chauffé à haute température, leur mobilité sera promue mais cela permettra également d'éviter la formation d'un réseau supramoléculaire dense qui gênerait leur diffusion et leur réarrangement lors de la polymérisation. A noter que le temps de dépôt est nécessairement plus long dans ces conditions en raison d'un coefficient de collage plus faible sur substrat chaud. Le flux de molécules, le temps de dépôt et la température du substrat ont été optimisés afin de ne pas dépasser une monocouche et d'obtenir le meilleur réseau possible.

Le dépôt de BBBA sur Au(111) chauffé à 200°C a ainsi permis la formation d'un réseau polymère étendu présentant un nombre de pores bien plus important que précédemment (Figure 4-7). Dans ces conditions il a ainsi été possible d'améliorer la qualité du réseau en diminuant considérablement le nombre de défauts. De nombreux domaines très bien organisés regroupant plusieurs pores hexagonaux sont visibles sur les images STM. Les défauts présents dans le film moléculaire se trouvent à la jonction entre ces différents domaines. Les degrés de liberté des molécules étant limités lorsqu'elles s'attachent à une cristallite, la jonction entre les différents domaines lors de la croissance est alors plus difficile à réaliser de manière parfaite. La grande majorité des défauts viennent là encore d'un manque de réactivité lors du couplage d'Ullmann, la longueur des extrémités libres étant de moitié celle des parois des pores. Néanmoins, quelques défauts plus longs sont identifiés sur les images STM. Ces défauts correspondent à des acides boroniques n'ayant pu réagir, la compétition entre les deux réactions provoque donc une diminution du taux de réaction de ces fonctions. Cependant, le taux de réaction global à l'issue de la polymérisation est considérablement amélioré en déposant BBBA sur Au(111) à 200°C et atteint dans ce cas-ci 95% alors qu'il n'était que de 88% par dépôt à température ambiante. En améliorant d'une dizaine de pourcents la réactivité cela permet de doubler la couverture de la surface par des pores réguliers qui est alors de 75%. Un recuit à 500°C ne modifie pas la morphologie du réseau mais permet de tester la stabilité thermique du polymère.

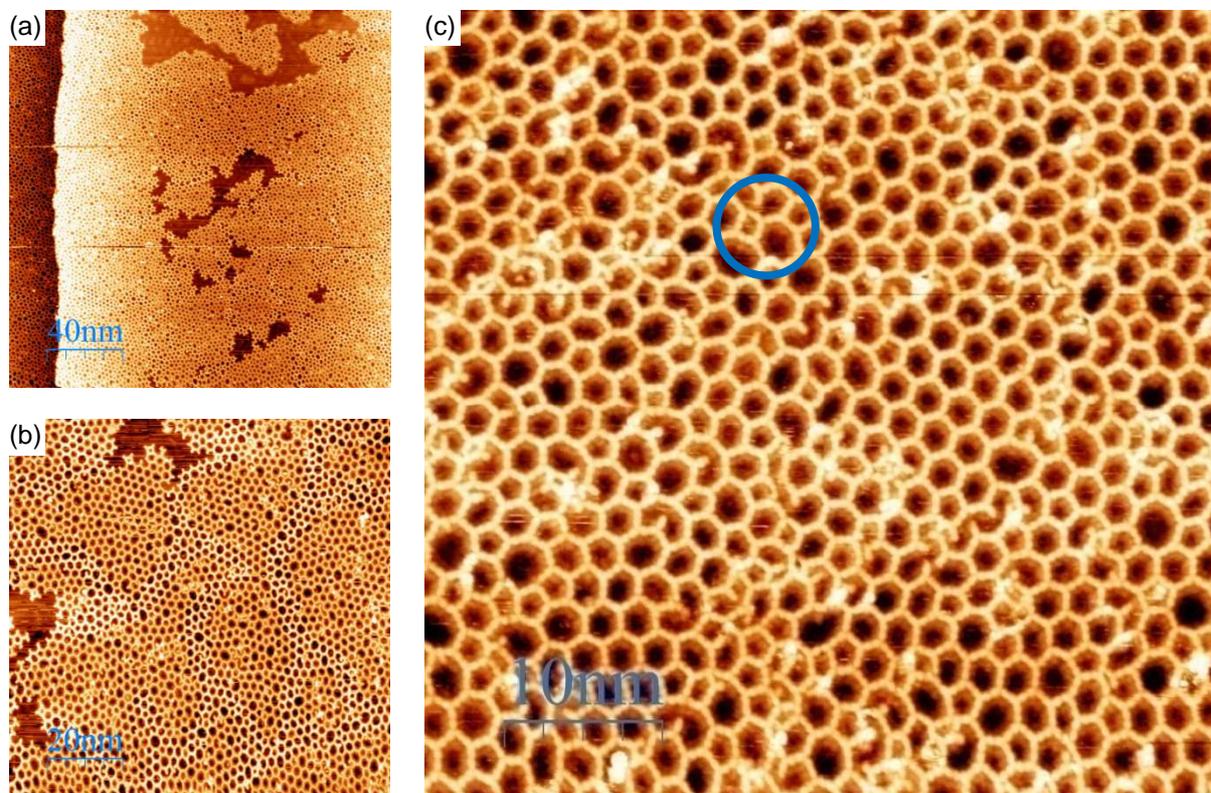


Figure 4-7 – Images STM du polymère obtenu à partir de BBBA déposé sur Au(111) à 200°C par sublimation à 130°C pendant 49min puis recuit à 300°C ; le cercle bleu met en évidence une boroxine non formée, identifiable par la longueur de cette chaîne pendante ; la grande majorité des autres défauts sont plus courts et donc correspondent à des radicaux ne s'étant pas couplés avec un autre.

4.1.5. Morphologie du réseau

En plus des défauts liés aux groupements fonctionnels n’ayant pas réagis, la régularité du réseau est affectée par des formes de pores variables. Comparé au réseau en forme de nid d’abeille théoriquement attendu formé exclusivement de pores hexagonaux, les images STM du réseau BBBA formé sur Au(111) (Figure 4-7) présentent des pores de formes géométriques variables du carré à l’octogone (Figure 4-8). Ces variations sont autorisées par la flexibilité des liaisons covalentes et plus particulièrement de la liaison carbone-brome. Dans le cas de BDBA, le même phénomène est observé et est également observé dans le cas du réseau BDBA.⁷ En moyenne, la taille des pores hexagonaux est mesurée à 22,7Å ce qui est proche de la valeur théorique de 23Å (Figure 4-2).

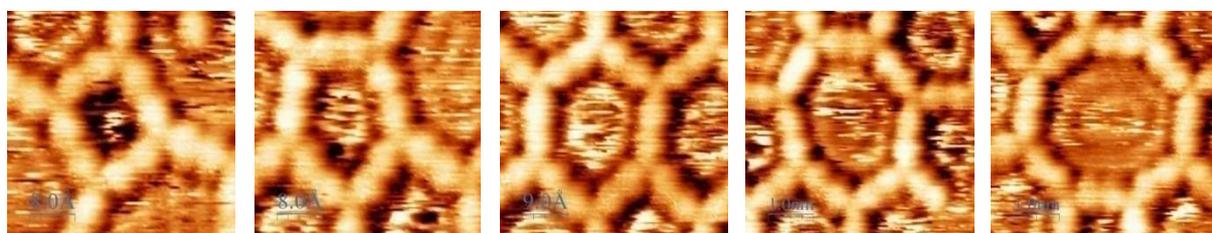


Figure 4-8 – Les différentes formes de pores géométriques observées dans le réseau BBBA, du carré à l’octogone

Afin d’observer la répartition de la forme et de la taille des pores dans les deux conditions de croissance différentes, du dépôt à chaud et dépôt à température ambiante puis recuit, les différents pores en été comptabiliser dans les deux réseaux formés.

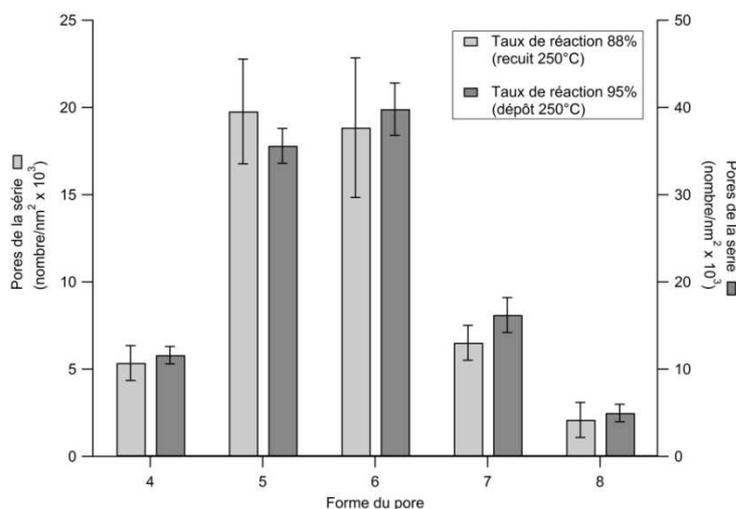


Figure 4-9 – Comparaison de la distribution de la forme des pores du réseau BBBA formé sur Au(111) pour des taux de réaction différents et conditions de croissance différentes

La même distribution est observée dans les deux réseaux mais la grande différence est le nombre de pores formés qui est deux fois plus important pour le dépôt à chaud et traduit bien l’augmentation du taux de réaction lors de cet essai.

La flexibilité de la structure a été expliquée dans le cas de BDBA à partir de calculs DFT ayant montré que les enthalpies de formation des pores pentagonaux, hexagonaux et heptagonaux sont très proches.⁷ Dans le cas de BBBA, l'augmentation de la taille du monomère permet une plus grande flexibilité d'où la possibilité de former des pores carrées et octogonales. La distribution équivalente de la forme des pores des réseaux obtenus pour les deux conditions de croissance montre que cette variabilité est intrinsèque au système BBBA/Au(111) et ne peut être évitée du fait de l'irréversibilité de la formation des liaisons dans ces conditions.

Conclusion

Les travaux réalisés sur la molécule de BBBA ont mis en évidence sa capacité à pouvoir polymériser sur des substrats métalliques pour former un réseau 2D nanoporeux. Sur le substrat Au(111), il a été possible de mettre en évidence les deux étapes de la formation du réseau et de bien dissocier les deux réactions impliquées. Grâce à cette nouvelle stratégie séquentielle, un réseau présentant un nombre de défauts minime (5%) a été réalisé sur une surface Au(111) après optimisation des conditions de croissance. La bonne qualité de ce réseau est liée au séquençage de la réaction qui permet de favoriser la diffusion des molécules et ainsi de diminuer le nombre de fonctions ne réagissant pas.

Une approche à partir d'un acide boronique dibromé (l'acide 1,5-bromobenzène-3-boronique) a été réalisée par Schlogl et al. et a conduit à la formation d'un réseau covalent 2D.¹²⁴ Cette étude montre qu'il est possible de faire varier le motif du réseau en changeant la position et le nombre de bromes.

Cette stratégie est également un moyen unique de réaliser des réseaux polymères à partir de monomères plus gros, qui ne pourraient être sublimés, en les formant directement sur la surface à partir de petits précurseurs.

Les bons résultats obtenus ont motivé notre intérêt pour l'étude de la fonctionnalisation du réseau afin de confirmer les observations réalisées dans le chapitre précédent et d'apporter de nouvelles propriétés au réseau BBBA. L'étude plus approfondie de la morphologie du réseau et sa comparaison avec le réseau BDBA sont présentées dans le Chapitre 5.

4.2. Influence de la fonctionnalisation de BBBA sur la polymérisation

Il est apparu intéressant d'étudier l'influence que pourrait avoir l'introduction de groupements fonctionnels sur la croissance du réseau BBBA et de comparer les résultats avec ceux obtenus à partir de la fonctionnalisation de BDBA. Une série de molécules de type BBBA fonctionnalisés a pour cela été étudiée. Dans un premier temps l'influence sur les propriétés thermiques et sur la réactivité des acides boroniques a été analysée par ATG et DSC. L'influence sur le couplage d'Ullmann ne peut être mesurée par ces techniques. A la suite de ces analyses, des essais ont été réalisés sous UHV à partir avec des molécules les plus favorables pour la formation de réseaux 2D covalents.

4.2.1. Présentation des molécules étudiées

Six molécules de type bromo-boronique ont été synthétisées (Chapitre 3-1): les composés 7, 11, 12, 13, 19 et 24 avec respectivement un substituant nitro, deux hydroxys, un méthyle, quatre méthyles, deux méthoxys et deux méthyles. Cependant les molécules étudiées sont majoritairement des produits commerciaux. Le choix a été fait d'utiliser ces produits plutôt que ceux obtenus afin de simplifier l'étape de purification des molécules. Les produits ont été achetés chez différents fournisseurs mentionnés Figure 4-10 avec des taux de pureté supérieurs à 95%. Seule le méthyle-BBBA est issu des travaux de synthèse. Les molécules ont toutes été purifiées par sublimation dans un four tubulaire sous pression réduite avant leur utilisation.

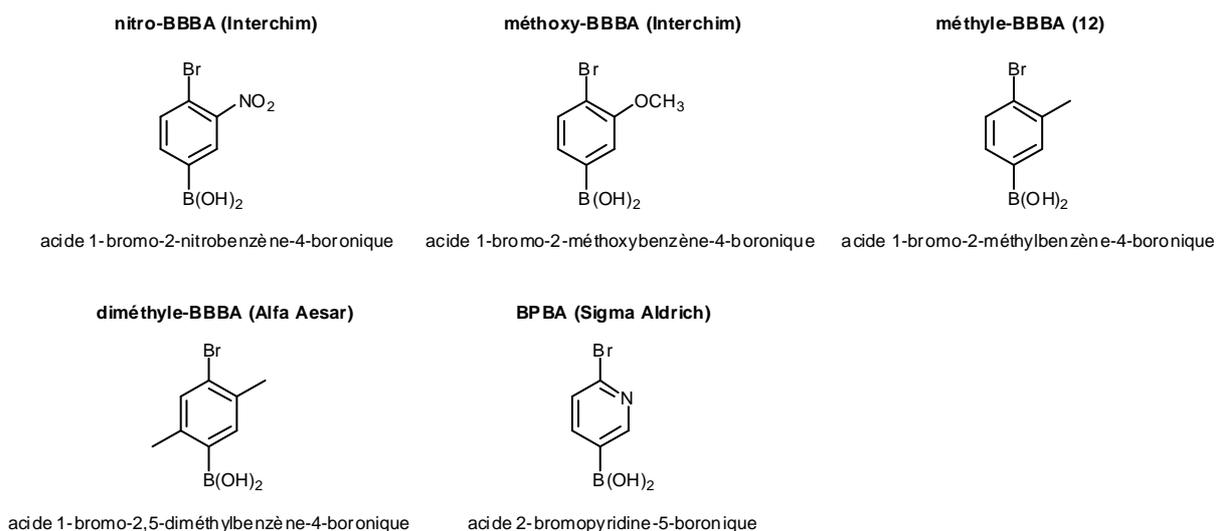


Figure 4-10 – Les cinq monomères fonctionnalisés de type BBBA

4.2.2. Analyse du comportement thermique par ATG et DSC

La présentation de ces résultats est réalisée en regroupant les molécules ayant un comportement similaires. Les températures et énergies mentionnées dans cette partie sont des valeurs moyennes obtenues à partir de plusieurs mesures. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4-1.

4.2.2.1. Nitro-BBBA et méthoxy-BBBA

Les analyses en ATG pour les deux molécules monosubstituées nitro-BBBA et méthoxy-BBBA, montrent une première perte de masse d'environ 18g/mol aux alentours de 80°C (Figure 4-11a et c). Cette première réaction est corrélée à un pic endothermique en DSC de l'ordre de 0,55eV/molécule. Un second phénomène est ensuite identifié à des températures supérieures pour les deux molécules. Le nitro-BBBA subit une perte de 68g/mol vers 310°C correspondant à une énergie d'environ -11eV/molécule (Figure 4-11b). Pour le méthoxy-BBBA, c'est presque la totalité de l'échantillon restant qui est éliminée avec une perte de masse de 191g/mol à 334°C pour une énergie de 0,14eV/molécule (Figure 4-11d).

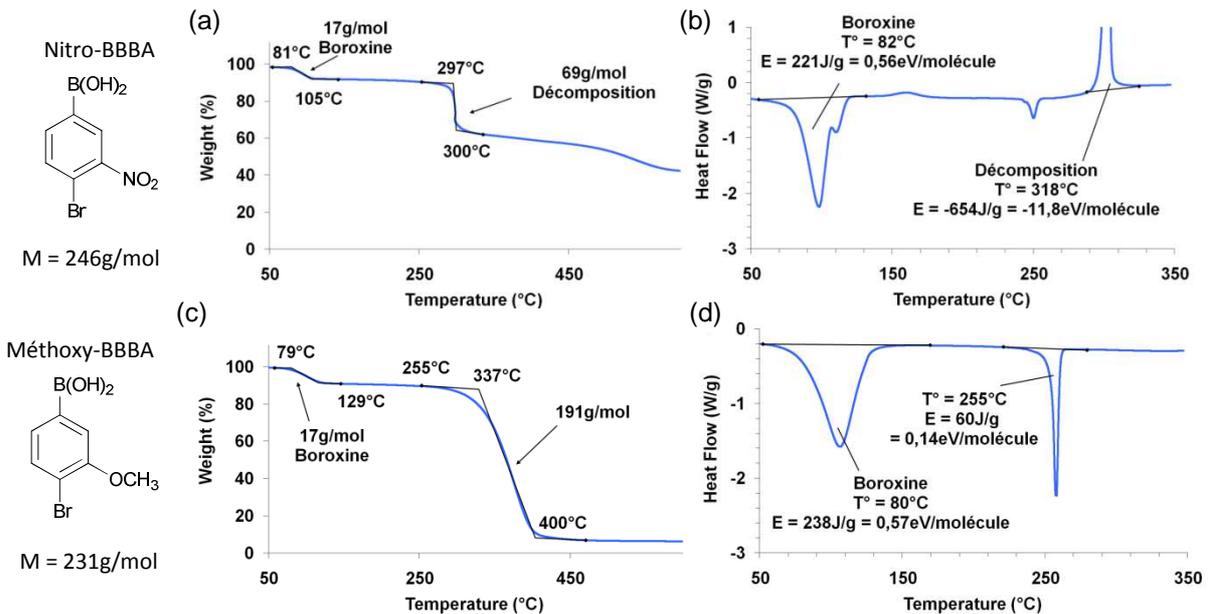


Figure 4-11 – Analyse du comportement en température du nitro-BBBA par (a) ATG et (b) DSC ; du méthoxy-BBBA par (c) ATG et (d) DSC

Les résultats mettent donc en évidence la formation des boroxines caractérisée par la perte d'une molécule d'eau (18g/mol) par molécule de BBBA fonctionnalisée à une température de 80°C. La formation des trimères boroxine est favorisée par la présence des substituants méthoxy et nitro car cette réaction n'était pas visible pour BBBA. C'est leur effet électroattracteur qui permet de favoriser la réactivité des acides boroniques. L'influence des groupements sur la formation des

boroxines est similaire, en revanche une différence est observée sur la stabilité en température des trimères formés. Les trimères nitro-BBBA sont stables jusque vers 310°C température à laquelle ils se dégradent. Les trimères méthoxy-BBBA sont stables jusqu'à une température d'environ 330°C en ATG et 255°C en DSC. La différence importante entre les deux techniques d'analyses est visible en ATG et s'explique par un début de phénomène assez lent. La température mesurée en DSC est prise comme référence pour définir la stabilité du système. A cette température de 255°C, les trimères se subliment, la forme du pic et l'énergie de réaction sont semblables au cas de la sublimation de BBBA (0,17eV/molécule). La présence des substituants nitro et méthoxy défavorise donc la stabilité en température. Cependant le nitro semble plus critique car la boroxine se décompose alors que pour le méthoxy-BBBA elle reste intacte.

4.2.2.2. Méthyle-BBBA et diméthyle-BBBA

Les molécules fonctionnalisées avec un et deux méthyles présentent un comportement très similaire et proche de celui de BBBA (Figure 4-12). En effet en ATG, les deux molécules montrent une perte de masse presque totale respectivement vers 284°C pour le méthyle-BBBA et 270°C pour le diméthyle. Cette perte de masse se traduit en DSC par un pic endothermique de 0,11eV/molécule pour le mono et de 0,16eV pour le di-substitué à une température similaire pour les deux molécules de 235°C.

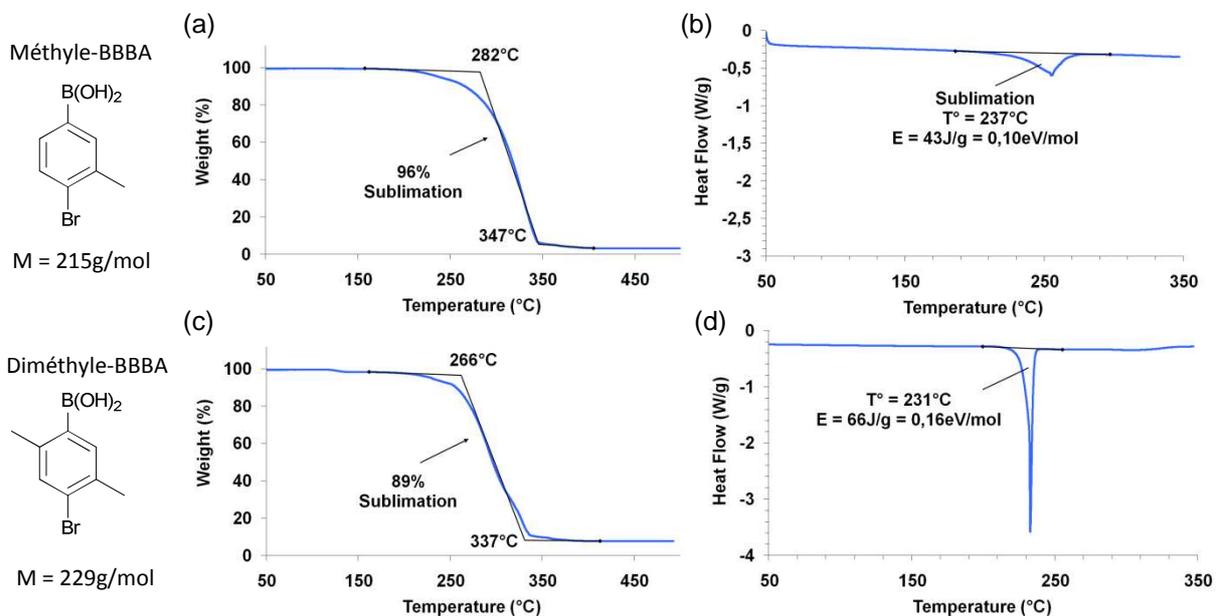


Figure 4-12– Analyse du comportement en température du méthyle-BBBA par (a) ATG et (b) DSC ; du diméthyle-BBBA par (c) ATG et (d) DSC

Ce phénomène correspond à la sublimation des molécules car les énergies mesurées sont assez proche de celle de BBBA (0,17eV/molécule) et la perte de masse est pratiquement totale. Là aussi, une différence importante entre les températures mesurées en ATG et en DSC est visible. Cette

différence est liée au démarrage lent du phénomène visible sur l'ATG. Les températures en DSC seront également prises comme référence. Les résultats montrent que la présence des substituants méthyles diminue la température de sublimation mais que le nombre de substituants n'influence pas cette diminution. L'influence des méthyles se traduit par une diminution de la stabilité thermique. Au niveau de la réactivité des acides boroniques, ces substituants ne favorisent pas la formation des boroxines. L'effet électrodonneur des méthyles devrait au contraire défavoriser la réaction comme vu dans la fonctionnalisation de BBBA au Chapitre 3.

4.2.2.3. BPBA (acide 6-bromo-3-pyridineboronique)

Les analyses thermiques effectuées sur BPBA montrent que cette molécule est bien plus instable que les autres (Figure 4-13). Différents phénomènes se succèdent dès 100°C mais ne sont pas bien séparés ce qui perturbe leur identification. En ATG, une perte de masse de l'ordre de 18g/mol peut être estimée à une température de 135°C correspondant à un pic endothermique de 0,45eV/molécule à 144°C en DSC. Dès 175°C, la molécule subit une nouvelle transformation.

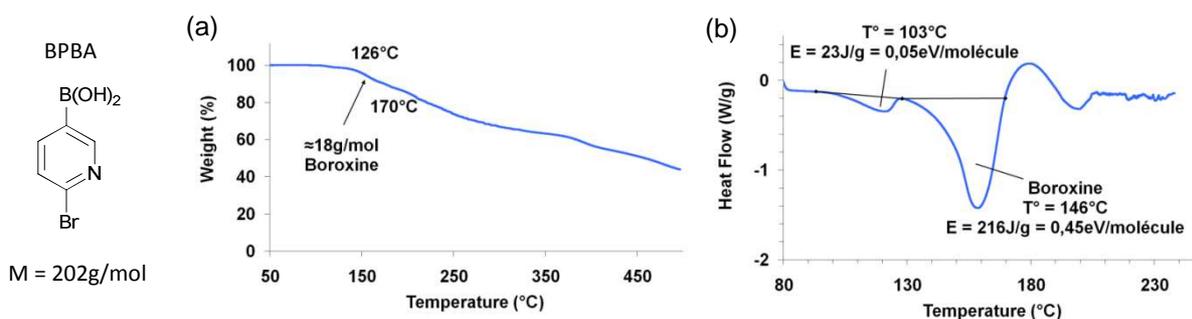


Figure 4-13 – Analyse du comportement en température de BPBA par (a) ATG et (b) DSC

La première transformation caractérisée correspond à la formation des boroxines par son énergie (0,45eV/molécule) et la perte d'une molécule d'eau. L'insertion d'un azote dans le cycle aromatique de la molécule favorise donc la formation des boroxines. En parallèle la stabilité thermique est considérablement diminuée car aucun palier de stabilité en température n'est observée après la formation des trimères. L'azote dans le cycle a un effet électroattracteur qui favorise la réactivité des acides boroniques. Ce résultat est bien visible sur les valeurs de pKa de l'acide phénylboronique qui passe de 8,9 à 4,0 après introduction de l'azote (Tableau 1-1 page 27). La plus faible stabilité de la molécule est liée à la diminution du caractère aromatique induite par l'introduction de cet hétéroatome. Un élément de comparaison est l'énergie de conjugaison qui de 151kJ/mol pour le benzène passe à 95kJ/mol pour la pyridine (benzène avec un azote dans le cycle). Cette énergie de conjugaison (ou de résonance) est la différence entre l'énergie des électrons π des fragments non conjugués et celle du système π global. La diminution de cette énergie traduit une stabilité moins grande.

4.2.3. Comparaison des résultats

La comparaison des analyses thermiques réalisées par ATG et DSC sur les molécules type BBBA fonctionnalisées montrent l'influence des substituants sur la formation de la boroxine et la stabilité en température de la molécule.

Composé	Réaction de déshydratation				Stabilité (Décomposition ou Sublimation)			
	Température (°C)		Perte de masse (g/mol)	Energie (eV/molécule)	Température (°C)		Perte de masse (g/mol)	Energie (eV/molécule)
	ATG	DSC			ATG	DSC		
BBBA	-	-	-	-	306 (+/-4)	314 (+/-1)	200	0,17
nitro-BBBA	80 (+/-2)	84 (+/-2)	17	0,52	297 (+/-1)	299 (+/-2)	68	-11,3
méthoxy-BBBA	81 (+/-3)	81 (+/-1)	20	0,57	334 (+/-4)	255 (+/-1)	191	0,14
méthyle-BBBA	-	-	-	-	284 (+/-9)	234 (+/-3)	206	0,11
diméthyle-BBBA	-	-	-	-	270 (+/-7)	232 (+/-3)	204	0,16
BPBA	130 (+/-8)	144 (+/-4)	≈ 18	0,45	170 (+/-5)	180 (+/-7)	-	-

Tableau 4-1 – Récapitulatif des données obtenues par analyses ATG et DSC des molécules type BBBA fonctionnalisées

La réaction de déshydratation conduisant à la formation des trimères boroxine n'est pas observée dans le cas de BBBA. Dans les cas de fonctionnalisation avec les groupes électrodonneurs (méthyles) la réaction des boroxines n'est pas visible. Ces substituants ont tendance à défavoriser la formation des boroxines en diminuant la réactivité des acides boroniques. La température d'activation devrait donc être plus élevée que dans le cas de la molécule non fonctionnalisée mais elle n'est pas observée car la molécule se sublime avant. Sous l'influence des substituants ayant un effet électroattracteur (nitro, méthoxy et azote dans le cycle) qui favorisent la formation des boroxines et entraînent de ce fait une diminution de la température d'activation, la réaction des acides boroniques est visible. Dans ce cas, la formation des trimères boroxine est caractérisée par la perte d'une molécule d'eau et une énergie de réaction de l'ordre de 0,5eV/molécule. Cette énergie est en accord avec les valeurs mesurées pour BBBA de 1eV/molécule (deux acides boroniques). Les caractères électroattracteurs théoriques du nitro et de l'azote dans le cycle sont supérieurs à celui du méthoxy. Plus celui-ci est élevé, plus l'effet sur la réactivité des acides boroniques est important. Cette évolution est bien visible sur le pKa de l'acide phénylboronique qui passe de 8,9 sans substituant à 7,1 avec le nitro, 8,1 avec l'azote dans le noyau aromatique et 8,7 avec le méthoxy, pour une substitution en position *mé*ta de l'acide boronique (Tableau 1-1 page 27). Dans le cas de la fonctionnalisation de BBBA cet ordre n'est pas respecté. La température de réaction est similaire pour le nitro-BBBA et le méthoxy-BBBA (80°C) mais est supérieur pour le BPBA (135°C). Cette

température plus élevée dans le cas du BPBA semble venir de la présence du brome qui diminue l'effet électroattracteur de l'azote.

La molécule de BBBA est stable en température jusqu'à 310°C température à laquelle elle se sublime. La sublimation est caractérisée dans ce cas par une perte de masse de 100% et une énergie de 0,17eV. Des énergies similaires, corrélées en ATG à des pertes de masse élevées, sont observées dans le cas des méthoxy (0,14eV/molécule), méthyle (0,11eV/molécule) et diméthyle-BBBA (0,16eV/molécule) à une température en DSC de 235°C pour le méthyle-BBBA et le diméthyle-BBBA et d'environ 255°C pour le méthoxy-BBBA. Ces caractéristiques mettent en évidence la sublimation de ces échantillons. Les groupes méthyles entraînent une diminution de la température de sublimation mais l'augmentation du nombre de groupements n'a pas d'influence. Dans le cas du méthoxy-BBBA ce sont les trimères qui se subliment. L'influence de ce substituant sur la température de sublimation ne peut être clairement définie du fait de la différence entre les deux techniques d'analyses, le phénomène démarre à 255°C (DSC) et s'emballe vers 340°C (ATG). Le nitro-BBBA et le BPBA présentent eux un phénomène de décomposition qui est observé par une perte de masse non totale à 300°C pour le premier et dès 175°C pour le second. Ces cinq molécules montrent donc que la présence des substituants diminue la stabilité en température qui se traduit soit par la diminution de la température de sublimation soit par l'apparition d'un phénomène de décomposition. La stabilité de la molécule est particulièrement affectée par la présence de l'azote dans le cycle qui diminue le caractère aromatique de la molécule. Les substituants en périphérie perturbent moins la stabilité de la molécule car leur effet est moins critique sur l'aromaticité.

De manière générale, la bonne stabilité en température des cinq molécules étudiées (>170°C) est un paramètre favorable à leur utilisation sous UHV pour la fabrication de réseaux 2D covalents car elles pourront donc être chauffées sans risque de décomposition. Les cinq molécules vont donc être étudiées sous UHV afin d'observer l'influence des substituants sur la croissance du réseau.

4.3. Formation des réseaux à partir des monomères BBBA fonctionnalisés

Les molécules seront regroupées suivant les trois profils observés en DSC et ATG. Les travaux sur le méthyle-BBBA ne peuvent être comparés avec les autres du fait d'un problème technique ayant modifié les conditions de dépôt et ne seront donc pas présentés.

4.3.1. Nitro-BBBA et méthoxy-BBBA

La présence des substituants nitro et méthoxy favorise la réaction de déshydratation et influence légèrement la stabilité de la molécule comme l'ont montré les analyses thermiques. La température de réaction des acides boroniques a été observée vers 80°C pour les deux molécules et les trimères sont stables jusqu'à 300°C et 255°C respectivement. Les essais sous UHV vont permettre de vérifier si la transposition de la réaction observée est possible sur la surface et la manière dont sera affectée la formation du réseau 2D.

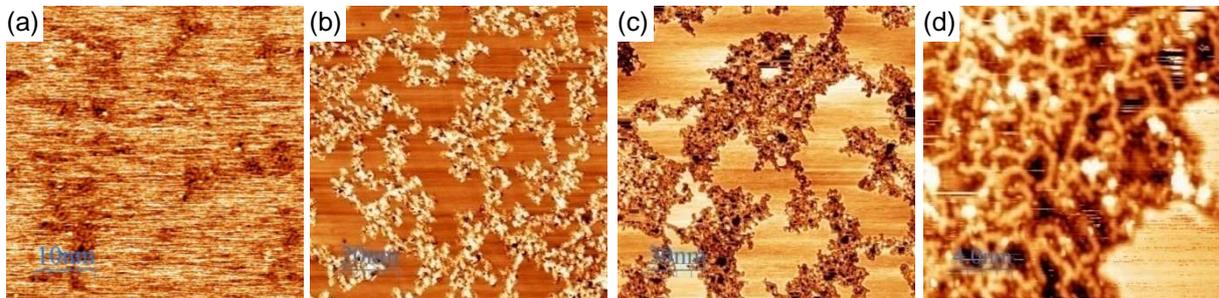


Figure 4-14 – Images STM (a) du dépôt du nitro-BBBA sur Ag(111) à température ambiante, sublimé à 90°C pendant 25min puis (b) après recuit à 250°C ; (c) dépôt du méthoxy-BBBA par sublimation à 100°C pendant 15min sur Ag(111) à 300°C et (d) après recuit 400°C

Les essais de dépôt des molécules sous UHV ont été suivis par XPS et STM ce qui a permis d'identifier leur présence sur les substrats utilisés pour des températures de chauffage comprises entre 80-100°C pour le nitro-BBBA et 100-130°C pour le méthoxy-BBBA. Les observations STM des dépôts à température ambiante de ces molécules sur le substrat Ag(111) ont montré que des structures se forment directement à température ambiante mais qu'une majorité de molécules ne se stabilise pas sur la surface et sont mobiles, ce qui se traduit en STM par des images très bruitées (Figure 4-14a). L'activation de la réaction, par recuit ou en déposant directement les molécules à chaud, conduit à la formation de domaines plus étendus dès 100°C (Figure 4-14b et c). A plus petite échelle, quelques molécules ayant réagi peuvent être observées dans le cas du méthoxy-BBBA et les deux types de jonctions, boroxines et liaisons carbone-carbone, sont visibles. L'ensemble du domaine forme un agglomérat de molécules sans organisation (Figure 4-14d). Le nitro-BBBA ne forme que des domaines très compacts qui ne permettent pas d'identifier la réaction des molécules. La morphologie reste inchangée dans les deux cas après un recuit à 400°C. L'utilisation d'un substrat plus réactif Cu(111) ou moins réactif Au(111) entraînent une légère modification de l'allure de ces domaines, plus compacte sur le cuivre et plus aérée sur l'or (Figure 4-15).

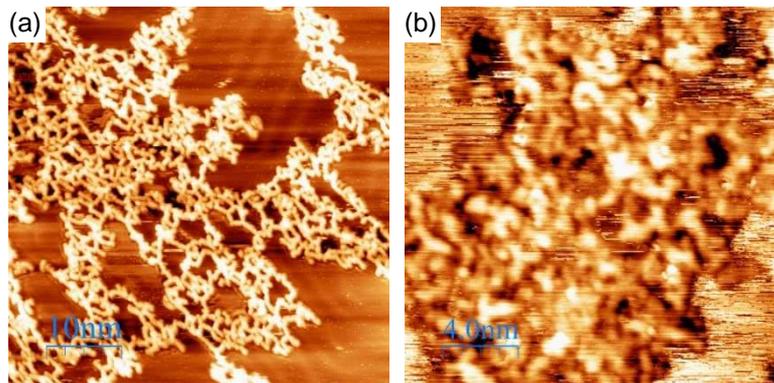


Figure 4-15 – Images STM des domaines formés à partir du méthoxy-BBBA ; (a) sur Au(111) à température ambiante par sublimation à 120°C pendant 20min suivit d'un recuit à 400°C ; (b) Cu(111) chauffé à 300°C par sublimation à 130°C pendant 20min

Les résultats ont montré qu'il était possible de réaliser le dépôt de ces molécules sur un substrat par sublimation. Dès l'ambiante, les molécules réagissent pour former des domaines. Dans le cas du nitro-BBBA il n'a pas été possible de caractériser ces domaines compacts qui présentent l'allure de structures décomposées. Dans le cas du méthoxy-BBBA, bien que des jonctions entre les molécules de type boroxine et liaison carbone-carbone aient pu être observées, la croissance du polymère est très défavorable et les domaines présents sont désorganisés. Avec ces deux précurseurs fonctionnalisés, la dissociation des réactions n'est pas possible. L'augmentation de la réactivité de la molécule conduit à la formation des domaines polymères dendritiques et désorganisés. Il est également possible que la polymérisation soit en compétition avec la décomposition.

4.3.2. Diméthyle-BBBA

Le diméthyle-BBBA a montré un comportement stable en température lors des analyses thermiques jusqu'à 230°C environ. La présence de ces substituants, qui défavorise la réaction de formation des boroxines, devrait permettre de mieux contrôler la croissance du réseau dont le mécanisme est attendu séquentiel comme pour BBBA. Les essais réalisés sous UHV ont permis de mettre en évidence la sublimation du diméthyle-BBBA à une température comprise entre 140°C et 150°C en détectant la présence des molécules sur les substrats étudiés. Les travaux ont été réalisés sur les surfaces Cu(111), Ag(111) et Au(111).

A température ambiante, les molécules sont observées sur les substrats Ag(111) et Au(111) sous la forme d'un assemblage triangulaire mais présentant des arrangements différents sur chacune des surfaces. Sur Ag(111), les molécules forment un réseau supramoléculaire qui ressemble à une phase de trimères boroxine (Figure 4-16a). Cependant, l'hélicité de cet assemblage tend à prouver que la boroxine n'est pas formée. La distance entre chaque branche sur les images STM est de 15,7Å, cette valeur est trop grande pour correspondre à celle des trimères boroxine de 13,5Å en théorie (Figure 4-16c). Les molécules ne réagissent donc pas sur ce substrat à température ambiante et

s'auto-arrangent par trois comme sur le schéma (Figure 4-16c) dans un réseau supramoléculaire. En revanche sur Au(111) (Figure 4-16b), les distances mesurées entre chaque extrémité sont de 13,7Å en moyenne ce qui correspond au modèle de la boroxine. La réaction de déshydratation se produit dès l'ambiante sur ce substrat. Les trimères s'enchevêtrent comme vu précédemment avec BBBA sous forme de paires alignées mais les lignes formées présentent des cassures à plus ou moins 120° comme schématisé sur l'image STM.

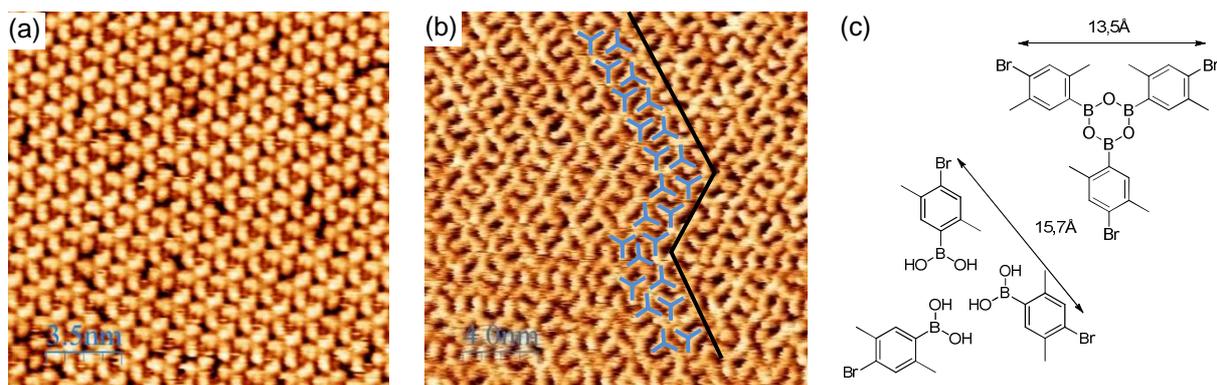


Figure 4-16 – Images STM : (a) diméthyle-BBBA avant réaction sur Ag(111) après dépôt à température ambiante par sublimation à 140°C pendant 20min ; (b) trimères formés sur Au(111) après dépôt à température ambiante du diméthyle-BBBA par sublimation à 150°C pendant 20min ; (c) schéma comparatif de l'arrangement formé sur Ag(111) avec le trimère boroxine mettant en évidence la différence de taille

Une autre phase est observée après recuit des molécules sur Ag(111) ou en augmentant la réactivité du substrat avec Cu(111). Cette phase met en évidence la formation d'oligomères suite à l'activation simultanée des réactions de déshydratation et de couplage d'Ullmann. Sur Ag(111), elle est obtenue après un recuit à 100°C (Figure 4-17a-b) et directement à température ambiante sur Cu(111) (Figure 4-17c). Les deux réactions ne peuvent donc pas être dissociées dans ces conditions. Les extrémités n'ayant pas réagi ont une taille deux fois plus courtes que la longueur des jonctions entre les boroxines et correspondent à des liaisons carbone-carbone non formées. La limitation de la croissance est de ce fait liée au faible taux de réaction du couplage d'Ullmann qui est estimé à 59% (sur Ag(111)) alors que la formation des boroxines est totale. La présence des méthyles gêne donc considérablement la formation de ces liaisons. Cette observation est d'autant plus vraie que sur l'image Figure 4-17b plusieurs liaisons ne se sont pas créées bien que les deux groupes nécessaires soient l'un en face de l'autre et que cela permettrait de fermer un pore. Sur Au(111), un recuit à 100°C provoque la déconstruction de la phase trimère et plus aucun domaine n'est visible. Un recuit à 200°C conduit directement à la dernière morphologie observée.

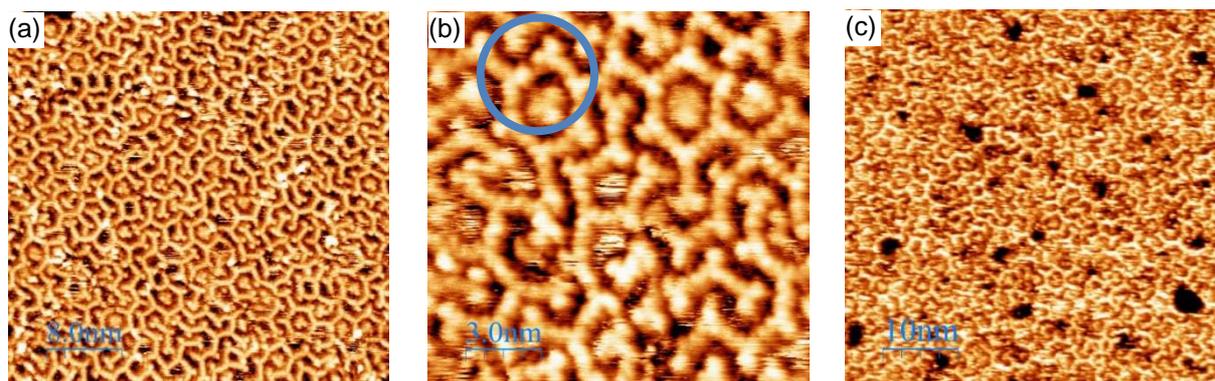


Figure 4-17 – Images STM de la phase oligomère ; (a)-(b) après recuit à 100°C du dépôt du diméthyle-BDBA sur Ag(111) par sublimation à 140°C pendant 20min, le cercle montre que la formation de la liaison n'a pas lieu ; (c) dépôt du diméthyle-BBBA par sublimation à 150°C pendant 20min sur Cu(111) à température ambiante

Sur Cu(111), la phase oligomère commence à se déconstruire dès 150°C (Figure 4-18a). Le même phénomène se produit sur Ag(111) à 200°C. Un recuit à 300°C sur Cu(111) et 250°C sur Ag(111) conduit à la formation de domaines polymère filandreux de basse dimensionnalité, quasiment unidimensionnels. (Figure 4-18b-c).

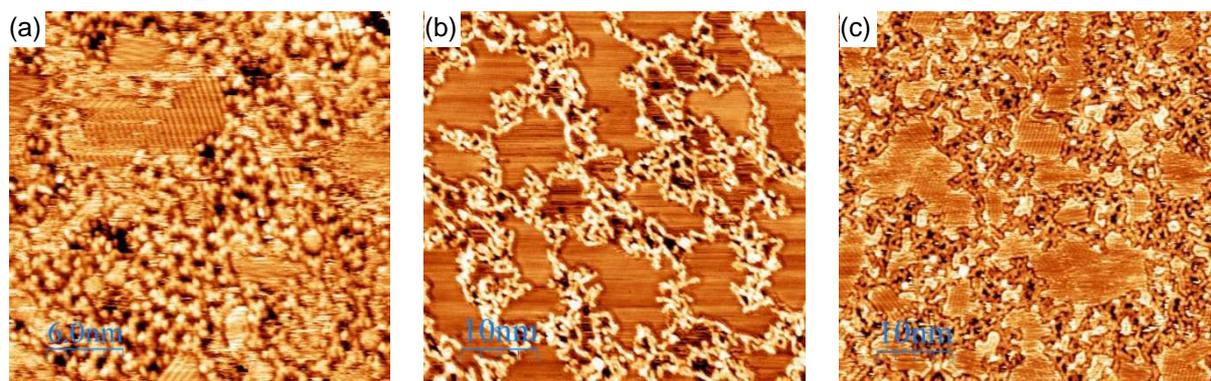


Figure 4-18 – (a) Image STM de la déconstruction après un recuit à 150°C de la phase oligomère formée sur Cu(111) ; Images STM du polymère formé sur (b) Cu(111) après un recuit à 300°C et (c) sur Ag (111) après un recuit à 250°C

Les travaux effectués à partir du diméthyle-BBBA ont permis de mettre en évidence la sublimation de la molécule à une température de l'ordre de 140°C et de l'observer sur la surface avant réaction. L'activation de la réaction de déshydratation a pu être réalisée de manière individuelle exclusivement sur Au(111). Sur Ag(111) et Cu(111), les deux réactions ne sont pas dissociées mais sont activées à 100°C sur Ag(111) et à température ambiante sur Cu(111). Elles conduisent à une phase oligomère. L'activation de la polymérisation a permis de mettre en évidence la formation des boroxines et des liaisons carbone-carbone sur ces deux surfaces. La présence des groupes méthyles en ortho et méta ne gêne pas la formation des boroxines. Le même résultat a été observé avec le méthyle-BDBA (Paragraphe 3.3.3 page 61). En revanche la réaction de couplage d'Ullmann est fortement perturbée. Le taux de réaction est seulement de 59% pour la phase

oligomère formée sur Ag(111) avant de conduire, à température plus élevée, à la formation de domaines polymères filandreux. La raison en est les gênes stériques occasionnées par les méthyles. Deux configurations sont possibles avant réaction l'une favorable à la liaison lorsque les groupes méthyles sont de part et d'autre et l'autre défavorable lorsqu'ils sont du même côté (Figure 4-19). Le confinement 2D imposé par la surface empêche le réarrangement dans une configuration favorable. C'est pourquoi dans certains cas la liaison ne s'est pas formée bien que les groupes mis en jeu soient assez proche pour réagir comme observé Figure 4-17b. Les essais réalisés sous UHV mettent en évidence que la présence des groupes méthyles défavorise la formation des liaisons carbone-carbone du fait des gênes stérique occasionnées, ce qui conduit à la formation de domaines polymères filandreux désordonnés.

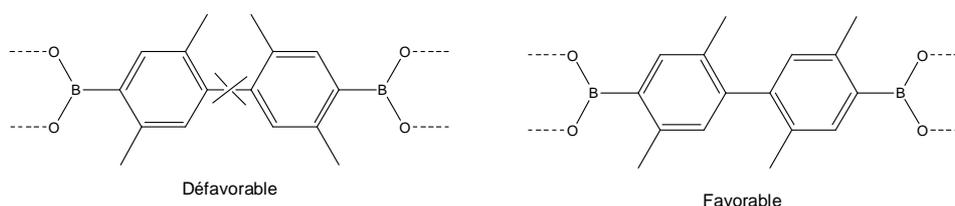


Figure 4-19 – Schéma des deux types de configurations pour la formation de la liaison carbone-carbone

4.3.3. BPBA (acide 6-bromo-3-pyridineboronique)

Le BPBA a révélé lors des analyses thermiques la formation des boroxines à une température de 135°C mais également une instabilité importante des trimères qui démarre vers 175°C. Les essais sous UHV permettront de voir si cette molécule peut réagir avant de se décomposer.

La sublimation de BPBA a été suivie par XPS et STM. De cette façon, il a été possible d'identifier la présence des molécules sur l'échantillon pour des températures de chauffage comprises entre 170°C et 180°C. Le dépôt des molécules à température ambiante sur un substrat Au(111) conduit spontanément à la formation des boroxines (Figure 4-20) confirmé par l'espacement mesuré entre les extrémités de 14Å proche au modèle théorique (13,5Å). Les boroxines s'auto-arrangent sous deux formes de réseaux supramoléculaires, l'un où les trimères s'enchevêtrent et l'autre où ils s'alignent. Le premier motif est similaire à celui formé par BBBA mais deux différences sont observées et se retrouvent dans le second motif. Tout d'abord les trimères ont deux tailles de longueur de branches. Les mesures sur les images STM donnent une moyenne de 9,9Å pour les grandes et de 7,9Å pour les petites. La comparaison avec les distances théoriques (Figure 4-20e) montre que la différence de taille est liée à la présence ou non de l'atome de brome (9,2Å avec et 7,7Å sans). La rupture de la liaison carbone-brome est donc favorisée par la présence de l'azote dans le cycle aromatique. Une seconde différence est la présence d'adsorbats en périphérie des trimères qui augmente l'espacement entre les lignes à 6Å.

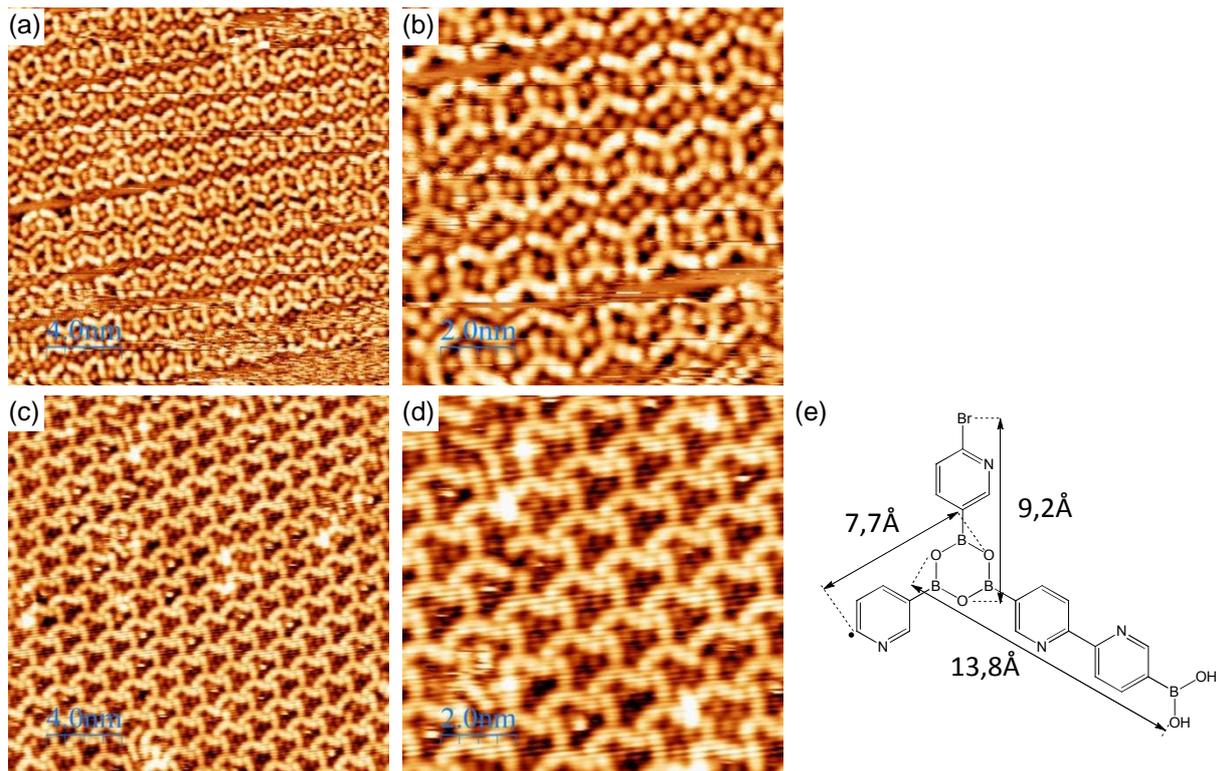


Figure 4-20 – (a)-(b) et (c)-(d) images STM des deux phases boroxine de BPBA formée à température ambiante sur Au(111) après sublimation à 180°C pendant 60min ; deux configurations de la phase supramoléculaire sont observées ; (e) schéma des différentes longueurs de branches pouvant être observé dans les trimères boroxine.

La seconde réaction est ensuite activée en réalisant un recuit de la phase boroxine. Un premier recuit à 120°C n'entraîne pas de changement. A 250°C, la réaction d'Ullmann est activée et la formation du réseau polymère est visible sur la surface. L'observation du réseau est perturbée par la présence de nombreux objets fixés sur le polymère cependant la présence des pores est identifiable. Les tentatives de dépôt à chaud directement à 250°C conduisent à la formation d'un réseau assez similaire dont l'observation est également difficile. Après un recuit à 350°C, le polymère se dégrade et la structure poreuse n'est plus visible.

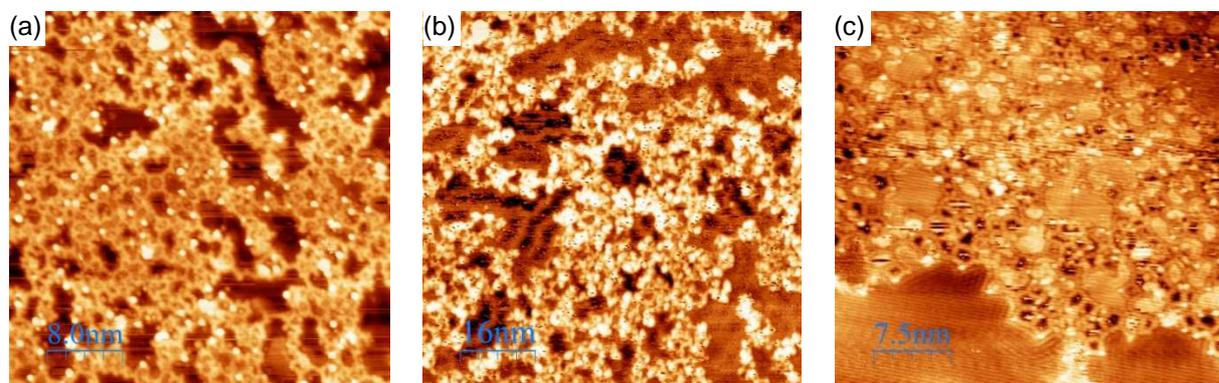


Figure 4-21 – Images STM du réseau polymère formé sur Au(111) à partir de BPBA ; (a) sublimation 180°C pendant 1h00 à température ambiante puis recuit à 250°C et (b) recuit à 350°C ; (c) sublimation à 180°C pendant 90min à 250°C

Sur le substrat Ag(100), l'analyse par XPS du dépôt à température ambiante de BPBA révèle la présence des molécules mais les observations par STM ne permettent pas de les visualiser (Figure

4-22f). Le suivi du signal du carbone après recuit à 110°C puis 160°C met en évidence leur désorption. Les molécules ne semblent donc pas former de trimère sur la surface du fait de cette faible stabilité. Les observations STM révèlent la formation de petits domaines après recuit à 160°C (Figure 4-22a). Les mêmes structures se forment en déposant directement les molécules à 150°C (Figure 4-22b). A petite échelle, la résolution de ces domaines permet d'identifier la formation du polymère (Figure 4-22c). Sur cette surface, les deux réactions mises en jeu dans la formation du polymère se produisent donc simultanément dès 150°C. Cependant un nombre restreint de molécules réagit et la taille des domaines est très limitée. En augmentant la température de dépôt à 250°C, la formation d'un réseau polymère étendu a pu être réalisée (Figure 4-22d-e). Les spectres XPS obtenus pour chacune de ces expériences montrent clairement l'évolution du signal du carbone lors du passage de la phase moléculaire à la phase polymère. Deux pics moyens séparés de 0,7eV sont observés pour ce signal. Le premier à plus faible énergie de liaison est attribué aux molécules. Sa proportion relative diminue avec l'augmentation de la température du dépôt en faveur du second, à plus haute énergie, correspondant au polymère. L'observation par STM du réseau formé à 250°C montre la présence de pores géométriques bien construits. Le réseau obtenu est mieux organisé que celui formé sur Au(111) et sa morphologie est assez similaire à celle du réseau BBBA. Le dépôt des molécules à 300°C montre une quantité de molécules plus importante sur la surface mais les observations STM révèlent un début de dégradation du réseau (Figure 4-22f).

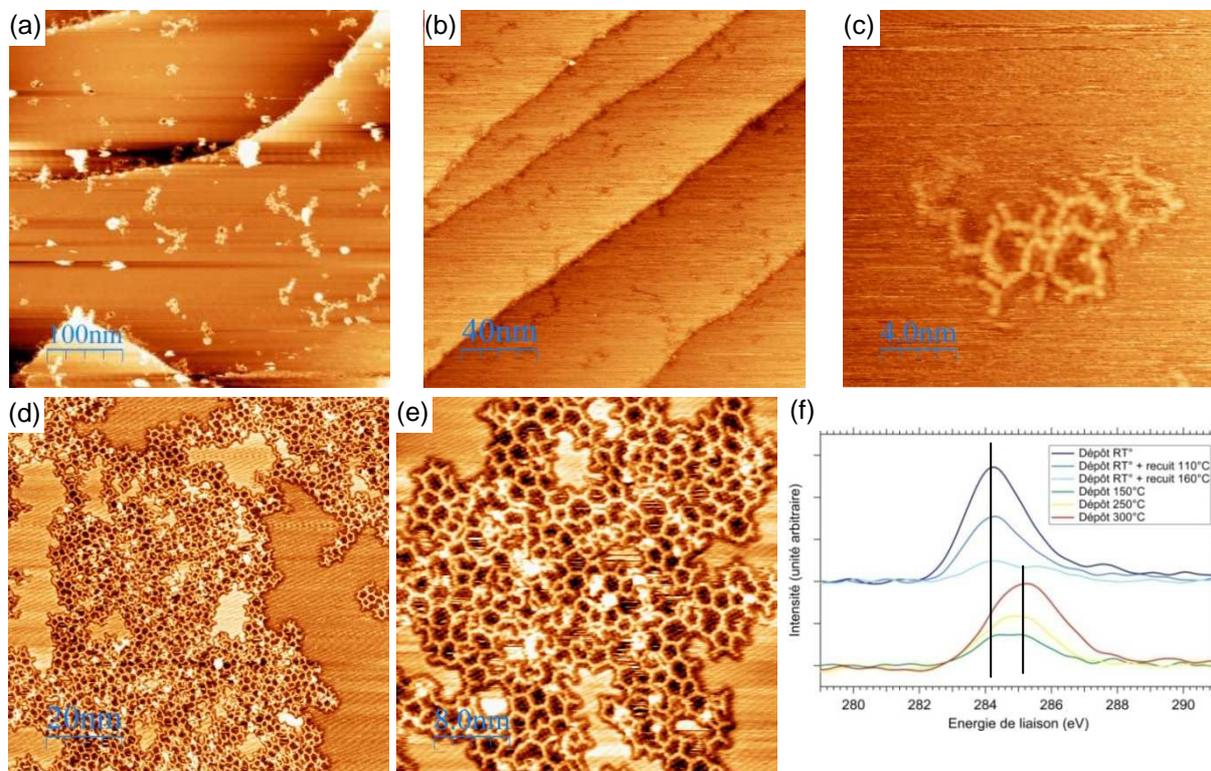


Figure 4-22 – Dépôt BPBA sur Ag(100) par sublimation à 170°C pendant 60 min ; (a) Image STM dépôt à température ambiante puis recuit à 160°C ; (b)-(c) dépôt à 150°C ; (d)-(e) dépôt à 250°C ; (f) Spectre XPS pour le signal C1s pour différentes conditions de dépôts dans les mêmes conditions de sublimation, les deux séries du courbes sont volontairement décalées en ordonné pour une meilleure lisibilité

Résumé

Les essais de fabrication de réseaux 2D covalent nanoporeux à partir de monomères type BBBA fonctionnalisés ont pour les 4 molécules étudiées conduit à l'observation de structures sur les substrats étudiés. L'évolution des températures de sublimation ne montre pas de tendance particulière avec le type de fonctionnalisation (BBBA 130°C, nitro-BBBA 90°C, méthoxy-BBBA 115°C, diméthyle-BBBA 145°C et BPBA 175°C).

Avec les nitro-BBBA et le méthoxy-BBBA, les molécules réagissent dès l'ambiante pour former des domaines désorganisés. Ces groupes fonctionnels qui favorisent la réactivité des acides boroniques par leur effet électroattracteur entraînent également une forte instabilité qui perturbe la formation du réseau et provoque sa dégradation. Les analyses ATG et DSC ne montrent pas cet effet car la réaction se limite à la formation des boroxines. La position éloignée des substituants par rapport à la boroxine n'influence pas ou peu la stabilité des trimères qui est supérieure à 250°C dans les deux cas. En revanche, sur la surface, les deux réactions se produisent simultanément et les structures polymères formées sont compactes et non organisées du fait de l'influence probable des effets combinés du confinement 2D et des gênes stériques induits par les substituants sur la liaison carbone-carbone issue du couplage d'Ullmann.

La fonctionnalisation avec des groupes méthyles défavorise la formation de la boroxine du fait de leur effet électrodonneur. De ce fait, il a été possible d'observer la molécule de diméthyle-BBBA avant réaction sur la surface d'Ag(111) ce qui n'a pas été possible avec les autres molécules. Les deux étapes de la formation du polymère ont également été mises en évidence mais la croissance a conduit à une première phase oligomère avant de former des structures polymères presque unidimensionnelles. La formation limitée du polymère est directement liée aux gênes stériques des substituants qui lorsqu'ils sont du même côté de la liaison empêchent le couplage des radicaux. Ce phénomène est typiquement lié aux problèmes de confinement induit par le substrat qui empêche le réarrangement.

Le BPBA a lui des comportements similaires à ceux de BBBA sur les différents substrats étudiés du point de vue de la réactivité. A partir de cette molécule, un réseau 2D nanoporeux a pu être formé. L'influence de l'azote dans le noyau aromatique se fait ressentir sur la stabilité en température du réseau (350°C) qui diminue fortement en comparaison à BBBA (500°C).

A l'issue de ces travaux, la tendance générale de l'influence des substituants sur la croissance de réseau type BBBA est plus critique d'un point de vue de l'encombrement stériques que de la réactivité. En effet, que le substituant favorise ou non la réaction, la polymérisation conduit à la

formation de structures désorganisées lorsqu'il est positionné en périphérie du cycle. L'influence sur la réactivité semble avoir un effet moins important, mais une diminution de la réactivité a tendance à favoriser la croissance comme le montre le cas du diméthyle-BBBA comparé au nitro et méthoxy. Un seul réseau fonctionnalisé a présenté une vraie structure poreuse proche de celle de BBBA, celui formé à partir de BPBA. Avec cette molécule, le groupe fonctionnel ajouté est positionné dans le cycle. La présence de ce substituant favorise la réactivité mais ne provoque pas d'encombrement stérique ce qui permet la croissance du réseau 2D poreux. Le réseau BPBA devrait avoir des propriétés très intéressantes du fait de la présence de cet azote dans le cycle pour la formation d'interaction avec des molécules ou des atomes métalliques.

4.4. Conclusion

Le but initial de contrôler la cinétique de la réaction a bien été mis en évidence avec la formation dans une première étape des trimères boroxine à partir du précurseur BBBA et dans une seconde étape la croissance du polymère par activation thermique. Après optimisation des paramètres de croissance, la qualité du réseau s'est approchée d'un système parfait pour atteindre un taux de réaction de 95%. Dans ses conditions, la croissance du réseau est réalisée à 250°C et il n'est plus possible de distinguer les deux réactions. Toutefois le nombre de défauts liés aux boroxines est assez faible ce qui suppose un mécanisme réactionnel similaire à cette température plus élevée. Les bons résultats de BBBA sont imputés à sa bonne stabilité thermique et à la formation des trimères qui permettent de travailler à des températures élevées sans risque de décomposition ni de désorption. La diffusion est ainsi favorisée ce qui permet la croissance d'un réseau nanoporeux plus régulier.

L'utilisation d'une réaction en deux étapes a permis de mettre en évidence une technique rendant possible l'obtention de réseaux aux pores plus grands à partir de monomère directement formé sur la surface. Cette stratégie représente donc une façon unique de créer des réseaux covalents fondés sur de larges motifs de répétition. En effet, l'évaporation des monomères est impossible lorsque ceux-ci sont trop gros du fait de leur dégradation ou de leur polymérisation avant sublimation. La stratégie séquentielle présentée ici ouvre de nouvelles possibilités pour créer des réseaux polymères avec une large périodicité.

Les travaux sur la fonctionnalisation de ce système ont montré dans un premier temps l'influence des substituants sur les propriétés de la molécule. La tendance observée en ATG et en DSC est une diminution de la température de formation des boroxines avec la présence de groupe

renforçant la réactivité du bore. En parallèle, une diminution de la stabilité thermique est observée. Dans le cas de substituants défavorisant la formation des boroxines, la température de formation n'est pas identifiée car, comme pour la molécule non fonctionnalisée, la sublimation se produit avant. Dans ce cas également, la présence des substituants diminue la stabilité thermique et se traduit par une température de sublimation plus basse que pour BBBA.

Les essais à partir de ces précurseurs ont montré que le paramètre influençant le plus la croissance de réseau fonctionnalisé est la présence de substituants en périphérie du cycle. Dans les cas de fonctionnalisation où le substituant est dans cette position périphérique, la croissance du polymère est considérablement affectée par les gênes stériques occasionnées. En parallèle, la stabilité des structures formées après réaction est très faible. L'effet du groupe fonctionnel sur la réactivité est bien moins critique pour la formation du réseau mais les résultats montrent que la présence de groupe diminuant la réactivité perturbe moins la croissance. Dans le cas où la fonctionnalisation est réalisée par introduction d'un hétéroatome, la croissance du réseau n'est pas perturbée car le substituant n'entraîne pas de gêne stérique. La fonctionnalisation par introduction d'un azote dans le cycle aromatique a ainsi permis de former un réseau 2D poreux fonctionnalisé. Grâce à ce substituant, le réseau BPBA devrait présenter des propriétés particulièrement intéressantes pour la capture d'atomes et de petites molécules.

Afin de comparer plus en détail l'apport de cette nouvelle stratégie sur la formation de réseau 2D covalent et leur fonctionnalisation, la comparaison entre les deux stratégies va être réalisée dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

Comparatif des précurseurs fonctionnalisés – réactivité - croissance 2D des réseaux polymères

Comme présenté dans les chapitres précédents, la présence de substituants modifie largement les propriétés des molécules. D'un point de vue général, ces modifications proviennent d'effets géométriques et électroniques (attracteur ou donneur d'électrons) qui vont se répercuter sur la réactivité mais également sur la stabilité et la température de sublimation de la molécule. Dans notre cas, les molécules sont confinées sur une surface métallique de manière à diriger la polymérisation en deux dimensions. La présence de cette surface va influencer aussi bien la géométrie et la structure électronique lors de l'adsorption. Le but de ce travail est d'essayer de relier les effets de la fonctionnalisation des molécules à la formation de polymères bidimensionnels confinés sur des surfaces. Dans un premier temps, la comparaison des effets de la fonctionnalisation des molécules des deux familles présentées chapitre 3 et 4 permettront de déterminer les tendances de la modification des propriétés des molécules par les substituants. Dans la seconde partie, en corrélant ces observations avec les résultats sous UHV, le lien entre la modification des propriétés et ses effets sur la réaction en surface et la croissance du polymère pourra être réalisée. De cette façon, des paramètres clés de la croissance de réseaux polymères à partir de précurseurs fonctionnalisés pourront être définis. Dans la troisième partie, les deux stratégies à partir de BDBA et BBBA seront comparées. Enfin, des travaux réalisés sur une utilisation des réseaux 2D nanoporeux comme masque pour l'implantation contrôlée de métaux sur une surface seront présentés.

5.1. Influence de la fonctionnalisation sur les propriétés de la molécule

5.1.1. Modification de la réactivité

Le mécanisme de la réaction de formation des boroxines à partir de la molécule non fonctionnalisée BDBA a été complètement détaillé à partir de simulations numériques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) (Figure 5-1).⁹ La première étape de la réaction met en jeu la formation d'un complexe par liaisons hydrogène (HB complex). Ce complexe permet le rapprochement des deux fonctions acide boronique nécessaires à la capture d'un doublet électronique de l'oxygène par le bore. La formation de la boroxine est obtenue ensuite par l'intermédiaire de trois états de transition successifs conduisant chaque fois à la formation d'une liaison B-O puis à la libération d'une molécule d'eau. L'état de transition correspond au passage par une forme tétravalente du bore, alors chargé négativement, et trivalente de l'oxygène, chargé positivement. L'addition de groupes fonctionnels va avoir un impact sur ce chemin réactionnel par des effets électroniques et géométriques.

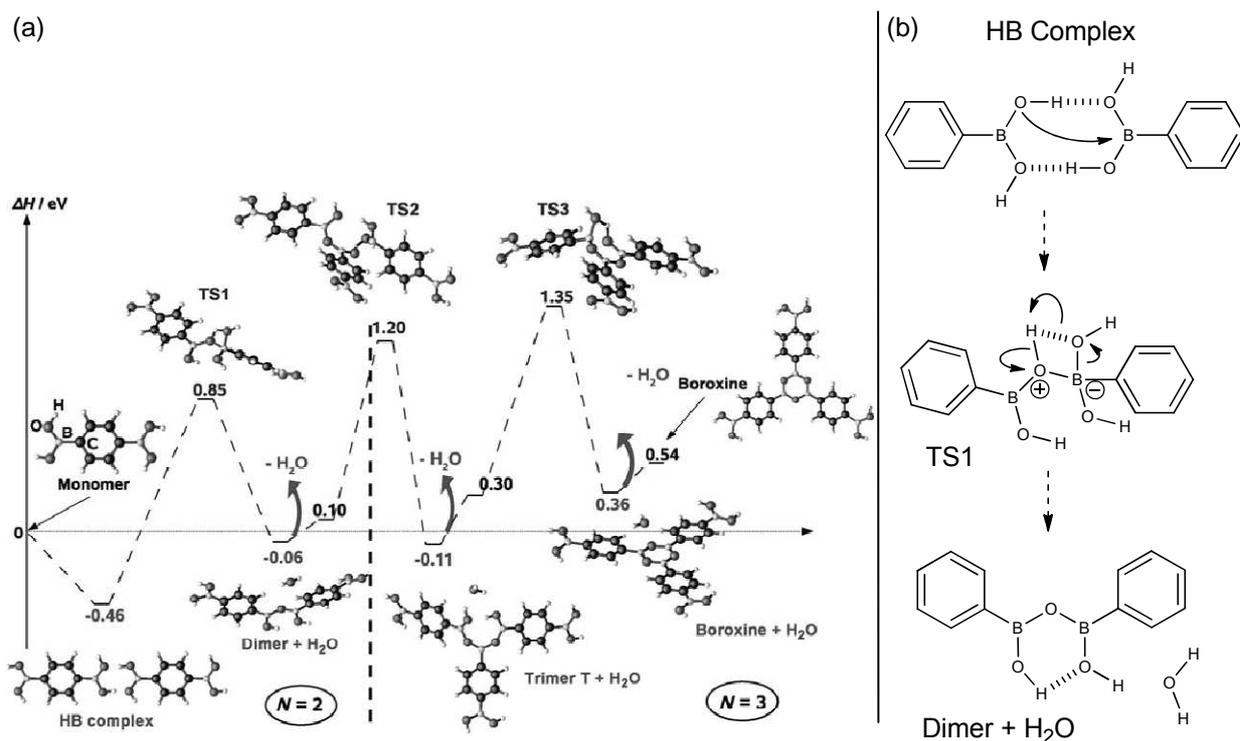


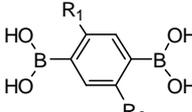
Figure 5-1 – (a) Diagramme en énergie des différents états de transition au cours de la polymérisation de BDBA Les énergies (en eV) sont relatives au monomère.⁹ (b) Mise en évidence des charges dans les états de transition et des liaisons hydrogène dans les différentes étapes, le mécanisme complet est présenté page 26

Une première modification occasionnée par la présence des substituants sur la formation des boroxines est liée à leur effet électronique qui va modifier l'électrophilicité du bore, c'est-à-dire ses propriétés d'acide de Lewis, et ainsi favoriser ou non la réaction. En milieu liquide, le caractère acide

est défini par le pKa dont la diminution de la valeur traduit une augmentation de l'acidité. L'évolution du pKa de l'acide phénylboronique sous l'influence de divers substituants montre bien l'influence des effets électroniques.^{90,96-100} Les fonctions ayant des effets inductifs attracteurs diminuent le pKa et ceux avec des effets inductifs donneurs l'augmentent. Les effets mésomères donneurs et attracteurs vont respectivement renforcer ces tendances seulement en position *ortho* et *para* car le substituant est alors en conjugaison avec l'acide boronique. D'une manière générale, les effets électroattracteurs entraînent une modification plus importante de la valeur du pKa que les effets donneurs. Dans la réaction de déshydratation conduisant à la formation des boroxines, l'électrophilicité du bore est une des conditions nécessaires à la formation des états de transition. Le renforcement de l'acidité du bore se traduit par une augmentation de la stabilité de la base conjuguée, l'entité formée pendant l'état de transition. La réaction est donc favorisée par la présence de groupe électroattracteur car la barrière d'activation de la réaction diminue, l'état de transition étant plus stable.

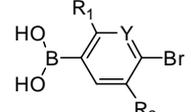
Températures de réaction des acides boroniques		
Fonction	BDBA	BBBA
R ₁ = R ₂ = H / Y = CH	210	>310°C
R ₁ = H ; R ₂ = NO ₂ / Y = CH « nitro »	160	80
R ₁ = H ; R ₂ = OCH ₃ / Y = CH « méthoxy »	x	80
R ₁ = R ₂ = OCH ₃ « diméthoxy »	100	x
R ₁ = R ₂ = H / Y = N « pyridine »	x	135

Fonctionnalisation BDBA



R = H, NO₂, OH, OCH₃, CH₃

Fonctionnalisation BBBA



R = H, NO₂, OCH₃, CH₃
Y = CH, N

Tableau 5-1 – Température de réaction des acides boroniques pour les deux séries de molécules étudiées fonctionnalisées par des groupes électroattracteurs ; schéma de la fonctionnalisation des deux molécules BDBA et BBBA

Cet effet est bien visible à travers les analyses thermiques réalisées sur les précurseurs fonctionnalisés, les températures de formation des boroxines sont reportées dans le Tableau 5-1. Avec la présence des groupes ayant un caractère électroattracteur, la température de réaction diminue. La température de polymérisation qui était de 210°C pour BDBA diminue à 160°C avec un substituant nitro (inductif et mésomère) et à 100°C avec deux groupes méthoxys (inductif). Le même effet est visible sur la seconde famille de molécules, les bromo-boroniques, où la formation de la boroxine se réalise à 80°C pour les nitro et méthoxy-BBBA et à 135°C pour BPBA (effet inductif attracteur de l'azote dans le cycle) alors qu'elle n'était pas observée dans le cas de la molécule non fonctionnalisée qui se sublime à 310°C. Dans les deux séries de molécules fonctionnalisées, seul les substituants méthyles ont montré un effet électrodonneur, qui à l'inverse défavorise la réaction. La formation des boroxines n'est alors pas observée lors des analyses des molécules méthyle-BBBA et diméthyle-BBBA qui se subliment toutes les deux vers 230°C. La fonctionnalisation de BDBA par ces groupes méthyles a montré un autre effet des substituants sur la réactivité des molécules en lien avec la possibilité de former des liaisons hydrogène intramoléculaires.

En effet, outre les effets électroniques que peuvent générer les substituants, ces derniers peuvent également être impliqués dans la mise en place de liaisons hydrogène (H) avec la fonction boronique qui va impacter la disponibilité de cette fonction et altérer son aptitude à former des cycles boroxine. Lorsque le substituant est en *ortho* de l'acide boronique, toujours le cas pour BDBA, différents types de liaisons hydrogène intramoléculaires peuvent se former entre les deux fonctions : si le substituant possède des atomes d'hydrogènes, il est donneur d'hydrogène et formera une liaison H avec un oxygène de l'acide boronique ; s'il possède un atome disposant de doublets non liants, il est alors accepteur d'hydrogène et la formation de la liaison H mettra à contribution un hydrogène de l'acide boronique et l'hétéroatome du groupement périphérique.¹²⁵

De ce fait la présence des substituants sur la molécule fonctionnalisée peut permettre la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires avec l'acide boronique dans le cas où les fonctions sont voisines. Des travaux ont mis en évidence cette possibilité avec l'acide 2-méthoxybenzène-1-boronique¹²⁶ et de l'acide 4-carboxy-2-nitrobenzène-1-boronique¹²⁷ tous deux présentant un groupe accepteur de liaisons hydrogène, respectivement méthoxy et nitro, en *ortho* de l'acide boronique. Dans cette configuration, un hydrogène de l'acide boronique est alors mis à contribution dans la formation de la liaison H intramoléculaire. De plus, avec ces deux exemples, la combinaison de cette interaction avec l'encombrement stérique occasionne une modification de la géométrie de la molécule entraînant la rotation de la fonction acide qui n'est alors plus dans le plan de la molécule. Dans le cas des diméthoxy-BDBA et nitro-BDBA qui présentent cette configuration, le changement de géométrie et la formation de la liaison H intramoléculaire à partir d'un hydrogène de l'acide boronique ne perturbent pas la formation de la boroxine comme le montrent les analyses thermiques. En revanche, les substituants méthyles sont des groupes donneurs de liaisons hydrogène, la formation d'une liaison H est donc réalisée avec un oxygène de l'acide boronique ce qui diminue la disponibilité du doublet non liant pour la formation de la liaison B-O et défavorise la formation de la boroxine. Ce phénomène peut expliquer le fait que dans le cas du méthyle-BDBA une seule fonction réagit car le doublet de l'oxygène est alors moins disponible pour la formation de la liaison B-O. A priori, c'est donc l'acide boronique voisin du méthyle qui ne réagit pas. La formation des liaisons intramoléculaires à partir des substituants méthyles défavorise donc, comme leur effet électrodonneur, la formation des boroxines.

La comparaison des deux familles de molécules montre une diminution de la réactivité avec la substitution d'un acide boronique par un brome. La température de déshydratation qui est de 210°C pour BDBA n'est pas observée en dessous 310°C pour BBBA (sublimation). La diminution de la réactivité est liée au fait que le brome, inductif attracteur, ne favorise pas autant la réaction qu'un acide boronique, mésomère attracteur. En revanche dans le cas des molécules substituées avec un

groupe nitro la réaction de déshydratation se produit à 160°C pour le nitro-BDBA et seulement à 80°C pour le nitro-BBBA. La combinaison de différentes fonctions entraînent donc des effets particuliers et dans ce cas l'écrantage de l'influence du brome. Cette observation est également réalisée à partir des études permettant de comparer l'évolution du pKa de l'acide phénylboronique soumis à l'influence de différents substituants. La série de molécules regroupée dans le Tableau 5-2 montre que le couplage des fonctions carboxyle et nitro provoque des effets aléatoires sur le pKa de la molécule notamment dans le cas de l'acide 2-nitro-4-carboxyphénylboronique où les effets électroattracteurs des substituants ne sont plus visibles.

Acide Boronique RB(OH) ₂	pKa
phényl	8,9
4-carboxyphényl	8,4
2-nitro-4-carboxyphényl	9,0
3-nitro-4-carboxyphényl	7,0
2-nitrophényl	8,5
3-nitrophényl	7,3

Tableau 5-2 – Mise en évidence des effets particuliers sur le pKa de l'acide phénylboronique de la combinaison des substituant nitro et carboxyle (page 27)

5.1.2. Evaporation des molécules

L'étude des réactions de polymérisation de ces molécules sur des surfaces nécessite leur évaporation. Les molécules doivent donc pour cela présenter un profil permettant leur sublimation à une température inférieure à celle de leur réaction ou de leur décomposition.

En plus de modifier la réactivité, l'influence des substituants se fait également ressentir à travers la diminution de la stabilité thermique. Toutes les molécules fonctionnalisées analysées par ATG et DSC présentent un domaine de stabilité en température plus faible que celle du précurseur de base. Ce phénomène se traduit dans le cas de la fonctionnalisation de BDBA par une décomposition précoce de la molécule ou du polymère (Tableau 5-3). La molécule de BDBA est stable jusqu'à 210°C, température à laquelle elle polymérise alors que les molécules de diméthyle-BDBA et dihydroxy-BDBA se dégradent dès 110°C et le tétraméthyle-BDBA dès 60°C. Le polymère de BDBA est stable en température jusqu'à 500°C et la stabilité diminue à 300°C pour le nitro-BDBA et à 150°C pour le diméthoxy-BDBA. Ces résultats montrent que la diminution globale de la stabilité est liée à l'augmentation du nombre de substituants. La diminution de la température de stabilité des molécules est liée à l'aromaticité du noyau. L'ajout des substituants entraîne une délocalisation des électrons qui provoque en enrichissement ou un appauvrissement électronique déstabilisant le système π conjugué du cycle aromatique. A ce phénomène s'ajoute également, l'encombrement

stérique provoqué par la présence des groupes périphériques qui va entraîner des tensions dans les structures formées après réaction et favoriser la rupture des liaisons. L'accumulation de ces effets avec l'augmentation du nombre de substituants provoque donc une réduction plus importante du domaine de stabilité.

Stabilité en température de BDBA fonctionnalisé			
Fonction	Stabilité des molécules	T° Réaction	Stabilité polymère
-	x	210°C	500°C
méthyle	380°C	x	x
Nitro	x	160°C	300°C
diméthyle	115°C	x	x
diméthoxy	x	100°C	150°C
dihydroxy	110°C	x	x
tétraméthyle	60°C	x	x

Stabilité en température de BBBA fonctionnalisé			
Fonction	Stabilité des molécules	T° Réaction	Stabilité trimères
-	>310°C	X	X
nitro	x	80°C	300°C
méthoxy	x	80°C	>255°C
méthyle	>230°C	X	x
diméthyle	>230°C	X	x
BPBA	x	130°C	175°C

Tableau 5-3 – Tableau de valeurs des températures de stabilité des molécules ou du polymère formé obtenues par ATG et DSC. Les températures de réaction sont données pour signaler jusqu'à quelle température les molécules sont stables avant de réagir. Dans le cas de la famille BBBA, des molécules et trimères se subliment, c'est pourquoi la température de stabilité dans ces cas-là est notée avec un signe supérieur.

Les analyses effectuées sur la série BBBA montrent le phénomène similaire sur la stabilité en température qui se traduit par une diminution de la température de sublimation des molécules ou de dégradation des trimères boroxine (Tableau 5-3). Cette série de molécule permet de mettre en évidence l'influence que peut avoir, dans le cas de BPBA, l'introduction d'un azote sur la stabilité, sans engendrer de gênes stériques. La diminution de la conjugaison induite par l'azote provoque la dégradation des trimères boroxine dès 175°C. Dans le cas du nitro-BBBA, les trimères sont stables jusqu'à 300°C et pour le méthoxy-BBBA se subliment à 255°C. La stabilité thermique est donc très influencée par la diminution de l'aromaticité du système. La comparaison des deux familles de molécules n'est pas simple car la stabilité de structures différentes (molécule, trimère ou polymère) est difficilement comparable. Seuls les diméthyle-BDBA, qui se décompose à 115°C, et diméthyle-BBBA, qui se sublime vers 230°C, peuvent être comparé car ils ne réagissent pas. Cet exemple montre donc un gain de stabilité avec le remplacement d'un acide boronique avec un atome de brome qui doit pouvoir être généralisé autres molécules, à fonctionnalisation équivalente.

La fonctionnalisation entraîne en parallèle des modifications de réactivité et de stabilité thermique une modification des propriétés de sublimation de la molécule (Tableau 5-4). Les paramètres entrant en jeu dans ce mécanisme sont variés et il est présomptueux de tirer une tendance des observations réalisées à la fois par analyses thermiques et sous UHV. L'influence du substituant sur la sublimation doit être pris au cas par cas comme le montre l'effet du nitro. Sur

BDBA, il augmente la température de sublimation sous UHV qui de 100°C passe à 150°C alors qu'il la diminue dans le cas de la fonctionnalisation de BBBA de 130°C à 90°C.

Température de sublimation sous UHV (°C)									
Fonction	sans	N (cycle)	nitro	méthoxy	méthyle	dihydroxy	diméthoxy	diméthyle	tétraméthyle
BDBA	100	x	150	x	120	170	polymérise	x	dégrade
BBBA	130	175	90	115	(sublimable)	x	x	145	x

Tableau 5-4 – Températures de sublimation des précurseurs fonctionnalisés obtenues expérimentalement sous UHV

Le diméthoxy-BDBA polymérise avant de pouvoir se sublimer et le tétraméthyle-BDBA se décompose. Ces deux derniers résultats montrent que la diminution de la stabilité et l'augmentation de la réactivité peuvent gêner la sublimation de la molécule qui doit pouvoir se dérouler à une température inférieure à ces deux phénomènes.

5.2. Réaction sur surface

La transposition des réactions de polymérisation sur une surface met en jeu des conditions de croissance particulières liées au substrat métallique et à l'environnement UHV. Les surfaces métalliques imposent un confinement 2D aux molécules pouvant gêner le mécanisme réactionnel et ont également un effet catalyseur plus ou moins important suivant leur nature chimique. En travaillant sous UHV, cela permet de s'affranchir de tous les paramètres extérieurs présents en milieu liquide mais les réactions sont alors irréversibles. Ainsi, il est possible de se focaliser sur le mécanisme de réaction propre à la molécule. La réaction des molécules sur une surface nécessite l'obtention de différentes conditions. Tout d'abord, les molécules doivent pouvoir diffuser assez longtemps afin de rencontrer d'autres molécules pour réagir. Il est donc nécessaire que la diffusion soit favorisée au détriment de la désorption. Il faut également que les conditions nécessaires à l'activation de la réaction soient obtenues avant leur dégradation. Pour traduire ces différents paramètres, on peut estimer la probabilité de réaction pour un système molécule/substrat donné par l'expression⁷ suivante :

$$P \propto D_0 F \cdot e^{(-E_{réaction} - E_{diffusion} + E_{adsorption} + E_{dégradation})/kT} \quad (5.1)$$

P représente la probabilité de réaction, D_0 le coefficient de diffusion F le flux de molécule et E les barrières d'activation respectives de la réaction, la diffusion, la désorption et la dégradation. Cette expression montre que pour une molécule donnée, la sublimation, la désorption et la réactivité des molécules sont des paramètres thermiquement dépendants caractérisés par une loi d'Arrhenius. Un moyen de favoriser la réaction des molécules est donc d'augmenter la température du substrat

afin de diminuer la barrière de réaction et de favoriser la diffusion mais cela n'est possible que si la désorption et/ou la dégradation ne sont pas trop activées.

Un autre moyen d'influencer les conditions de réaction est de modifier la nature du substrat. D'une manière générale, plus la réactivité du substrat est élevée plus la réaction est favorisée mais en parallèle la diffusion diminue.²⁰ La résultante de ces deux effets sur la croissance du polymère conduit à la formation d'une structure dendritique sur des substrats plus réactifs comme le cuivre et d'un réseau étendu sur des substrats moins réactifs comme l'or ou l'argent. Les travaux de thèses de Ourdjini O.,^{7,38} réalisés sur la croissance de BDBA sur différents substrats métalliques, ont montré que la formation d'un réseau polymère étendu était plus favorable sur un substrat moins réactif qui favorise la diffusion des molécules (Figure 5-2). Cependant un équilibre est nécessaire car si la réactivité du substrat n'est pas suffisante la réaction des molécules n'est pas activée.

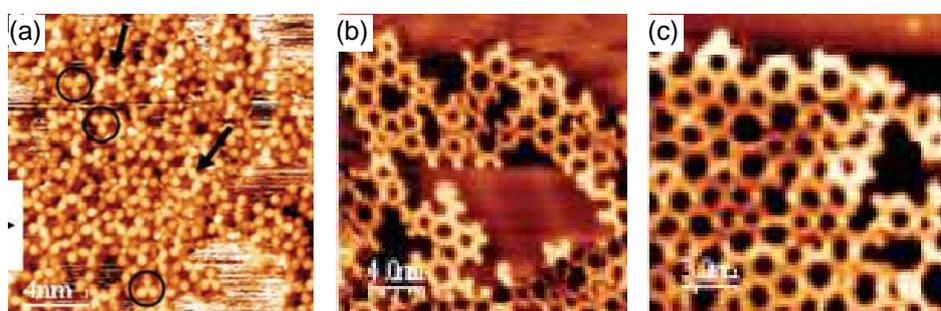


Figure 5-2 – Images STM du polymère de BDBA formé après recuit à 100°C et dépôt par sublimation à 90°C sur (a) Cu(111), (b) Au(111) et (c) Ag(111).⁷

Dans cette thèse, la réactivité des molécules est contrôlée par la présence des substituants mais ces groupes fonctionnels supplémentaires vont également interférer dans la diffusion et sur la désorption. En comparant les observations réalisées sous UHV à partir des molécules fonctionnalisées les tendances de l'influence des substituants seront déterminées. L'intérêt est de voir comment les substituants vont influencer la diffusion et la réaction des molécules sur la surface.

Neuf molécules fonctionnalisées ont été testées sous UHV mais trois molécules n'ont pas réagi sur le substrat métallique, le tétraméthyle-BDBA qui se décompose avant sublimation, le diméthoxy-BDBA qui polymérise avant sublimation et le dihydroxy-BDBA qui se dégrade sur la surface avant réaction. Les six autres molécules ont été déposées et ont montré la possibilité de réagir sur les substrats métalliques. Les cinq premières présentent des groupements positionnés en périphérie du cycle aromatique nitro-BDBA, nitro-BBBA, méthoxy-BBBA, méthyle-BDBA et diméthyle-BBBA et la dernière, BPBA, possède un hétéroatome d'azote dans le cycle aromatique. La comparaison de ces six molécules est réalisée dans le cas de substrats de même nature Ag(100) et Ag(111) et pour des dépôts moléculaires inférieurs à la monocouche.

Les structures formées après réaction des molécules présentant une fonctionnalisation en périphérie du cycle aromatique sont comparées sur la Figure 5-3. Dans le cas où les substituants favorisent la réaction des acides boroniques comme l'ont montré les analyses thermiques avec les fonctions nitro et méthoxy, la barrière de réaction est diminuée. La réaction des molécules conduit alors à la formation de structures dendritiques présentant un taux de réaction dans le polymère de surface assez faible (Figure 5-3a, b et c). Comme pour l'influence de la réactivité des substrats, lorsque la réactivité des molécules est favorisée, la croissance d'un réseau étendu est défavorable. Avec la substitution par des groupes donneurs méthyles, la barrière de réaction est elle augmentée ce qui favorise la formation d'un réseau étendu comme le montre le méthyle-BDBA (Figure 5-3e).

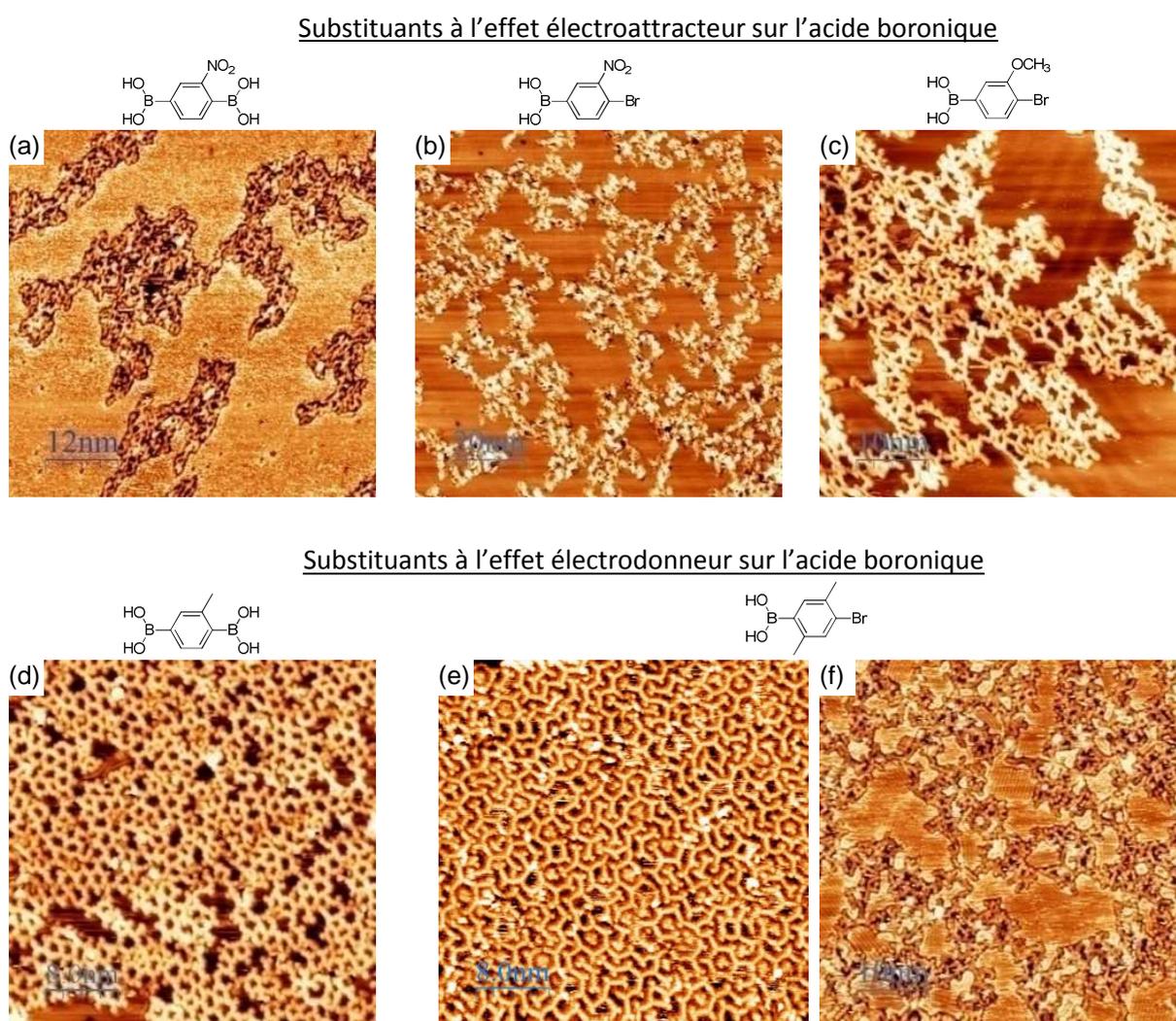


Figure 5-3 – (a) polymère nitro-BDBA sur Ag(100) ; (b) polymère nitro-BBBA sur Ag(111) ; (c) polymère méthoxy-BBBA sur Ag(111) ; (d) réseau méthyle-BDBA sur Ag(111) ; (e) phase oligomère diméthyle-BBBA puis (f) polymère sur Ag(111)

Cependant la seule réactivité n'est pas suffisante pour expliquer les différences de croissance. Dans le cas du diméthyle-BBBA, une première phase oligomère est observée présentant une allure similaire au réseau attendu sans fonctionnalisation mais avec un taux de réaction très

faible (59% sur Ag(111)) (Figure 5-3e). L'encombrement stérique provoqué par les substituants gêne la formation des liaisons et génère, à des températures plus élevées, la formation de structures dendritiques (Figure 5-3f). Ce problème est directement lié aux conditions particulières de la réaction sur surface qui engendrent un confinement 2D empêchant le réarrangement des molécules. L'observation réalisée à partir du diméthyle-BBBA peut être généralisée aux autres molécules présentant un groupe fonctionnel en périphérie du cycle aromatique. Dans le cas du nitro-BBBA et méthoxy-BBBA, la gêne stérique occasionnée est donc également un facteur, en plus de l'augmentation de la réactivité, contribuant à la formation des structures dendritiques. Cette conclusion est confirmée par les résultats obtenus à partir de BPBA, dont la fonctionnalisation n'engendre pas d'encombrement stérique, le substituant N étant présent dans le cycle aromatique. A partir de cette molécule, un réseau est formé sur le substrat métallique, bien que la réactivité de la molécule soit favorisée (Figure 5-4). De ce fait, la génération de l'encombrement stérique lié à la fonctionnalisation est un paramètre critique de la formation des liaisons sur un substrat et donc de la croissance du réseau.

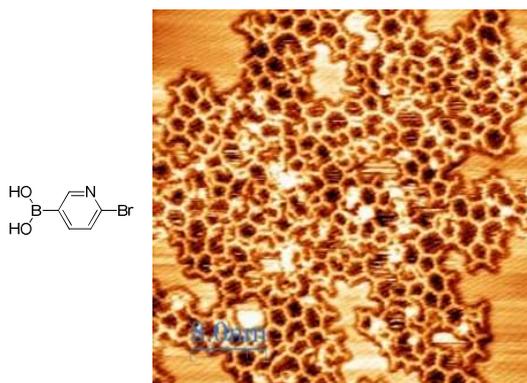


Figure 5-4 – Réseau BPBA sur Ag(100)

Ces différents travaux à partir de molécules fonctionnalisées pour la formation de réseau 2D nanoporeux sur des substrats métalliques montrent donc que la fonctionnalisation permet de jouer sur la barrière de réaction des molécules afin de favoriser la croissance d'un réseau étendu. Cependant, le confinement imposé par la surface couplé à l'encombrement stérique généré par les substituants est particulièrement défavorable à la formation du réseau, la formation des liaisons covalentes ne pouvant se réaliser correctement.

5.3. Croissance du réseau – Comparaison des réseaux BDBA et BBBA

Les conditions inhérentes à la technique utilisée sous UHV ne permettent pas de former un réseau sans défaut car le mécanisme est irréversible. En 2011, la formation de réseaux 2D parfaits à partir d'acide boronique a été montrée en utilisant une méthode permettant le contrôle total de la cinétique de la réaction.^{8,84,85} La formation des boroxines est un mécanisme réversible en milieu liquide présentant un équilibre entre l'acide boronique et la boroxine. Les auteurs ont donc conduit la réaction dans des conditions légèrement réversible grâce à la présence d'eau. De cette façon, les défauts inévitables lors de la croissance sont corrigés grâce au contrôle de la balance entre thermodynamique et cinétique. De ce fait, les défauts dans le réseau, fonctions n'ayant pas réagi et formes de pores variables, ont pu être résorbés en permettant le réarrangement des molécules.

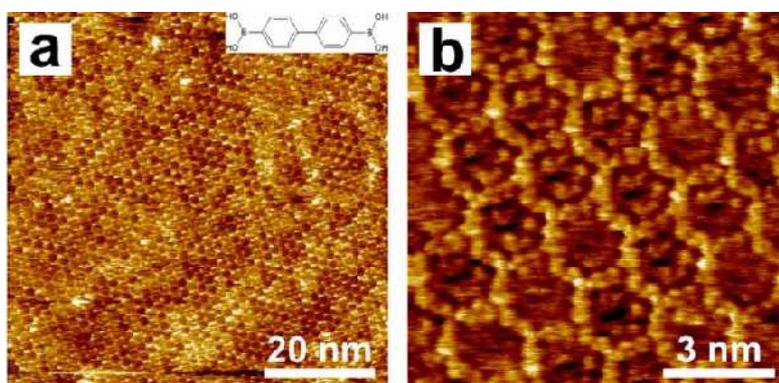


Figure 5-5 – Images STM du réseaux 2D à partir de la polycondensation de l'acide 4,4'-biphényldiboronique dans des conditions réversibles.⁸

Dans cette thèse, je me suis intéressé aux mécanismes réactionnels et nous avons choisi de ne pas modifier le milieu réactionnel pour pouvoir étudier les phénomènes de réaction confinée sur une surface sans cet élément extérieur. Dans le but de ralentir la cinétique de réaction sous UHV et ainsi de favoriser la formation d'un réseau étendu, une autre stratégie, envisagée en parallèle de la fonctionnalisation, a été de temporiser la réaction par l'utilisation d'un mécanisme séquentiel en deux étapes. La comparaison des deux stratégies, BDBA en une étape et BBBA en deux étapes, va être réalisée afin de voir le résultat sur la croissance du réseau.

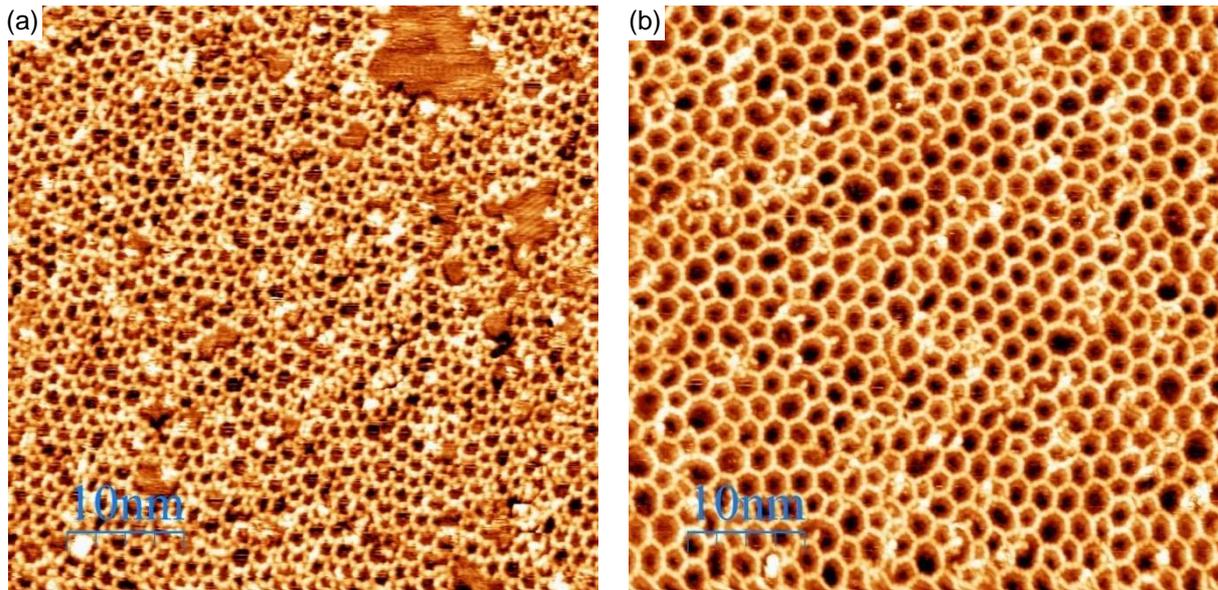


Figure 5-6 – Images STM des meilleurs réseaux 2D nanoporeux obtenu dans des conditions de croissance hors équilibre sous UHV et sur un métal à partir de (a) BDBA sur Ag(111) et (b) de BBBA sur Au(111)

Les différences sur les images STM sont la diminution du nombre de défauts et l'augmentation de la taille des pores (Figure 5-6). Le nombre de défauts est lié à l'augmentation du taux de réaction. Dans les meilleures conditions de croissance, le réseau BDBA le plus régulier³⁸ a été obtenu sur Ag(111) avec un taux de réaction de 79% et pour BBBA le taux de réaction a atteint 95% sur Au(111). Ce fort taux est lié d'une part à la temporisation de la réaction mais aussi à la simplification de l'étape de polymérisation. En effet, avec BBBA, la liaison des trimères s'établit entre deux radicaux alors qu'avec BDBA ce sont trois fonctions qui doivent réagir ensemble. Mais l'augmentation de la taille des pores a également un effet, la longueur de la jonction entre les boroxines étant plus longues, le réseau est plus flexible et pourra plus facilement se réarranger. Ce phénomène se traduit par l'observation de formes de pores qui n'étaient pas visibles dans le réseau BDBA, carrée et octogonale.

Une similitude entre les deux réseaux est la formation de pores aux formes géométriques variables. Afin d'observer la répartition de la forme et de la taille des pores dans les deux cas, les images STM ont été traitées pour mesurer la distribution de taille. La distribution de la taille des pores pour les deux réseaux est représentée sur la Figure 5-7, la méthode de comptage et de mesure est expliquée en annexe (Annexe B). Dans le cas de BDBA, la distribution de la taille des pores varie entre $0,5\text{nm}^2$ et 3nm^2 . Les trois populations de pores observées sur les images STM sont identifiées dans la distribution avec une valeur d'aire moyenne de $1,3\text{nm}^2$ pour les pores pentagonaux, $1,8\text{nm}^2$ pour les hexagones et $2,4\text{nm}^2$ pour les heptagonaux. Ces valeurs correspondent bien aux valeurs théoriques des surfaces mentionnées sur le graphique. Deux bornes sont données car suivant la dilatation du nuage électronique, la qualité des images STM et le traitement de l'image, la taille

mesurée peut être variable. La distribution pour BBBA met en évidence l'augmentation de la taille du motif des aires qui s'étale de 1nm^2 à 8nm^2 . De ce fait, les différentes formes de pores sont bien distinctes et chaque population bien séparée. La valeur moyenne des aires est de $1,4\text{nm}^2$ pour les pores carrés, $2,7\text{nm}^2$ pour les pentagones, $3,9\text{nm}^2$ pour les hexagones, $5,4\text{nm}^2$ pour les heptagones et $7,1\text{nm}^2$ pour les octogones. Le nombre de pore formé est plus faible dans le cas de BBBA du fait de l'augmentation de la taille avec une densité de pore de $0,169/\text{nm}^2$ alors qu'avec BDBA elle est de $0,204\text{ pore}/\text{nm}^2$. Cette nouvelle stratégie entraîne donc un pavage de la surface plus hétérogène du point de vue de la dimension des pores formés que dans le cas de BDBA.

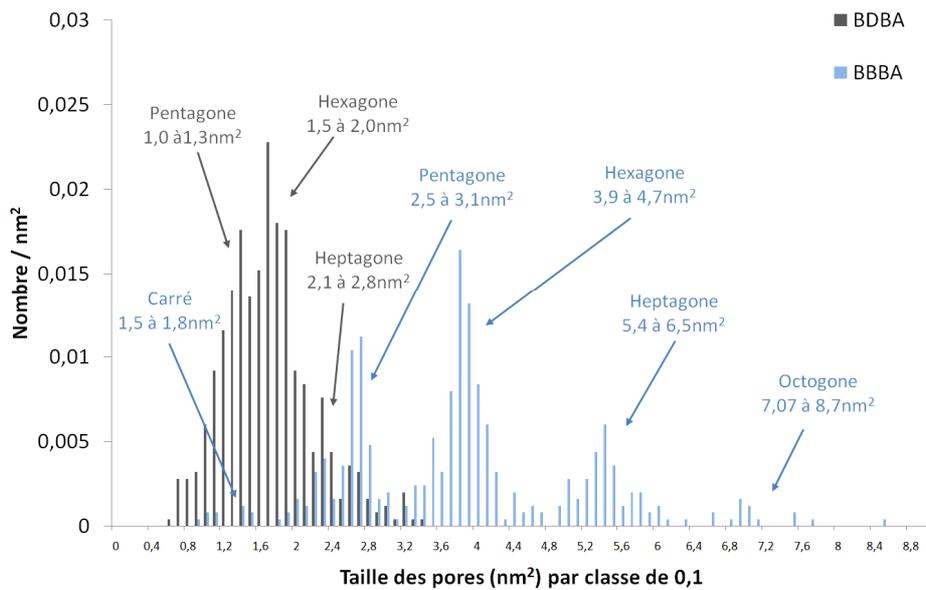


Figure 5-7 – Distribution du nombre de pores par nm^2 en fonction de leur taille par classe de $0,1\text{nm}^2$ mesuré sur les réseaux BDBA et BBBA ; les valeurs théoriques de la taille des pores sont calculées pour BDBA avec un coté de $0,76\text{nm}$ à $0,88\text{nm}$ et de $1,21\text{nm}$ à $1,34\text{nm}$ pour BBBA

Pendant, cette représentation ne prend en compte que les pores formés et non les défauts. A partir de cette distribution, le taux de couverture par les différentes formes de pores a pu être établie et ainsi permettre de mettre en évidence la proportion de défauts dans le réseau (Figure 5-8). La répartition du taux de couverture du substrat pour BDBA est réalisée à 17% par des pores pentagonaux, 19% hexagonaux et 15% heptagonaux. La surface est donc couverte à 51% par les pores ce qui fait 49% de défauts. Cette quantité importante de défauts est directement liée au faible taux de réaction des molécules de seulement 79% dans ce cas. Dans le cas de BBBA, la couverture de la surface est réalisée à 3% par des pores carrés, 14% pentagonaux, 35% hexagonaux, 18% heptagonaux et 5% pour les pores octogonaux. Le taux de couverture est alors de 75% ce qui traduit l'augmentation du taux de réaction à 95%. La nouvelle stratégie utilisée permet une meilleure croissance du réseau qui se traduit par un nombre de défauts (25%) bien plus faible et donc par une meilleure couverture de la surface. La proportion de surface recouverte par des pores hexagonaux dans le cas de BBBA est clairement plus importante que les autres avec un taux de couverture de

37%. La qualité du réseau vis-à-vis d'une symétrie hexagonale idéale est reflétée par le rapport du nombre d'hexagones au nombre des autres polygones formés qui s'élève à 0,68 pour BDBA et atteint une valeur de 0,91 pour BBBA.

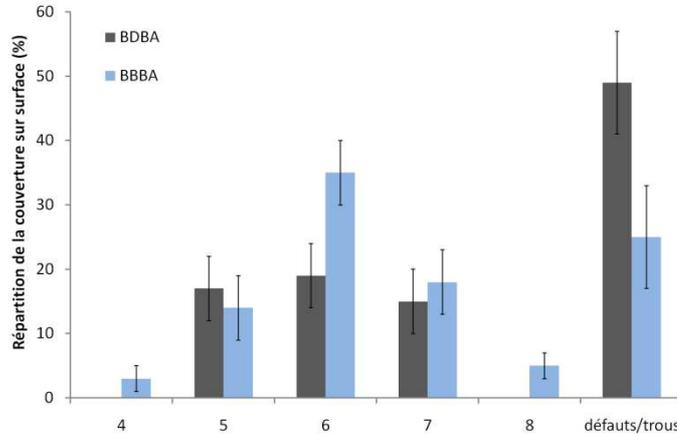


Figure 5-8 – Répartition du taux de couverture de la surface par les différentes forme de pores (nombre de côtés) et les défauts pour les réseaux BDBA et BBBA. Cette répartition ne met pas avant le nombre de pores formés mais la surface couverte. De ce fait, bien que le nombre de pores carrés soit plus important dans le réseau BBBA que d'octogones, la surface couverte est plus faible.

Les différents éléments de comparaison montrent que l'utilisation de BBBA entraîne une augmentation de la taille des pores qui se traduit par une dispersion plus importante et un nombre de pore, à taux de couverture équivalent, plus faible. Toutefois, cette dispersion de taille reste modérée 1 à 8nm² au lieu de 0,5 à 3nm². Le gain en croissance est considérable avec un nombre de défauts deux fois moins important et une prédominance de pores hexagonaux. Le bénéfice est à la fois attribué au changement de mécanisme réactionnel, contrôle de la cinétique et jonctions à deux fonctions, qu'à l'augmentation de la taille du réseau qui favorise la flexibilité et le réarrangement.

5.4. Des réseaux comme masques

Un des intérêts, du point de vue applications, de ces réseaux 2D poreux peut être leur utilisation comme masque. Dans cette perspective, une rapide étude a été menée sur le potentiel que pourrait avoir les réseaux 2D covalents nanoporeux pour la formation d'agglomérats métalliques sur une surface. L'objectif est de voir si la structure poreuse peut accueillir des agglomérats et contrôler leur taille pour réaliser ainsi un pavage de la surface en se servant du réseau comme un masque.

Avant de pouvoir utiliser le réseau comme masque, il est nécessaire d'éliminer toutes les impuretés (molécules, sous produits de réactions...) qui pourraient se trouver sur le réseau car il peut être difficile de discriminer leur présence de celle d'ilôts à partir des images STM. Pour cela, un recuit à une température élevée permet de les éliminer. Le dépôt des atomes métalliques est ensuite réalisée en plaçant l'échantillon devant la source d'évaporation.

Différents métaux ont été déposés sur le réseau BBBA. A température ambiante, les essais réalisés à partir du fer(Fe) ou du manganèse (Mn) mettent en évidence la formation de petit agglomérats sur la surface du polymère. Les zones non couvertes par le polymère permettent la formation d'agglomérats dont la taille est beaucoup plus importante. La diffusion des atomes sur la surface métallique est élevée alors qu'elle est considérablement limitée sur le polymère ce qui défavorise la croissance mais augmente la nucléation. Cependant à température ambiante, les atomes métalliques ne semblent pas s'établir préférentiellement dans les pores.

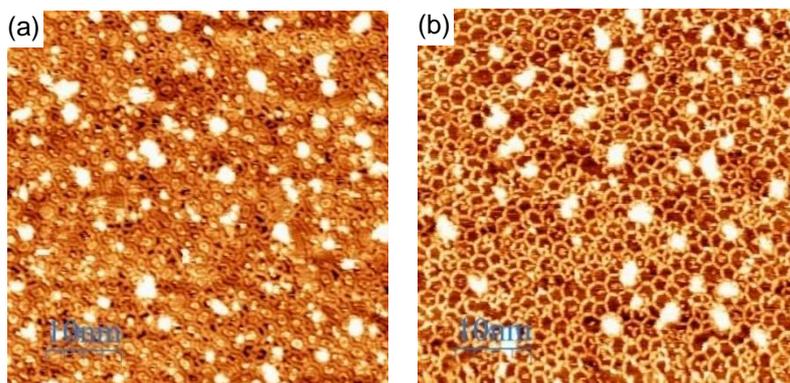


Figure 5-9 – Images STM du réseau BBBA sur Au(111) après dépôt (a) d'atomes de fer et (b) d'atomes de manganèse à température ambiante

Afin de favoriser le remplissage des pores, les dépôts ont ensuite été réalisés sur un substrat froid. A partir des essais réalisés entre -130°C et -170°C, le dépôt des atomes de cuivre (Cu) et de manganèse a pu être réalisé de manière ciblée dans les pores. La diminution de la température limite considérablement la diffusion des atomes et augmente la nucléation. Les observations STM à basse température et à température ambiante ne montrent pas de différence de morphologie, la

formation des îlots est stable. Les images STM mettent en évidence des différences de hauteurs dans les pores qui traduisent des taux de remplissage variables. Le profil en hauteur (Figure 5-10d) montre que le pore vide à la hauteur la plus basse sur l'image (en noir) et lorsqu'il est complètement rempli à la hauteur la plus haute (en blanc). Entre les deux on peut observer une population de pores intermédiaire qui présentent un remplissage partiel.

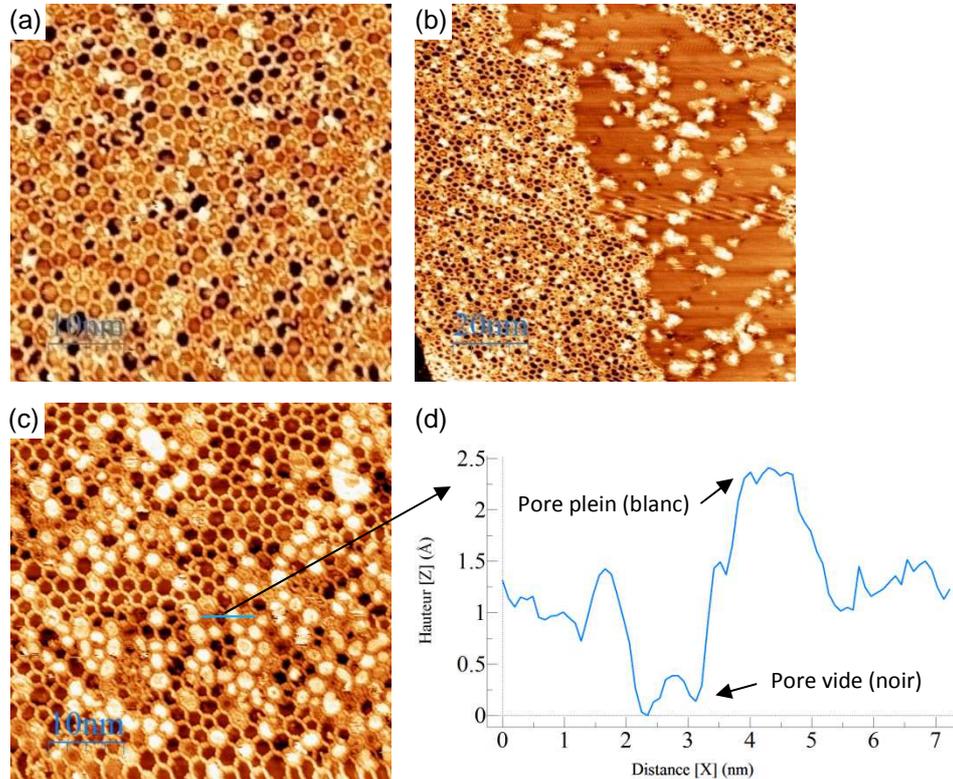


Figure 5-10 – Images STM à température ambiante du réseau BBBA sur Au (111) après dépôt à une température comprise entre -130°C et -170°C (a)-(b) d’atomes de manganèse et (c) de cuivre ; (d) le profil en hauteur mesuré sur

L’étude du dépôt de différents métaux sur le réseau BBBA a permis de comprendre certains paramètres et mécanismes. Notamment, la nécessité de réaliser ces essais à froid afin de minimiser la diffusion des atomes métallique et de favoriser leur présence dans les pores comme le montre la comparaison des deux essais réalisés avec du Mn. Dans ces conditions de dépôt à froid, le Cu a montré un comportement plus favorable au remplissage des pores que le Mn. La nature du métal déposé influence l’intensité des interactions des atomes métalliques avec le substrat et le réseau polymère, la plus faible réactivité du Cu comparé au Mn semble être une condition plus favorable. Le greffage de fonctions dans les pores permettrait de modifier l’interaction des atomes métalliques avec le polymère. Ces premiers essais montrent que de nombreux paramètres entre en jeu notamment la nature du substrat, la température de dépôt et la nature du métal déposé. Le résultat remarquable est la combinaison Cu-BBBA sur Au(111) qui montre un vrai remplissage des pores. Il est possible de cette façon de créer des îlots de cuivre d’une dimension comprise entre 2 et 7nm² séparés de moins d’une dizaine d’angströms.

Conclusion générale

L'élaboration de réseaux 2D covalents nanoporeux représente un enjeu majeur de l'électronique moléculaire dans le but de réaliser des architectures structurées à l'échelle des atomes. A l'aide de ce procédé bottom up, il pourra être possible d'atteindre des tailles de composants électroniques bien plus petites mais également d'envisager des propriétés jusqu'alors impossibles avec les matériaux actuels (Si, GaAs). Le principe de l'élaboration de ces réseaux réside dans l'assemblage de molécules par réaction chimique sur une surface. Néanmoins, leur utilisation en microélectronique nécessite au préalable de pouvoir réaliser des architectures étendues et présentant un haut degré d'organisation d'où le besoin de comprendre les mécanismes influençant la réaction sur des surfaces et leurs effets sur la croissance de ces réseaux. Ce mémoire s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre chimistes (Institut de Chimie Radicalaire – ICR) et physiciens (Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence – IM2NP) et se focalise sur l'étude de l'influence de la réactivité du précurseur sur la réaction sur surface et la croissance du réseau. L'originalité de cette thèse est de partir de la synthèse des précurseurs fonctionnalisés pour ensuite les étudier sous ultravide (UHV) dans l'élaboration de réseaux 2D covalents nanoporeux sur des substrats métalliques.

Ainsi dans le chapitre 3, la réactivité des acides boroniques mis en jeu dans la réaction de polymérisation a pu être modifiée par l'ajout de substituants sur la molécule de référence BDBA. Dans un premier temps, des travaux de synthèse ont été réalisés afin d'obtenir une variété de précurseurs de type BDBA fonctionnalisés. La synthèse de ces molécules s'est avérée être une chimie peu favorable et de toutes les fonctionnalisations envisagées à l'origine, seuls quelques types de substituants ont pu être greffés. Les travaux de synthèse ont permis d'obtenir une série de six monomères (nitro-BDBA, méthoxy-BDBA, méthyle-BDBA, diméthoxy-BDBA, dihydroxy-BDBA et tétraméthyle-BDBA). La modification des propriétés a pu être mise en évidence par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry). Les résultats ont montré d'une part la diminution ou l'augmentation de la réactivité des acides boroniques avec respectivement l'ajout de groupes ayant un effet électrodonneur (méthyle) ou électroattracteur (nitro, méthoxy). D'autre part, les analyses ont révélé

une diminution générale de la stabilité thermique avec l'ajout des substituants, favorisée par l'augmentation de la quantité de groupements greffés.

L'étude de la réaction des molécules fonctionnalisées sur des substrats métalliques sous UHV a ensuite été réalisée. Les molécules, dont la réaction de polymérisation est trop favorisée ou l'instabilité trop grande du fait de la présence des substituants, n'ont pu être étudiées car ces phénomènes se produisent avant sublimation. C'est notamment le cas avec le diméthoxy-BDBA et le tétraméthyle-BDBA. Les molécules ayant pu être déposées ont mis en évidence la possibilité de réagir sur les surfaces métalliques sauf dans le cas du dihydroxy-BDBA dont la présence des deux substituants hydroxys entraîne la décomposition de la molécule avant réaction. Les molécules nitro-BDBA et méthyle-BDBA ont réagi et conduit à la formation de structures présentant des morphologies distinctes liées à leur effet antagoniste sur la réactivité. Le nitro-BDBA plus réactif forme des domaines ne présentant pas de pores et assez compactes alors que le méthyle-BDBA, dont la polymérisation a pu être activée sous l'effet catalyseur de la surface, forme un réseau poreux. A l'issue de ces essais, les résultats montrent que la formation d'un réseau étendu est favorisée lorsque la réactivité des molécules est réduite.

De ce fait, afin de ralentir la cinétique de la réaction, une stratégie séquentielle a été étudiée dans le chapitre 4 par l'intermédiaire de l'acide 1-bromobenzène-4-boronique (BBBA). Le remplacement d'un acide boronique par un brome au sein de cette molécule, a permis de réaliser un mécanisme réactionnel mettant en jeu deux réactions activées à des températures différentes, la réaction de déshydratation des acides boroniques puis le couplage d'Ullmann à partir des bromes. Les différents avantages liés à cette stratégie (étape de polymérisation par liaisons à 2 fonctions, contrôle cinétique, taille plus grande favorisant la flexibilité des liaisons covalentes) ont conduit à la formation d'un réseau poreux 2D étendu présentant moins de défauts que celui obtenu à partir de BDBA.

Cette nouvelle stratégie a également été motivée pour l'étude de l'influence de la fonctionnalisation, la meilleure stabilité de BBBA autorisant des fonctionnalisations non possibles sur BDBA. Une série de cinq molécules (méthyle-BBBA, nitro-BBBA, méthoxy-BBBA, diméthyle-BBBA et l'acide 2-bromopyridine-5-boronique(BPBA)) a été étudiée et les propriétés caractérisées par ATG et DSC. Les mêmes tendances que précédemment ont pu être observées avec une diminution de la réactivité induite par la présence de substituants ayant un effet électrodonneur (méthyle) et réciproquement (nitro, méthoxy, pyridine). De plus, une diminution générale du domaine de stabilité en température des molécules fonctionnalisées en comparaison à BBBA est elle aussi présente.

Le dépôt des molécules sous UHV a permis de confirmer la corrélation entre structure du réseau et réactivité des molécules avec dans le cas des méthoxy-BBBA et nitro-BBBA, où la réactivité est exaltée par rapport à BBBA, la formation de structures dendritiques et non d'un réseau étendu. En revanche, les résultats obtenus à partir du diméthyle-BBBA et de BPBA ont mis en évidence le paramètre critique de la réaction de surface en lien avec l'encombrement stérique. L'ajout de fonctions en périphérie de l'aromatique provoque des encombrements stériques, plus ou moins importants suivant la taille du substituant, pouvant empêcher la formation des liaisons. En comparaison avec BPBA dont la fonctionnalisation est réalisée à l'intérieur du cycle aromatique, l'encombrement stérique du substituant est nul. La réaction des molécules n'est pas affectée et conduit à l'obtention d'un réseau poreux bien que la réactivité du précurseur soit supérieure à celle de BBBA. L'encombrement stérique s'est avéré être un paramètre particulièrement critique dans la réaction des molécules sur des surfaces du fait du confinement 2D imposé par le substrat.

Dans le chapitre 5, la comparaison des deux familles de molécules fonctionnalisées a confirmé les observations réalisées sur la modification des propriétés et son impact sur la réaction de surface. La réaction des molécules est considérablement défavorisée par la présence des substituants en périphérie qui en corrélation avec le confinement imposé par le substrat métallique gêne la formation des liaisons. Ce paramètre est plus critique sur la croissance que l'augmentation de la réactivité. La comparaison des deux stratégies étudiées, directe avec BDBA et séquentielle avec BBBA, a mis en évidence une amélioration de la qualité du réseau. Le contrôle séquentiel de la réaction a permis la croissance d'un réseau plus étendu présentant un taux de couverture bien plus importante et un taux de réaction des précurseurs plus élevé.

Enfin quelques expériences préliminaires ont été réalisées afin d'étudier l'utilisation de ces réseaux 2D nanoporeux comme masque pour l'implantation de métaux. Les résultats obtenus à partir du réseau BBBA ont donné quelques pistes à la compréhension des phénomènes mis en jeu dans la formation des agglomérats métalliques dans les pores. En perspective, l'utilisation des réseaux fonctionnalisés, tel que celui formé à partir de BPBA, présenterai un intérêt afin de modifier la cinétique de formation des îlots et favoriser la nucléation dans les pores en favorisant les interactions entre le polymère et les atomes métalliques déposés.

Références

1. STM Tip. <http://www.mse.engin.umich.edu/people/joannamm/projects/electrochemical-etching-of-ultrasharp-stm-tips/electrochemical-etching-of-ultrasharp-tungsten-stm-tips> (accessed 24/04/2013).
2. TGA Thermogravimetric analyzer - Q series getting started guide. http://www.kth.se/polopoly_fs/1.190105!/Menu/general/column-content/attachment/TGA%20Q500.pdf (accessed 27/04/2013).
3. Cousty, J., *Les microscopies à sonde locale : contact et manipulation*. Commissariat à l'énergie atomique: Paris, FRANCE, 2005; p 5.
4. STM. http://www.hk-phy.org/atomic_world/stm/stm03_e.html (accessed 24/04/2013).
5. Barth, J. V.; Costantini, G.; Kern, K., Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. *Nature* **2005**, *437* (7059), 671-679.
6. Schmitz, C. H.; Ikonov, J.; Sokolowski, M., Two-Dimensional Polyamide Networks with a Broad Pore Size Distribution on the Ag(111) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (15), 7270-7278.
7. Ourdjini, O.; Pawlak, R.; Abel, M.; Clair, S.; Chen, L.; Bergeon, N.; Sassi, M.; Oison, V.; Debierre, J.-M.; Coratger, R.; Porte, L., Substrate-mediated ordering and defect analysis of a surface covalent organic framework. *Physical Review B* **2011**, *84* (12), 125421.
8. Dienstmaier, J. F.; Medina, D. D.; Dogru, M.; Knochel, P.; Bein, T.; Heckl, W. M.; Lackinger, M., Isorecticular Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks Synthesized by On-Surface Condensation of Diboronic Acids. *ACS Nano* **2012**, *6* (8), 7234-7242.
9. Sassi, M.; Oison, V.; Debierre, J.-M.; Humbel, S., Modelling the Two-Dimensional Polymerization of 1,4-Benzene Diboronic Acid on a Ag Surface. *ChemPhysChem* **2009**, *10* (14), 2480-2485.
10. Stepanow, S.; Lingenfelder, M.; Dmitriev, A.; Spillmann, H.; Delvigne, E.; Lin, N.; Deng, X.; Cai, C.; Barth, J. V.; Kern, K., Steering molecular organization and host-guest interactions using two-dimensional nanoporous coordination systems. *Nat Mater* **2004**, *3* (4), 229-233.
11. Kühne, D.; Klappenberger, F.; Decker, R. g.; Schlickum, U.; Brune, H.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Barth, J. V., High-Quality 2D Metal–Organic Coordination Network Providing Giant Cavities within Mesoscale Domains. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (11), 3881-3883.
12. Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M., Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science* **2005**, *310* (5751), 1166-1170.
13. Zwaneveld, N. A. A.; Pawlak, R. m.; Abel, M.; Catalin, D.; Gímes, D.; Bertin, D.; Porte, L., Organized Formation of 2D Extended Covalent Organic Frameworks at Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (21), 6678-6679.
14. Clair, S.; Ourdjini, O.; Abel, M.; Porte, L., Two-Dimensional Polymer as a Mask for Surface Nanopatterning. *Advanced Materials* **2012**, *24* (9), 1252-1254.
15. Lackinger, M.; Griessl, S.; Markert, T.; Jamitzky, F.; Heckl, W. M., Self-Assembly of Benzene–Dicarboxylic Acid Isomers at the Liquid Solid Interface: Steric Aspects of Hydrogen Bonding. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (36), 13652-13655.
16. Grill, L.; Dyer, M.; Lafferentz, L.; Persson, M.; Peters, M. V.; Hecht, S., Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks. *Nat Nano* **2007**, *2* (11), 687-691.
17. Grenet, J.; Legendre, B., Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). *Techniques de l'ingénieur Méthodes thermiques d'analyse* **2010**, base documentaire : TIB384DUO (ref. article : p1205).
18. Klappenberger, F.; Cañas-Ventura, M. E.; Clair, S.; Pons, S.; Schlickum, U.; Qu, Z.-R.; Brune, H.; Kern, K.; Strunskus, T.; Wöll, C.; Comisso, A.; De Vita, A.; Ruben, M.; Barth, J. V., Conformational Adaptation in Supramolecular Assembly on Surfaces. *ChemPhysChem* **2007**, *8* (12), 1782-1786.

19. Krasnikov, S.; Doyle, C.; Sergeeva, N.; Preobrajenski, A.; Vinogradov, N.; Sergeeva, Y.; Zakharov, A.; Senge, M.; Cafolla, A., Formation of extended covalently bonded Ni porphyrin networks on the Au(111) surface. *Nano Res.* **2011**, *4* (4), 376-384.
20. Bieri, M.; Nguyen, M.-T.; Gröning, O.; Cai, J.; Treier, M.; Ait-Mansour, K.; Ruffieux, P.; Pignedoli, C. A.; Passerone, D.; Kastler, M.; Müllen, K.; Fasel, R., Two-Dimensional Polymer Formation on Surfaces: Insight into the Roles of Precursor Mobility and Reactivity. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (46), 16669-16676.
21. Treier, M.; Richardson, N. V.; Fasel, R., Fabrication of Surface-Supported Low-Dimensional Polyimide Networks. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (43), 14054-14055.
22. Kiebele, A.; Bonifazi, D.; Cheng, F.; Stöhr, M.; Diederich, F.; Jung, T.; Spillmann, H., Adsorption and Dynamics of Long-Range Interacting Fullerenes in a Flexible, Two-Dimensional, Nanoporous Porphyrin Network. *ChemPhysChem* **2006**, *7* (7), 1462-1470.
23. Langner, A.; Tait, S. L.; Lin, N.; Rajadurai, C.; Ruben, M.; Kern, K., Self-recognition and self-selection in multicomponent supramolecular coordination networks on surfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**, *104* (46), 17927-17930.
24. Blunt, M. O.; Russell, J. C.; Champness, N. R.; Beton, P. H., Templating molecular adsorption using a covalent organic framework. *Chemical Communications* **2010**, *46* (38), 7157-7159.
25. Griessl, S.; Lackinger, M.; Edelwirth, M.; Hietschold, M.; Heckl, W. M., Self-Assembled Two-Dimensional Molecular Host-Guest Architectures From Trimesic Acid. *Single Molecules* **2002**, *3* (1), 25-31.
26. Greenwood, J.; Baddeley, C. J., Formation of Imine Oligomers on Au under Ambient Conditions Investigated by Scanning Tunneling Microscopy. *Langmuir* **2012**, *29* (2), 653-657.
27. Li, M.; Deng, K.; Lei, S.-B.; Yang, Y.-L.; Wang, T.-S.; Shen, Y.-T.; Wang, C.-R.; Zeng, Q.-D.; Wang, C., Site-Selective Fabrication of Two-Dimensional Fullerene Arrays by Using a Supramolecular Template at the Liquid-Solid Interface. *Angewandte Chemie* **2008**, *120* (35), 6819-6823.
28. Bieri, M.; Treier, M.; Cai, J.; Ait-Mansour, K.; Ruffieux, P.; Gröning, O.; Gröning, P.; Kastler, M.; Rieger, R.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R., Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision. *Chemical Communications* **2009**, *0* (45), 6919-6921.
29. Harriott, L. R., Limits of lithography. *Proceedings of the IEEE* **2001**, *89* (3), 366-374.
30. Haron, N. Z.; Hamdioui, S. In *Why is CMOS scaling coming to an END?*, Design and Test Workshop, 2008. IDT 2008. 3rd International, 20-22 Dec. 2008; 2008; pp 98-103.
31. Reed, M. A.; Tour, J. M., Computing with molecules. *Scientific American* **2000**, *282* (6), 86-93.
32. Aviram, A., Molecular electronics—science and technology. *Advanced Materials* **1989**, *1* (4), 124-125.
33. Feynman, R. P., There's Plenty of Room at the Bottom. *Engineering and Science* **1960**, *23* (5), 22-36.
34. Nalwa, H. S., *Nanostructured materials and nanotechnology: concise edition*. Gulf Professional Publishing: 2001.
35. Lehn, J.-M., Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, *27* (1), 89-112.
36. Lehn, J.-M., Toward Self-Organization and Complex Matter. *Science* **2002**, *295* (5564), 2400-2403.
37. Elemans, J. A. A. W.; Lei, S.; De Feyter, S., Molecular and Supramolecular Networks on Surfaces: From Two-Dimensional Crystal Engineering to Reactivity. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (40), 7298-7332.
38. Ourdjini, O., Etude par microscopie de polymères 2D sur des surfaces métalliques. *Thèse* **2012**, Aix-Marseille université.
39. Aviram, A.; Ratner, M. A., Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters* **1974**, *29* (2), 277-283.
40. Norden, B.; Krutmeijer, E., The Nobel prize in chemistry, 2000: Conductive polymers. *Royal Swedish Academy of Sciences* **2000**, *1*, 1-16.
41. Wiederrecht, G., *Handbook of nanofabrication*. Academic Press: 2010.

42. Martin-Gago, J. A., Polycyclic aromatics: On-surface molecular engineering. *Nat Chem* **2011**, *3* (1), 11-12.
43. Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A., Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature* **2000**, *408* (6812), 541-548.
44. Ghosh, A. W.; Damle, P. S.; Datta, S.; Nitzan, A., Molecular Electronics: Theory and Device Prospects. *MRS Bulletin* **2004**, *29* (06), 391-395.
45. Ito, T.; Okazaki, S., Pushing the limits of lithography. *Nature* **2000**, *406* (6799), 1027-1031.
46. Satish, D.; Varghese, G.; Sanjeev, J.; Tanveer, K.; Milstrey, R.; Sanjib, S.; Siers, S.; Stolero, I.; Arun, S. In *A 22nm IA multi-CPU and GPU System-on-Chip*, Solid-State Circuits Conference Digest of Technical Papers (ISSCC), 2012 IEEE International, 19-23 Feb. 2012; 2012; pp 56-57.
47. Zhang, Z.; Lagally, M. G., Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth. *Science* **1997**, *276* (5311), 377-383.
48. Shimomura, M.; Sawadaishi, T., Bottom-up strategy of materials fabrication: a new trend in nanotechnology of soft materials. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2001**, *6* (1), 11-16.
49. Whitesides, G. M.; Grzybowski, B., Self-Assembly at All Scales. *Science* **2002**, *295* (5564), 2418-2421.
50. Barth, J. V., *Molecular architectonic on metal surfaces*. Annual Reviews: Palo Alto, CA, ETATS-UNIS, 2007; Vol. 58, p 33.
51. Pawlak, R. m.; Nony, L.; Bocquet, F.; Oison, V.; Sassi, M.; Debierre, J.-M.; Loppacher, C.; Porte, L., Supramolecular Assemblies of 1,4-Benzene Diboronic Acid on KCl(001). *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (20), 9290-9295.
52. RABE, J. P.; BUCHHOLZ, S., Commensurability and Mobility in Two-Dimensional Molecular Patterns on Graphite. *Science* **1991**, *253* (5018), 424-427.
53. DiBenedetto, S. A.; Facchetti, A.; Ratner, M. A.; Marks, T. J., Molecular Self-Assembled Monolayers and Multilayers for Organic and Unconventional Inorganic Thin-Film Transistor Applications. *Advanced Materials* **2009**, *21* (14-15), 1407-1433.
54. Yokoyama, T.; Yokoyama, S.; Kamikado, T.; Okuno, Y.; Mashiko, S., Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape. *Nature* **2001**, *413* (6856), 619-621.
55. Kampschulte, L.; Griessl, S.; Heckl, W. M.; Lackinger, M., Mediated Coadsorption at the Liquid-Solid Interface: Stabilization through Hydrogen Bonds. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (29), 14074-14078.
56. (a) Perdigão, L. M. A.; Perkins, E. W.; Ma, J.; Staniec, P. A.; Rogers, B. L.; Champness, N. R.; Beton, P. H., Bimolecular Networks and Supramolecular Traps on Au(111). *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (25), 12539-12542; (b) Theobald, J. A.; Oxtoby, N. S.; Phillips, M. A.; Champness, N. R.; Beton, P. H., Controlling molecular deposition and layer structure with supramolecular surface assemblies. *Nature* **2003**, *424* (6952), 1029-1031.
57. Kudernac, T.; Lei, S.; Elemans, J. A. A. W.; De Feyter, S., Two-dimensional supramolecular self-assembly: nanoporous networks on surfaces. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (2), 402-421.
58. MacLeod, J. M.; Ivasenko, O.; Perepichka, D. F.; Rosei, F., Stabilization of exotic minority phases in a multicomponent self-assembled molecular network. *Nanotechnology* **2007**, *18* (42), 424031.
59. Champness, N. R., Surface chemistry: Building with molecules. *Nat Nano* **2007**, *2* (11), 671-672.
60. Sakamoto, J.; van Heijst, J.; Lukin, O.; Schlüter, A. D., Two-Dimensional Polymers: Just a Dream of Synthetic Chemists? *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (6), 1030-1069.
61. Cooper, A. I., Conjugated Microporous Polymers. *Advanced Materials* **2009**, *21* (12), 1291-1295.
62. Feng, X.; Ding, X.; Jiang, D., Covalent organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (18), 6010-6022.

63. Xiang, Z.; Cao, D., Synthesis of Luminescent Covalent–Organic Polymers for Detecting Nitroaromatic Explosives and Small Organic Molecules. *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33* (14), 1184-1190.
64. Han, S. S.; Furukawa, H.; Yaghi, O. M.; Goddard, W. A., Covalent Organic Frameworks as Exceptional Hydrogen Storage Materials. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (35), 11580-11581.
65. Lei, S.; Tahara, K.; Adisojoso, J.; Balandina, T.; Tobe, Y.; De Feyter, S., Towards two-dimensional nanoporous networks: crystal engineering at the solid-liquid interface. *CrystEngComm* **2010**, *12* (11), 3369-3381.
66. Joo, S. H.; Choi, S. J.; Oh, I.; Kwak, J.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Ryoo, R., Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature* **2001**, *412* (6843), 169-172.
67. Ertl, G., Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (19), 3524-3535.
68. Ullmann, F.; Bielecki, J., Ueber Synthesen in der Biphenylreihe. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1901**, *34* (2), 2174-2185.
69. Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M., Aryl–Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction. *Chemical Reviews* **2002**, *102* (5), 1359-1470.
70. Bieri, M.; Blankenburg, S.; Kivala, M.; Pignedoli, C. A.; Ruffieux, P.; Mullen, K.; Fasel, R., Surface-supported 2D heterotriangulene polymers. *Chemical Communications* **2011**, *47* (37), 10239-10241.
71. Hla, S.-W.; Bartels, L.; Meyer, G.; Rieder, K.-H., Inducing All Steps of a Chemical Reaction with the Scanning Tunneling Microscope Tip: Towards Single Molecule Engineering. *Physical Review Letters* **2000**, *85* (13), 2777-2780.
72. Okawa, Y.; Aono, M., Materials science: Nanoscale control of chain polymerization. *Nature* **2001**, *409* (6821), 683-684.
73. Lipton-Duffin, J. A.; Miwa, J. A.; Kondratenko, M.; Cicoira, F.; Sumpter, B. G.; Meunier, V.; Perepichka, D. F.; Rosei, F., Step-by-step growth of epitaxially aligned polythiophene by surface-confined reaction. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2010**.
74. Clair, S.; Ourdjini, O.; Abel, M.; Porte, L., Tip- or electron beam-induced surface polymerization. *Chemical Communications* **2011**, *47* (28), 8028-8030.
75. Miura, A.; De Feyter, S.; Abdel-Mottaleb, M. M. S.; Gesquière, A.; Grim, P. C. M.; Moessner, G.; Sieffert, M.; Klapper, M.; Müllen, K.; De Schryver, F. C., Light- and STM-Tip-Induced Formation of One-Dimensional and Two-Dimensional Organic Nanostructures†. *Langmuir* **2003**, *19* (16), 6474-6482.
76. Matena, M.; Riehm, T.; Stöhr, M.; Jung, T. A.; Gade, L. H., Transforming Surface Coordination Polymers into Covalent Surface Polymers: Linked Polycondensed Aromatics through Oligomerization of N-Heterocyclic Carbene Intermediates. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (13), 2414-2417.
77. In't Veld, M.; Iavicoli, P.; Haq, S.; Amabilino, D. B.; Raval, R., Unique intermolecular reaction of simple porphyrins at a metal surface gives covalent nanostructures. *Chemical Communications* **2008**, *0* (13), 1536-1538.
78. Schmitz, C. H.; Ikonov, J.; Sokolowski, M., Two-Dimensional Ordering of Poly(p-phenylene-terephthalamide) on the Ag(111) Surface Investigated by Scanning Tunneling Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (28), 11984-11987.
79. Treier, M.; Fasel, R.; Champness, N. R.; Argent, S.; Richardson, N. V., Molecular imaging of polyimide formation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11* (8), 1209-1214.
80. Jensen, S.; Früchtl, H.; Baddeley, C. J., Coupling of Triamines with Diisocyanates on Au(111) Leads to the Formation of Polyurea Networks. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (46), 16706-16713.
81. Weigelt, S.; Busse, C.; Bombis, C.; Knudsen, M. M.; Gothelf, K. V.; Strunskus, T.; Wöll, C.; Dahlbom, M.; Hammer, B.; Lægsgaard, E.; Besenbacher, F.; Linderoth, T. R., Covalent Interlinking of

an Aldehyde and an Amine on a Au(111) Surface in Ultrahigh Vacuum. *Angewandte Chemie* **2007**, *119* (48), 9387-9390.

82. Weigelt, S.; Busse, C.; Bombis, C.; Knudsen, M. M.; Gothelf, K. V.; Lægsgaard, E.; Besenbacher, F.; Linderoth, T. R., Surface Synthesis of 2D Branched Polymer Nanostructures. *Angewandte Chemie* **2008**, *120* (23), 4478-4482.

83. Tanoue, R.; Higuchi, R.; Enoki, N.; Miyasato, Y.; Uemura, S.; Kimizuka, N.; Stieg, A. Z.; Gimzewski, J. K.; Kunitake, M., Thermodynamically Controlled Self-Assembly of Covalent Nanoarchitectures in Aqueous Solution. *ACS Nano* **2011**, *5* (5), 3923-3929.

84. Dienstmaier, J. F.; Gigler, A. M.; Goetz, A. J.; Knochel, P.; Bein, T.; Lyapin, A.; Reichmaier, S.; Heckl, W. M.; Lackinger, M., Synthesis of Well-Ordered COF Monolayers: Surface Growth of Nanocrystalline Precursors versus Direct On-Surface Polycondensation. *ACS Nano* **2011**, *5* (12), 9737-9745.

85. Guan, C.-Z.; Wang, D.; Wan, L.-J., Construction and repair of highly ordered 2D covalent networks by chemical equilibrium regulation. *Chemical Communications* **2012**, *48* (24), 2943-2945.

86. Severin, K., Boronic acids as building blocks for molecular nanostructures and polymeric materials. *Dalton Transactions* **2009**, *0* (27), 5254-5264.

87. Morgan, A. B.; Jurs, J. L.; Tour, J. M., Synthesis, flame-retardancy testing, and preliminary mechanism studies of nonhalogenated aromatic boronic acids: A new class of condensed-phase polymer flame-retardant additives for acrylonitrile-butadiene-styrene and polycarbonate. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *76* (8), 1257-1268.

88. Forsyth, M.; Sun, J.; Zhou, F.; MacFarlane, D. R., Enhancement of ion dissociation in polyelectrolyte gels. *Electrochimica Acta* **2003**, *48* (14-16), 2129-2136.

89. Korich, A. L.; Iovine, P. M., Boroxine chemistry and applications: A perspective. *Dalton Transactions* **2010**, *39* (6), 1423-1431.

90. Hall, D. G., Structure, Properties, and Preparation of Boronic Acid Derivatives. Overview of Their Reactions and Applications. In *Boronic Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2006; pp 1-99.

91. Alcaraz, G.; Euzenat, L.; Mongin, O.; Katan, C.; Ledoux, I.; Zyss, J.; Blanchard-Desce, M.; Vaultier, M., Improved transparency-nonlinearity trade-off with boroxine-based octupolar molecules. *Chemical Communications* **2003**, *0* (22), 2766-2767.

92. Ibersiene, F.; Hammoutène, D.; Boucekkine, A.; Katan, C.; Blanchard-Desce, M., DFT study of NLO properties of boroxine based octupolar molecules. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2008**, *866* (1-3), 58-62.

93. Turker, L.; Gumus, S.; Atalar, T., Structural and Molecular Orbital Properties of Some Boroxine Derivatives-A Theoretical Study. *Bulletin of Korean Chemical Society* **2009**, *30* (10), 2233-2239.

94. Brock, C. P.; Minton, R. P.; Niedenzu, K., Structure and thermal motion of triphenylboroxin. *Acta Crystallographica Section C* **1987**, *43* (9), 1775-1779.

95. Kua, J.; Gyselbrecht, C. R., Thermodynamics and Kinetics of Methylboroxine-Amine Adduct Formation: A Computational Study. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111* (22), 4759-4766.

96. Soundararajan, S.; Badawi, M.; Kohlrust, C. M.; Hageman, J. H., Boronic acids for affinity chromatography: Spectral methods for determinations of ionization and diol-binding constants. *Analytical Biochemistry* **1989**, *178* (1), 125-134.

97. Westmark, P. R.; Gardiner, S. J.; Smith, B. D., Selective Monosaccharide Transport through Lipid Bilayers Using Boronic Acid Carriers. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118* (45), 11093-11100.

98. Yan, J.; Springsteen, G.; Deeter, S.; Wang, B., The relationship among pKa, pH, and binding constants in the interactions between boronic acids and diols—it is not as simple as it appears. *Tetrahedron* **2004**, *60* (49), 11205-11209.

99. Settepani, J. A.; Stokes, J. B.; Borkovec, A. B., Insect chemosterilants. 8. Boron compounds. *Journal of medicinal chemistry* **1970**, *13* (1), 128-31.

100. Bassil, E.; Hu, H.; Brown, P. H., Use of phenylboronic acids to investigate boron function in plants. Possible role of boron in transvacuolar cytoplasmic strands and cell-to-wall adhesion. *Plant physiology* **2004**, *136* (2), 3383-95.
101. Dawson, R.; Adams, D. J.; Cooper, A. I., Chemical tuning of CO₂ sorption in robust nanoporous organic polymers. *Chemical Science* **2011**, *2* (6), 1173-1177.
102. Hug, S.; Tauchert, M. E.; Li, S.; Pachmayr, U. E.; Lotsch, B. V., A functional triazine framework based on N-heterocyclic building blocks. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (28), 13956-13964.
103. Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E., Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters* **1982**, *49* (1), 57-61.
104. Horcas, I.; Fernandez, R.; Gomez-Rodriguez, J. M.; Colchero, J.; Gomez-Herrero, J.; Baro, A. M., WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments* **2007**, *78* (1), 013705-8.
105. Bardeen, J., Tunnelling from a Many-Particle Point of View. *Physical Review Letters* **1961**, *6* (2), 57-59.
106. Simmons, J. G., Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *Journal of Applied Physics* **1963**, *34* (6), 1793-1803.
107. Tersoff, J.; Hamann, D. R., Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letters* **1983**, *50* (25), 1998-2001.
108. Tersoff, J.; Hamann, D. R., Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B* **1985**, *31* (2), 805-813.
109. Baro, A. M.; Miranda, R.; Alaman, J.; Garcia, N.; Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Carrascosa, J. L., Determination of surface topography of biological specimens at high resolution by scanning tunnelling microscopy. *Nature* **1985**, *315* (6016), 253-254.
110. Gimzewski, J. K.; Stoll, E.; Schlittler, R. R., Scanning tunneling microscopy of individual molecules of copper phthalocyanine adsorbed on polycrystalline silver surfaces. *Surface Science* **1987**, *181* (1-2), 267-277.
111. Weiss, P. S.; Eigler, D. M., Site dependence of the apparent shape of a molecule in scanning tunneling microscope images: Benzene on Pt{111}. *Physical Review Letters* **1993**, *71* (19), 3139-3142.
112. Jung, T. A.; Schlittler, R. R.; Gimzewski, J. K., Conformational identification of individual adsorbed molecules with the STM. *Nature* **1997**, *386* (6626), 696-698.
113. Sautet, P., Atomic adsorbate identification with the STM: a theoretical approach. *Surface Science* **1997**, *374* (1-3), 406-417.
114. Siegbahn, K.; Norling, C.; Fahlman, A.; Nordberg, R.; Hamrin, K.; Hedman, J.; Johansson, G.; Bergmark, T.; Karlsson, S. E.; Lindgren, I.; Lindberg, B., *ESCA, Atomic Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Almquist and Wiksells: 1967.
115. Nielsen, D. R.; McEwen, W. E., Benzenediboronic Acids. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79* (12), 3081-3084.
116. (a) Todd, M. H.; Balasubramanian, S.; Abell, C., Studies on the Synthesis, Characterisation and Reactivity of Aromatic Diboronic Acids. *Tetrahedron Letters* **1997**, *38* (38), 6781-6784; (b) Rehahn, M.; Schlüter, A.-D.; Wegner, G., Soluble poly(para-phenylene)s, 3. Variation of the length and the density of the solubilizing side chains. *Die Makromolekulare Chemie* **1990**, *191* (9), 1991-2003.
117. (a) Coutts, I. G. C.; Goldschmid, H. R.; Musgrave, O. C., Organoboron compounds. Part VIII. Aliphatic and aromatic diboronic acids. *Journal of the Chemical Society C: Organic* **1970**, *0* (3), 488-493; (b) Chen, T.-A.; Lee, T.-J.; Lin, M.-Y.; Sohel, S. M. A.; Diao, E. W.-G.; Lush, S.-F.; Liu, R.-S., Regiocontrolled Synthesis of Ethene-Bridged para-Phenylene Oligomers Based on PtII- and RuII-Catalyzed Aromatization. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16* (6), 1826-1833.
118. Soloway, A. H., Synthesis of Aromatic Diboronic Acids¹. *Journal of the American Chemical Society* **1960**, *82* (10), 2442-2444.
119. Luliński, S.; Serwatowski, J.; Szczerbińska, M., Regioselective Generation of Aryllithiums from Substituted Bromobenzenes XC₆H₄Br (X = 4-Br, 4-I, 4-CN, 2-CN). *European Journal of Organic Chemistry* **2008**, *2008* (10), 1797-1801.

120. Collibee, S. E.; Yu, J., A facile and convenient synthesis of functionalized ortho-nitrophenylboronic acids. *Tetrahedron Letters* **2005**, *46* (26), 4453-4455.
121. (a) Yao, K.; Chen, Y.; Chen, L.; Kong, H.; Zhou, W.; Li, F.; He, X.; Wei, Y., Photoluminescent, liquid-crystalline, and electrochemical properties of para-phenylene-based alternating conjugated copolymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48* (2), 434-442; (b) Sahkulubey, E. L.; Durmaz, Y. Y.; Demirel, A. L.; Yagci, Y., Perfectly Alternating Amphiphilic Poly(p-phenylene) Graft Copolymers by Combination of Controlled Radical Polymerization and Suzuki Coupling Processes. *Macromolecules* **2010**, *43* (6), 2732-2738.
122. Cianga, I.; Yagci, Y., Polystyrene macromonomer with boronic acid propanediol diester functionality prepared by ATRP for synthesis of comb-like polyphenylenes. *Polymer Bulletin* **2001**, *47* (1), 17-24.
123. López-Alvarado, P.; Avendaño, C.; Carlos Menéndez, J., EFFICIENT, MULTIGRAM-SCALE SYNTHESIS OF THREE 2,5-DIHALOBENZOQUINONES. *Synthetic Communications* **2002**, *32* (20), 3233-3239.
124. Schlogl, S.; Sirtl, T.; Eichhorn, J.; Heckl, W. M.; Lackinger, M., Synthesis of two-dimensional phenylene-boroxine networks through in vacuo condensation and on-surface radical addition. *Chemical Communications* **2011**, *47* (45), 12355-12357.
125. Sarma, R.; Bhattacharyya, P. K.; Baruah, J. B., Short range interactions in molecular complexes of 1,4-benzenediboronic acid with aromatic N-oxides. *Computational and Theoretical Chemistry* **2011**, *963* (1), 141-147.
126. Cyranski, M. K.; Klimentowska, P.; Rydzewska, A.; Serwatowski, J.; Sporzynski, A.; Stepień, D. K., Towards a monomeric structure of phenylboronic acid: The influence of ortho-alkoxy substituents on the crystal structure. *CrystEngComm* **2012**, *14* (19), 6282-6294.
127. Soundararajan, S.; Duesler, E. N.; Hageman, J. H., Structure of 4-carboxy-2-nitrobenzeneboronic acid. *Acta Crystallographica Section C* **1993**, *49* (4), 690-693.

Annexes

Table des matières

A.	Synthèses.....	121
A.1.	2,5-dipentanoylbenzene (5)	121
A.2.	1-bromo-4-butyl-2-nitrobenzene (6).....	122
A.3.	4-bromo-3-nitrophenylboronic acid (7)	122
A.4.	1,4-dibromo-2,5-bis(trimethylsilyloxy)benzene (8)	123
A.5.	4-bromo-2,5-dihydroxyphenylboronic acid (11)	123
A.6.	4-bromo-3-methyl-1-benzenediboronic acid (12)	124
A.7.	4-bromo-2,3,5,6-tetramethyl-1-benzenediboronic acid (13).....	124
A.8.	2,5-dimethoxy-1,4-benzenediboronic acid (14).....	125
A.9.	2,5-dihydroxy-1,4-benzenediboronic acid (15)	126
A.10.	2-methyl-1,4-benzenediboronic acid (16).....	126
A.11.	1,4-dibromo-2,5-dimethoxybenzene (17)	127
A.12.	4-bromo-2,5-dimethoxyphenylboronic acid (19).....	127
A.13.	Synthesis of 2,5-dimethyl-1,4-benzenediboronic acid (22).....	128
A.14.	2,3,5,6-tetramethyl-1,4-benzenediboronic acid (23).....	128
A.15.	Synthesis of (4-bromo-2,5-dimethylphenyl)boronic acid (24)	129
A.16.	Synthesis of 2-nitro-1,4-benzenediboronic acid (25)	129
B.	Exemples de résultats d'analyse	130
C.	Traitement des images pour une mesure statistique de la taille des pores	134

A. Synthèses

Cette annexe regroupe les modes opératoires réalisés pour obtenir les produits synthétisés chapitre 3. Les numéros de référencement des molécules sont rappelés. Les résultats des analyses sont fournis pour chacun des composés.

Ces travaux ont été publiés : Faury, T.; Dumur, F.; Clair, S.; Abel, M.; Porte, L.; Gigmes, D., Side functionalization of diboronic acid precursors for covalent organic frameworks. *CrystEngComm* **2013**, *15* (11), 2067-2075

A.1. 2,5-dipentanoylbenzene (5)

- Synthesis

1.5 g (11.7 mmol) of 1,4-dicyanobenzene were suspended in 50 mL dry THF. The reaction mixture was cooled to -78 °C and 10.3mL (2.2 eq.) of n-BuLi (2.5 M in hexanes) was slowly added. The reaction was allowed to warm to room temperature and stirring was maintained overnight. The reaction mixture was cooled to -78 °C and 11 mL of triisopropyl borate was added. The reaction mixture was refluxed for 2 h and a sticky solid formed. It was hydrolyzed with water and acidified with dilute HCl. The solution was extracted with ethyl acetate, the organic phases were combined, dried over magnesium sulfate and the solvent removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography (SiO₂) using a mixture of solvents CH₂Cl₂-pentane: 1/1 as the eluent. 1.47 g of a brown oil was obtained in 47% yield.

- Analysis

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 0.95 (t, 6H, J = 7.2 Hz), 1.42 (qt, 4H, J = 7.5 Hz), 1.61 (qt, 4H, J = 7.5 Hz), 2.75 (t, 4H, J = 7.6 Hz), 7.78 (s, 4H)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): 13.9, 22.4, 26.3, 38.6, 128.2, 140.1, 200.0

HRMS (ESI MS) m/z: theoretical : 247.1693 experimental : 247.1695 ([M+H]⁺ detected)

A.2. 1-bromo-4-butyl-2-nitrobenzene (6)

- Synthesis

2.5 g (8.90 mmol) of 1,4-dibromo-2-nitrobenzene were dissolved in 50 mL dry THF. The solution was cooled to -60°C and 12 mL n-BuLi (2.5 M in hexanes) was slowly added. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. The solution was cooled to -60 °C and 5 mL (21.7 mmol) of triisopropyl borate was added. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirring was maintained overnight. The solution was quenched onto 50 mL HCl (2N) and THF was removed under reduced pressure. A brown oil was obtained. The residue was purified by column chromatography (SiO₂) using a gradient of solvent (from pentane to DCM). The target molecule was isolated as a brown oil in 63% yield (1.45 g).

- Analysis

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 0.90 (t, 3H, J = 7.3 Hz), 1.25-1.35 (m, 2H), 1.41-1.65 (m, 2H), 2.71-2.78 (m, 2H), 7.29 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.00 (dd, 1H, J = 2.3 Hz, J = 8.5 Hz), 8.31 (d, 1H, J = 2.3 Hz)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ppm): 13.7, 22.3, 31.4, 35.8, 121.9, 124.3, 127.6, 130.3, 146.3, 149.7

HRMS (ESI MS) m/z: theor: 257.0051 exp : 257.0047 (M⁺detected)

A.3. 4-bromo-3-nitrophenylboronic acid (7)

- Synthesis

1,4-Dibromonitrobenzene (2 g, 7.12 mmol) was dissolved in dry THF (30 mL) and the resulting solution was cooled to -60 °C, to which was added PhMgCl (2 M in THF, 7.83 mL, 15.66 mmol). The reaction was allowed to warm to room temperature and stirring was maintained for 3 h. After cooling to -60°C, trimethyl borate (3.61 mL, 15.66 mmol) was added dropwise into the reaction solution. The reaction mixture was stirred for 30 min at -60 °C and then quenched with 2 M aq HCl (4 mL) at -20 °C. The reaction was extracted with Et₂O (3x20 mL), and the organic layers were combined, dried over Na₂SO₄, filtered, and concentrated under reduced pressure. The sticky residue was dissolved in a minimum of THF and addition of conc. HCl precipitated a white solid which was filtered off and dried under vacuum. 0.63 g of a white powder was obtained in 36% yield.

- Analysis

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.32 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz), 7.64 (d, 1H, $J = 8.5$ Hz), 8.49 (dd, 1H, $J = 8.5$ Hz, $J = 2.5$ Hz)

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO } d_6$, ppm): 6.82 (d, 1H, $J = 8.6$ Hz), 7.15 (d, 1H, $J = 8.6$ Hz), 7.32 (s, 1H)

^{11}B NMR (128 MHz, $\text{DMSO } d_6$, ppm): 19.9

HRMS (ESI MS) m/z : theor: 243.9422 exp: 294.9424 ($[\text{M}-\text{H}]^-$ detected).

A.4. 1,4-dibromo-2,5-bis(trimethylsilyloxy)benzene (8)

- Synthesis

To a mixture of 2,5-dibromo-1,4-hydroquinone (**18**) (2.22 g, 8.2 mmol) in 18 mL of dry acetonitrile was successively added chlorotrimethylsilane (2.31 mL, 18.26 mmol), and hexamethyldisilazane (3.87 mL). The resulting solution was stirred at room temperature for 16 h and the solvent removed under reduced pressure. Pentane was added and the resulting precipitate was filtered off. The solution was washed with saturated aqueous bicarbonate and brine, dried over magnesium sulfate and the solvent removed under reduced pressure. Addition of a minimum of acetone and cooling at -20 °C for a night provided colorless crystals (2.77 g, 82% yield).

- Analysis

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 0.29 (s, 18H), 7.59 (s, 2H)

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3 , ppm): 0.21, 113.9, 118.7, 124.1, 147.2.

A.5. 4-bromo-2,5-dihydroxyphenylboronic acid (11)

- Synthesis

In a 250 mL flask were added 4.11 g (10 mmol) of the ((2,5- dibromo-1,4-phenylene) bis (oxy)) bis (trimethylsilane) (**8**), 20 mL (40 mmol) of $i\text{PrMgCl}$ 2 M in THF and 100 mL of THF. The mixture was heated to reflux for one day. Then 2.35 mL (20 mmol) of triisopropylborate were added and reflux was maintained for 24 h. The solution was quenched with 100 mL aq. HCl 2 M. The solvent was removed under reduced pressure. White crystals of the product were filtered off, dried with pentane and dried under vacuum (1.09 g, 47% yield).

- Analysis

¹H NMR (400 MHz, DMSO d₆, ppm): 6.94 (s, 1H), 7.17 (s, 1H).

A.6. 4-bromo-3-methyl-1-benzenediboronic acid (12)

- Synthesis

To 9.64 g (39 mmol) 1,4-dibromotoluene (**9**) dissolved in 100 ml of dry THF were added under an inert atmosphere at -78°C 50ml of n-Buli (2.5 M in hexane). The solution was stirred for 1 h at -78 °C then 1h30 at room temperature and finally the mixture was refluxed for 2h. The mixture was cooled down to -78 °C and trimethylborate (45 mL, 403 mmol) was added. The flask was warmed to room temperature and stirred for 18 h. The solution was then quenched with 100 ml of HCl 2 M. After filtration, the reaction was extracted with AcOEt (3 x 70 mL). The organic layers were combined, dried over MgSO₄, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. A white powder is obtained in 15% yield.

- Analysis

¹H NMR (400 MHz, DMSO d₆, ppm): 7.73 (s, 1H), 7.63 (m, 2H), 2.34 (s, 3H)

¹³C NMR (100 MHz, DMSO d₆, ppm): 136.9, 135.9, 133.4, 131.2, 126.5, 22.4

HRMS (ESI MS) m/z: exp: 213.9802

A.7. 4-bromo-2,3,5,6-tetramethyl-1-benzenediboronic acid (13)

- Synthesis

To 5.9 g (20 mmol) of 1,4-dibromo-2,3,5,6-tetramethylbenzene (**10**) dissolved in 350 ml of dichloromethane were added under an inert atmosphere at -78°C 18ml of n-Buli (2.5 M in hexane). The solution was stirred for 1 h at -78 °C then 2 h at room temperature and finally the mixture was refluxed for 1h30. The mixture was cooled down to -78 °C and trimethylborate (18 mL, 162 mmol) was added. The flask was warmed to room temperature and stirred for 3 h. The solution was then quenched with 150 ml of HCl 2 M. After filtration, the reaction was extracted with ether (3 x 50 mL). The organic layers were combined, dried over MgSO₄, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. A white powder is obtained in 10% yield.

- Analysis

^1H NMR (400 MHz, DMSO d_6 , ppm): 3.36 (s, 6H), 3.17 (s, 6h)

A.8. 2,5-dimethoxy-1,4-benzenediboronic acid (**14**)

- Synthesis

3 g (10.14 mmol) of 1,4-dibromo-2,5-dimethoxybenzene (**17**) were dissolved in 50 mL dry THF. The solution was cooled to $-60\text{ }^\circ\text{C}$ and 8.9 mL n-BuLi (2.5 M in hexanes) was slowly added. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. The solution was cooled to $-60\text{ }^\circ\text{C}$ and 5.15 mL (22.32 mmol) triisopropylborate was added. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirring was maintained for 48 h. The solution was quenched onto 50 mL HCl (2 N) and THF was removed under reduced pressure. After cooling in the fridge, a brown precipitate formed. It was filtered off and dried. The resulting precipitate was dissolved in acetone and addition of pentane precipitated a light brown solid which was filtered off and dried under vacuum. 1.26 g of compound was obtained in 55% yield.

- Analysis

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD , ppm): 3.86 (s, 6H), 5.05 (s, 4H, OH), 7.21 (s, 2H)

^{11}B NMR (128 MHz, CD_3OD , ppm): 18.8

^1H NMR (400 MHz, DMSO d_6 , ppm): 3.79 (s, 6H), 5.49 (s, 4H, OH), 7.18 (s, 2H)

^{11}B NMR (128 MHz, DMSO d_6 , ppm): 20.14

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO d_6 , ppm): 55.9, 116.7, 124.4, 157.3

HRMS (ESI MS) m/z: theor: 227.0892 exp: 227.0894 ($[\text{M}+\text{H}]^+$ detected).

A.9. 2,5-dihydroxy-1,4-benzenediboronic acid (15)

- Synthesis

0.9 g (4 mmol) of 2,5-dimethoxy-1,4-benzenediboronic acid (**14**) were dissolved in 33% HBr (25 mL) and the mixture was stirred 2 h. The solvent was removed from the solution under reduced pressure. The residue was dissolved in water and filtered to remove insoluble compounds the water was removed under reduced pressure to yield a red powder in 10% yield.

- Analysis

^1H NMR (400 MHz, DMSO d_6 , ppm): 6.61 (s, 2H)

^{11}B NMR (128 MHz, DMSO d_6 , ppm): 18.25

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO d_6 , ppm): 149.7, 115.7

HRMS (ESI MS) m/z: theor: 197.0437 exp: 197.0442 ($[\text{M-H}]^-$ detected)

A.10. 2-methyl-1,4-benzenediboronic acid (16)

- Synthesis

At $-78\text{ }^\circ\text{C}$ was added to a solution of 1.86 g (7 mmol) 1,4-dibromotoluene (**9**) in THF (20 mL) and under inert atmosphere, 10 ml of n-BuLi (2.5 M in hexane). The solution was stirred for 1 h at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ then 2h at room temperature and finally the mixture was refluxed for another 2h. The mixture was cooled down to $-78\text{ }^\circ\text{C}$ and trimethylborate (10 mL, 90 mmol) was added. The flask was warmed to room temperature and stirred for 2 h. The solution was then quenched with 40 ml of HCl 2 M. After filtration, the reaction was extracted with AcOEt (3 x 40 mL). The organic layers were combined, dried over MgSO_4 , filtered and the solvent was removed under reduced pressure. A white powder is obtained in 60% yield.

- Analysis

^1H NMR (400 MHz, DMSO d_6 , ppm): 7.52 (d, 2H, $J = 7.7\text{ Hz}$), 7.38 (d, 1H, $J = 7.3\text{ Hz}$), 2.37 (s, 3H)

^{11}B NMR (128 MHz, DMSO d_6 , ppm): 19.37 ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO d_6 , ppm): 139.48, 134.89, 131.99, 130.16, 22.17

HRMS (ESI MS) m/z: theor:179.0695 exp: 179.0693 ($[\text{M-H}]^-$ detected).

A.11. 1,4-dibromo-2,5-dimethoxybenzene (17)

- Synthesis

8.03 g (30 mmol) of 2,5-dibromo-1,4-hydroquinone (**18**) were suspended in 20 mL DMSO. 3.37 g (60 mmol) of potassium hydroxide were added. After 5 min, 4 mL (65 mmol) of iodomethane were added and the reaction mixture was stirred at 75 °C for a night. After cooling, the solution was poured in water, extracted with DCM. The organic phases were combined, dried over magnesium sulfate and the solvent removed under reduced pressure. 7.1 g of a white solid were obtained in 80% yield.

- Analysis

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 3.87 (s, 6H, OMe), 7.12 (s, 2H)

¹H NMR (400 MHz, MeOD, ppm): 3.84 (s, 6H, OMe), 7.25 (s, 2H)

¹H NMR (400 MHz, DMSO d₆, ppm): 3.82 (s, 6H, OMe), 7.35 (s, 2H)

¹³C NMR (100 MHz, DMSO d₆, ppm): 56.9, 109.9, 117.0, 149.9

HRMS (ESI MS) m/z : theor: 294.8964 exp: 294.8960 ([M+H]⁺ detected).

A.12. 4-bromo-2,5-dimethoxyphenylboronic acid (19)

- Synthesis

To 6 g (20 mmol) of 1,4-dibromo-2,5-dimethoxybenzene (**17**) dissolved in anhydrous THF (100 mL) were added under inert atmosphere at -60 °C 17.8 mL (44 mmol) of n-BuLi (2.5 M in hexane). The mixture was stirred for one day at room temperature. 10.3 mL (44 mmol) of triisopropylborate were added and the solution was stirred for two more days and finally quenched with HCl 6N (50 ml) at 0 °C. After the solvent was removed, a brown powder is obtained.

- Analysis

¹H NMR (400 MHz, DMSO d₆, ppm): 6.81 (s, 1H), 6.69 (s, 1H), 3.66 (s, 3H) 3.62 (s, 3H)

¹¹B NMR (128 MHz, DMSO d₆, ppm): 18.14.

A.13. Synthesis of 2,5-dimethyl-1,4-benzenediboronic acid (22)

- Synthesis

Under an inert atmosphere were added in a 250 mL flask 5.3 g (20 mmol) of 1,4-dibromoxylene (**20**), 1 g (50 mmol) of Mg, few I₂ crystals and anhydrous THF (50 mL). The mixture was refluxed and stirred for 20 h. At -78 °C were added 14 mL (61 mmol) of triisopropylborate and the mixture was once again heated to reflux. The mixture was finally quenched with 15 ml HCl 2 M, filtered and extracted with Et₂O (3 x 30 mL) The organic layers were combined, dried over MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The product was precipitated in pentane and a white solid was obtained in 35% yield.

- Analysis

¹H NMR (400 MHz, DMSO d₆, ppm): 7.18 (s, 2H), 2.33 (s, 6H)

¹³C NMR APT (100 MHz, DMSO d₆, ppm): 27.2, 134.4, 136.7

¹¹B NMR (128 MHz, DMSO d₆, ppm): 18.66

HRMS (ESI MS) m/z: theor: 193.0852 exp: 193.0848 ([M-H]⁻ detected).

A.14. 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-benzenediboronic acid (23)

- Synthesis

To 5.9 g (20 mmol) of 1,4-dibromo-2,3,5,6-tetramethylbenzene (**10**) dissolved in anhydrous THF (50 mL) were added under an inert atmosphere 1 g (50 mmol) of Mg and few I₂ crystals. The mixture was then refluxed for 20 h. At -78 °C 14 mL (61 mmol) of triisopropylborate were added and the solution was refluxed and stirred for 2 h and then quenched with HCl 2 M (25 mL). The mixture was extracted with Et₂O (3 x 20 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to yield a brown oil which precipitated in chloroform. After filtration a yellow solid is obtained in 10% yield.

- Analysis

¹H NMR (400 MHz, DMSO d₆, ppm): 2.10 (s, 12H)

¹³C NMR (100 MHz, DMSO d₆, ppm): 132.88, 19.75

¹¹B NMR (128 MHz, DMSO d₆, ppm): 18.82

HRMS (ESI MS) m/z: theor: 221.1166 exp: 221.1164 ([M-H]⁻ detected).

A.15. Synthesis of (4-bromo-2,5-dimethylphenyl)boronic acid (24)

- Synthesis

Under an inert atmosphere were added in a 250 mL flask 5.3 g (20 mmol) of 1,4-dibromoxylene 21, 1 g (50 mmol) of Mg, a few I2 crystals and anhydrous THF (50 mL). The mixture was refluxed and stirred for 20 h. At 278 uC were added 14 mL (61 mmol) of triisopropylborate and the mixture was once again heated to reflux. The mixture was finally quenched with 15 mL HCl 2 M, filtered and extracted with Et2O (3 6 30 mL). The organic layers were combined, dried over MgSO4 and the solvent was removed under reduced pressure. The product is a byproduct of the reaction and was obtained by precipitation in water followed by filtration in 2% yield.

- Analysis

¹H NMR (400 MHz, DMSO d₆, ppm): 2.23 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 6.99 (s, 1H), 7.22 (s, 1H)

¹¹B NMR (128 MHz, DMSO d₆, ppm): 19.24.

A.16. Synthesis of 2-nitro-1,4-benzenediboronic acid (25)

- Synthesis

To a mixture of concentrated HNO₃ (1.5 mL), H₂SO₄ (4.5 mL), and urea (0.62 mg, 0.1 mmol) was slowly added a solution of 1,4-benzenediboronic acid 20 (2 g, 10.5 mmol) in acetic anhydride (25 mL) at such a rate to maintain the temperature below -15 °C. Stirring was maintained at -15 °C for 3 h. Then 30% aqueous solution of NaOH was added to adjust pH = 3-5 while maintaining the temperature at -15 °C. Water was added, and products were extracted with AcOEt (3 x 50 mL), dried over Na₂SO₄. Filtration and evaporation of the solvent afforded a crude oil. Addition of ether precipitated a white solid in 65% yield which was filtered off and dried in vacuum.

- Analysis

¹H NMR (400 MHz, DMSO d₆, ppm): 7.52 (d, 1H, J=7.3 Hz), 8.10 (dd, 1H, J=7.3 Hz, J=1 Hz), 8.54 (s, 1H)

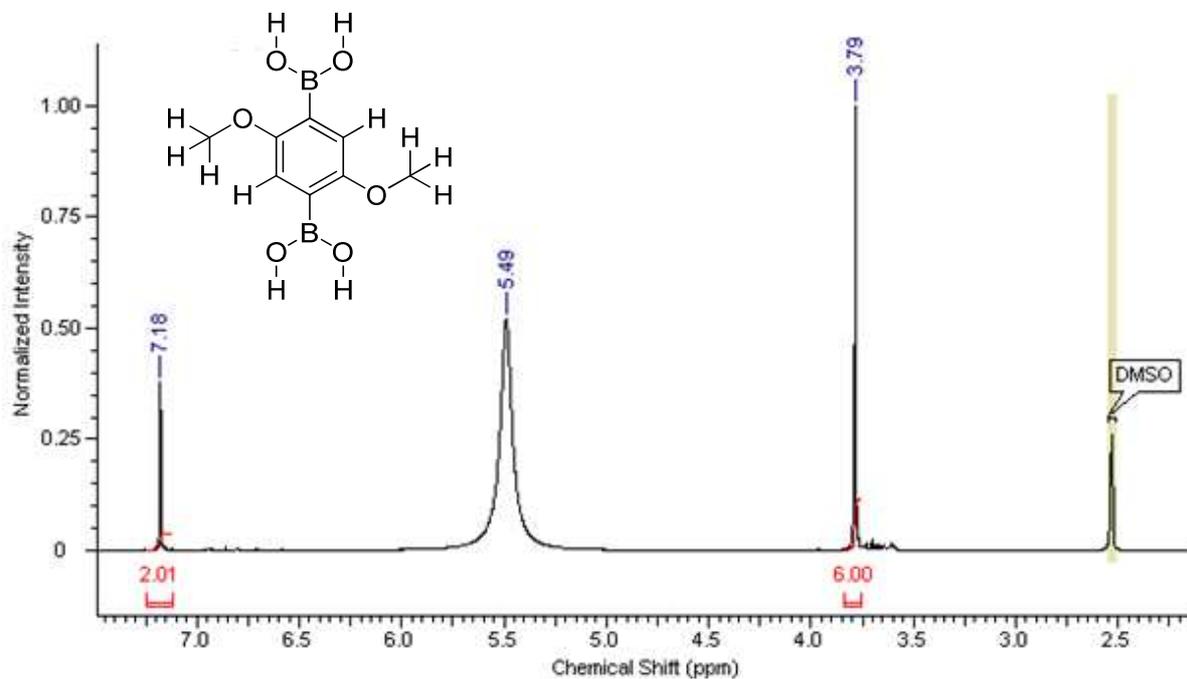
¹¹B NMR (128 MHz, DMSO d₆, ppm) 28.80

HRMS (ESI MS) m/z: theor: 234.0351 exp: 234.0351 ([M+Na]⁺ detected).

B. Exemples de résultats d'analyse

Les résultats obtenus pour l'acide 1,4-diméthoxybenzène sont présentés dans cette annexe afin d'illustrer les analyses effectuées pour caractériser les produits synthétisés et leur interprétation.

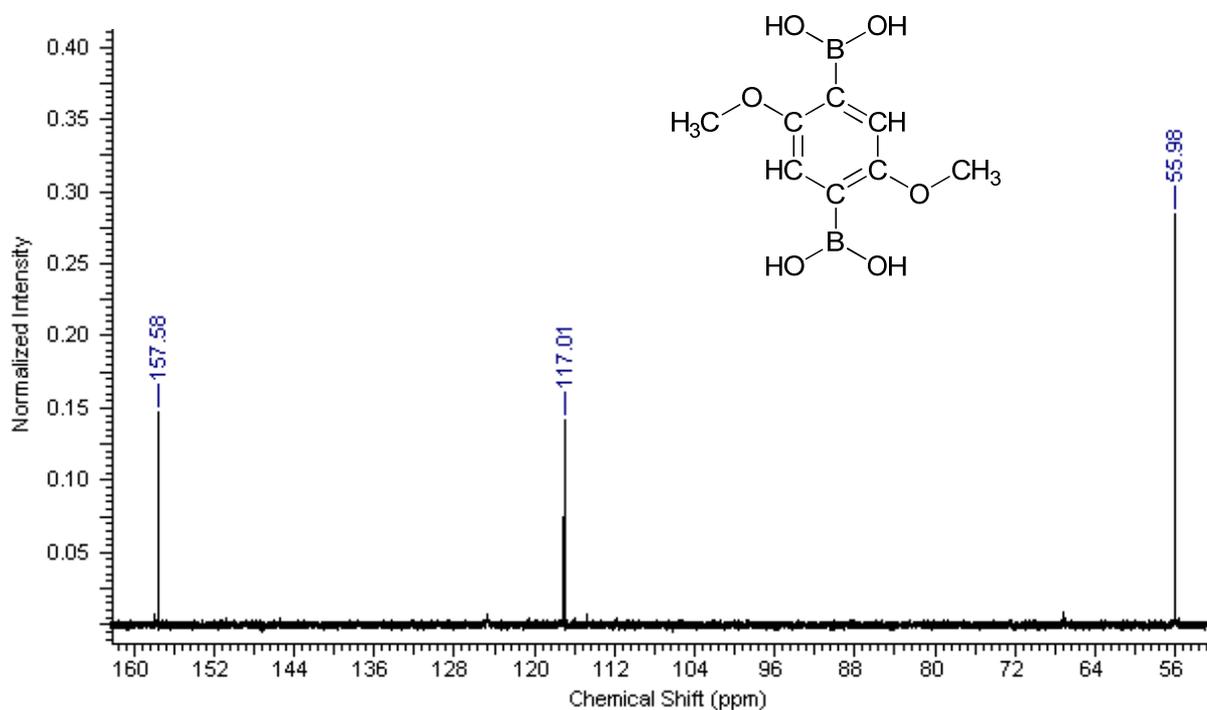
- ^1H NMR (400 MHz, DMSO d_6)



L'analyse RMN du proton permet d'identifier les hydrogènes présents dans la molécule et de les séparer en fonction de leur environnement chimique. Les valeurs de déplacement chimiques sur le spectre sont ainsi caractéristiques de la position des protons. Avec cette analyse, il est possible de retrouver l'architecture de la molécule avec les 6H des fonctions méthoxy à 3,79ppm, le signal des acides boroniques caractérisés par une largeur de raie importante et enfin les deux protons présents sur l'aromatique à 7,16ppm.

^1H NMR (400 MHz, DMSO d_6 , ppm): 3.79 (s, 6H), 5.49 (s, 4H, OH), 7.18 (s, 2H)

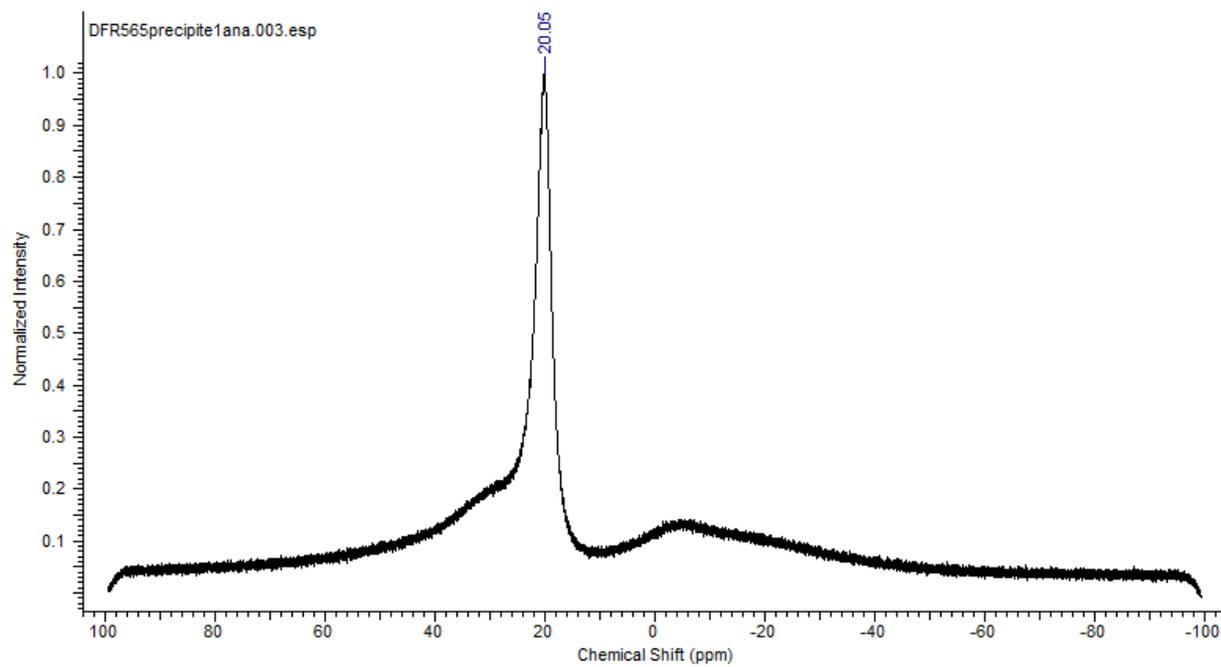
- ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO d₆)



La RMN du carbone permet également de séparer les différents carbones en fonction de leur environnement chimique mais n'est pas quantitative. Sur le spectre, trois raies sont observées qui correspondent pour 157,58ppm aux carbones aromatiques portant les méthoxys, à 177,01ppm aux carbones aromatiques portant un hydrogène et à 55.98ppm aux carbones des méthoxys. Le carbone lié au bore n'est jamais visible du fait de l'écrantage de cet atome.

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO d₆, ppm): 55.9, 116.7, 124.4, 157.3

- ^{11}B NMR (128 MHz, DMSO d₆)

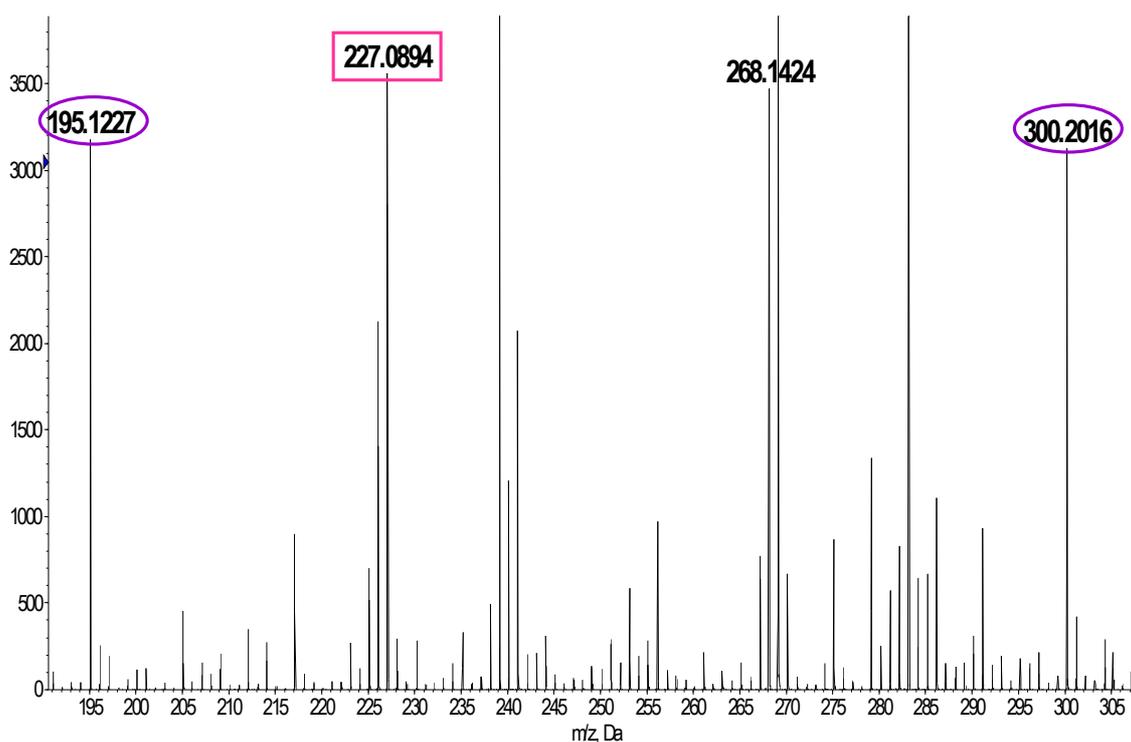


La RMN du bore nous permet de vérifier la présence des acides boronique sur la molécule.

^{11}B NMR (128 MHz, DMSO d₆, ppm): 20.14

- Mesure de la masse exacte de composés par spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) - Spectrométrie de masse après ionisation electrospray (ESI-MS)

Etant donnée la masse du composé, les ions choisis pour références internes sont l'ion pseudo-moléculaire, $[M+H]^+$, et l'adduit ammonium, $[M+NH_4]^+$, de deux oligomères du poly(éthylène glycol) (PEG300) attendus respectivement à m/z 195.1227 et m/z 300.2016.



L'ionisation electrospray en mode positif de la molécule recherchée génère principalement l'ion pseudo-moléculaire, $[M+H]^+$, dont la masse exacte théorique du maximum isotopique est 227.0892 Da. Le spectre de masse haute résolution en mode electrospray positif de l'échantillon montre que l'ion ciblé est détecté à m/z 227.0894 et les pics retenus pour l'étalonnage interne sont observés respectivement à m/z 195.1227 et m/z 300.2016.

L'analyse par spectrométrie de masse haute résolution de l'échantillon DFR565 permet de conclure à la présence d'un composé de formule brute $C_8H_{12}O_6B_2$, soit une masse exacte au maximum isotopique de 226.0820 Da et comportant 4 insaturations avec une erreur inférieure à 3 ppm. Il pourrait donc s'agir de l'acide 1,4-diméthoxybenzène.

HRMS (ESI MS) m/z : theor: 227.0892 exp: 227.0894 ($[M+H]^+$ detected).

C. Traitement des images pour une mesure statistique de la taille des pores

La mesure de la distribution de la taille des pores est réalisée à partir des images STM acquises. Il est nécessaire pour cela de les traiter et afin d'être le plus représentatif possible la procédure suivante a été utilisée. Ce traitement et la mesure de la taille des pores a été réalisé sur le logiciel « Image J ».

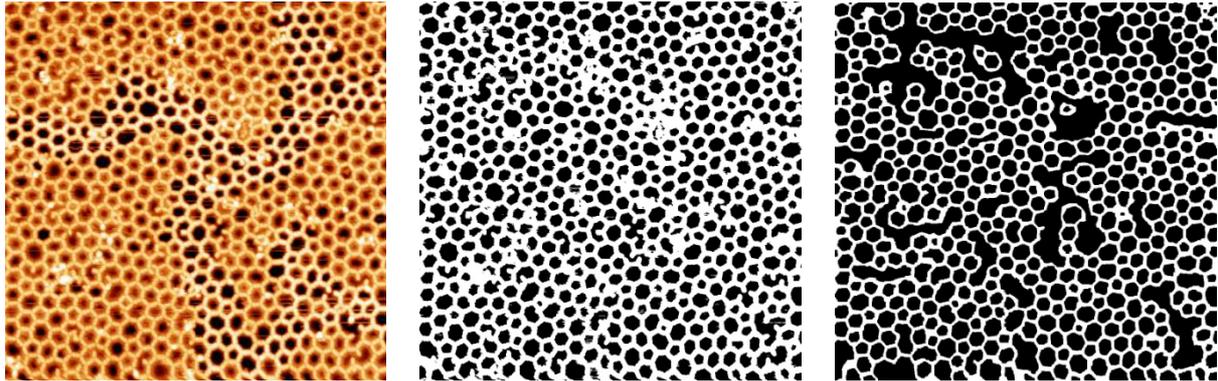


Figure C-1 – Processus du traitement d'image pour la mesure de la taille des pores ; (a) image STM initiale ; (b) image binaire avant traitement ; (c) Image finale

Dans un premier temps l'image est binarisée pour passer de 255 degrés de pixels à une image à 2 niveaux (Figure C-1b). Le procédé consiste à réaliser un seuillage afin que le réseau soit en blanc et les pores en noir. A l'issue de cette étape des défauts sont présents, tels que des lignes blanches liées au balayage de la pointe. Ces défauts sont éliminés par différents processus (remplissage, dilatation érosion).

Enfin pour éviter de comptabiliser les artefacts formés par la présence de défauts, les zones non poreuses sont noircies, elles seront alors comptabiliser comme de très gros trous et ne rentreront pas dans la distribution de la taille de pores (Figure C-1c). De cette façon le taux de couverture des pores peut être estimé, en calculant le ratio de l'aire couverte par les pores sur l'aire totale. La mesure de la taille des pores est ensuite effectuée et une représentation de la distribution est réalisée en comptabilisant plusieurs images et en classant les objets mesurés par classe.

Influence de la fonctionnalisation d'acides boroniques pour la croissance de réseaux 2D sur surface

Les travaux présentés dans ce manuscrit portent sur la croissance de réseaux 2D covalents nanoporeux sur des substrats métalliques monocristallins en conditions ultravide. La réalisation de tels réseaux bidimensionnels nanostructurés met en jeu l'assemblage de briques élémentaires par des réactions de polymérisation sur surface qui sont ensuite caractérisés par microscopie à effet tunnel. La réaction étudiée est la condensation par déshydratation des groupes acides boroniques de l'acide 1,4-benzènediboronique conduisant à la formation d'un réseau aux pores hexagonaux de 15Å. L'étude se focalise spécifiquement sur l'influence de la fonctionnalisation du monomère (l'ajout de substituants ou d'hétéroatomes sur le cycle aromatique) sur les propriétés de la molécule et son impact sur la croissance du réseau. Une seconde famille de molécules fonctionnalisées a été étudiée à partir de l'acide 1-bromo-4-benzèneboronique, qui par la substitution d'un acide boronique par un brome permet de modifier le mécanisme de polymérisation et ainsi de ralentir la cinétique de réaction. Les travaux réalisés portent sur la synthèse des deux familles de molécules, sur la caractérisation de l'évolution de leurs propriétés (polymérisation, dégradation) et sur leur capacité à former des réseaux covalents 2D ordonnés. Il a ainsi été possible de déterminer de manière qualitative les paramètres critiques qui gouvernent l'assemblage des molécules pour optimiser la croissance de réseaux fonctionnalisés.

Mots-clés : réseau, bidimensionnel, covalent, polymérisation, microscopie à effet tunnel, surface, nanoporeux, fonctionnalisation

Influence of boronic acids functionalization for the growth of 2D covalent organic frameworks

The work presented in this thesis relates to the growth of 2D covalent organic frameworks on single crystal metal substrates in UHV conditions. The realization of such nanostructured two-dimensional networks involves the assembly of building blocks by polymerization reactions on surface that are characterised by scanning tunnelling microscopy. The chosen reaction is the condensation by dehydration of boronic acid groups from the 1,4-benzenediboronique acid leading to the formation of a nanoporous network with 15 Å hexagonal pores. The study focuses specifically on the effect of the monomer functionalization (addition of substituents or hetero atoms on the aromatic ring) regarding the molecule properties and its impact on the network growth. A second functionalized molecules family has also been studied from the 1-bromo-4-benzene boronic acid in which a boronic acid is substituted by a bromine group. This allows kinetic control of the polymerization. The work done relates to the synthesis of the two kind of functionalized molecules, the characterization of the evolution of their properties (polymerization, degradation) and their ability to form ordered 2D covalent networks. It was thus possible to determine qualitatively the critical parameters that govern the assembly of molecules to optimize the growth of functionalized networks.

Keywords: two-dimensional network, covalent, polymerization, scanning tunnelling microscopy, surface, nanoporous, functionalization