

Localiser les anions dans des matériaux organiques organisés

Les matériaux supramoléculaires pour l'électronique organique

Le domaine de l'électronique moléculaire organique est l'un des terrains de jeu favoris des chimistes supramoléculaires. En effet, la programmation d'interactions faibles intermoléculaires dans les assemblages spontanés est sans doute la voie la plus explorée, sinon la plus prometteuse, pour la préparation de nanomatériaux possédant des propriétés électroniques originales. Au nombre des interactions faibles on compte communément, dans un ordre approximatif d'énergie décroissante, les empilements aromatiques, les liaisons hydrogène et les interactions de type van der Waals. Pour être efficaces dans le contrôle d'assemblages moléculaires et supramoléculaires, les interactions faibles se doivent d'être directionnelles et multiples. Elles se voient généralement distribuées autour de structures moléculaires relativement rigides et possédant des propriétés électroniques intrinsèquement intéressantes. Ces propriétés proviennent le plus souvent d'orbitales frontières (plus haute occupée, HOMO, et plus basse vacante, LUMO) dont les niveaux d'énergie sont atteignables aux potentiels d'opération des composants électroniques classiques. Les composés comportant des cycles aromatiques (carbonés ou hétérocycliques) étendus constituent une classe très vaste de composés organiques répondant au cahier des charges du contrôle géométrique et de l'accessibilité de la densité électronique. La littérature de l'électronique organique regorge par conséquent de travaux sur l'assemblage contrôlé de composés aromatiques fonctionnalisés. Quelles que soient les propriétés recherchées, la mise en œuvre de matériaux moléculaires pour l'électronique implique une interface avec un support solide. Il est par conséquent primordial, d'une part, de programmer l'interaction molécule-surface dans l'assemblage [1] et, d'autre part, de disposer d'outils permettant de caractériser l'organisation moléculaire à une, deux ou trois dimensions.

Caractériser les assemblages : et une, et deux, et trois dimensions !

Les microscopies en champ proche sont les techniques de choix pour caractériser – avec des résolutions atomiques – les assemblages supramoléculaires déposés sur une surface. La microscopie à force atomique (AFM) repose sur les interactions attractives/répulsives entre une pointe et une surface qui peuvent donner en première approximation une image de la topographie de la surface. Même si de rares exemples permettant d'explorer une croissance d'une seconde couche existent, la caractérisation d'assemblages organisés

dans trois dimensions relève plutôt de méthodes d'analyse volumique. À cette fin, la résonance magnétique nucléaire à l'état solide (ssNMR) s'est imposée comme technique de choix. Elle fonctionne sur les mêmes principes que la résonance magnétique nucléaire en solution, mais sur des échantillons poudreux ou cristallins tournant à l'angle magique [2] de $54,7^\circ$ par rapport à l'axe du champ magnétique statique du spectromètre (figure 1) pour s'affranchir des phénomènes dépendant de l'orientation de la molécule par rapport au champ magnétique \vec{B}_0 du spectromètre. Le développement de techniques de transfert de polarisation entre noyaux de spin $1/2$ – comme le proton ^1H , le phosphore ^{31}P ou le carbone ^{13}C – et de corrélations bidimensionnelles permet, dans le cas de solides cristallins par exemple, d'accéder à une véritable cartographie volumique de solides plus ou moins organisés [3].

Les matériaux auto-assemblés ioniques : localisation des espèces en 3D

Que ce soit en 2D ou en 3D, l'un des plus grands défis en matière d'analyse structurale et d'établissement de relations structure-propriété dans des matériaux auto-assemblés ioniques est la localisation des anions et l'identification de leur rôle dans l'organisation. Sauf dans des cas très particuliers comme, en 2D, par utilisation d'anions volumineux ou, en 3D, par résolution des figures de diffraction des rayons X, il n'était possible ni de localiser avec précision les anions, ni de préciser leur participation éventuelle à l'organisation. En revanche, la combinaison de la ssNMR et de l'AFM a permis de résoudre la difficulté, comme l'ont montré des travaux récents [4]. Les viologènes étudiés (figure 2), dérivés de bipyridiniums, sont intéressants pour le dopage ou la fonctionnalisation des surfaces en raison de leur capacité à exister dans trois états rédox stables ou relativement stables [5]. L'anion hexafluorophosphate PF_6^- a été choisi car il favorise généralement la solubilité des composés ioniques dans des solvants organiques. Néanmoins, les composés ont montré une propension à précipiter rapidement une fois dissous dans des solvants chlorés, obligeant ainsi à les caractériser par RMN en solution très diluée. Cette tendance à précipiter suggérant des interactions intermoléculaires, la ssNMR a été utilisée afin de sonder le caractère éventuellement organisé du solide. L'obtention des spectres de ssNMR finement résolus pour les noyaux ^{13}C et ^{31}P a immédiatement suggéré un haut degré d'organisation volumique. En ssNMR ^{31}P , l'implication des anions PF_6^- dans l'organisation des viologènes peut

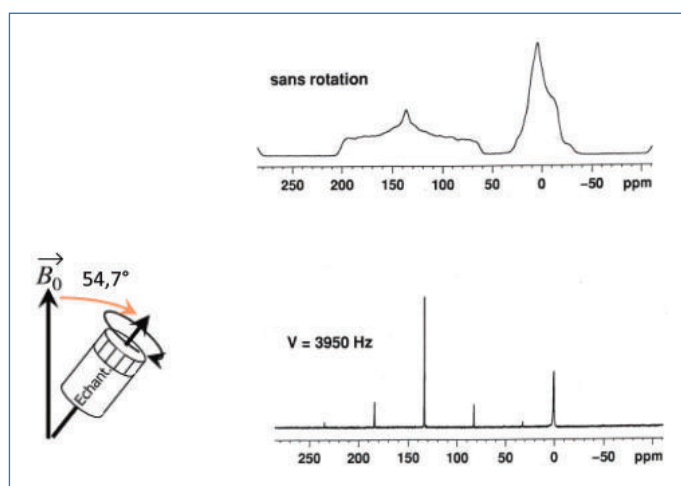


Figure 1 - Apport de la rotation à l'angle magique à la résolution ssNMR.

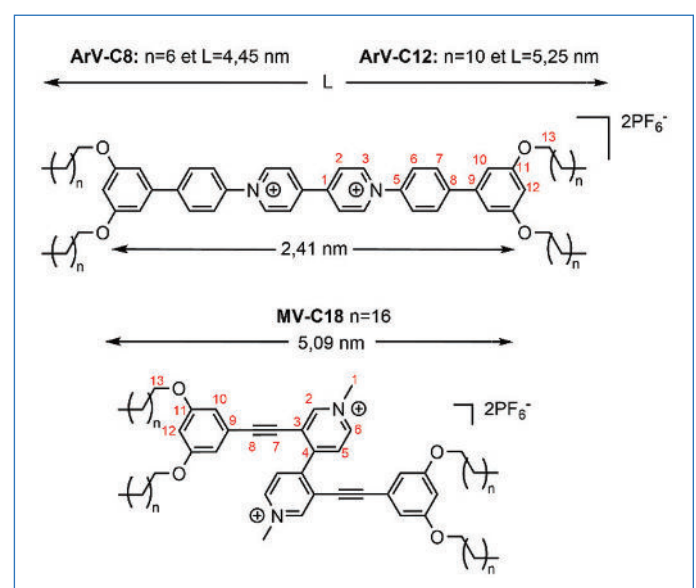


Figure 2 - Viologènes substitués pour l'auto-organisation.

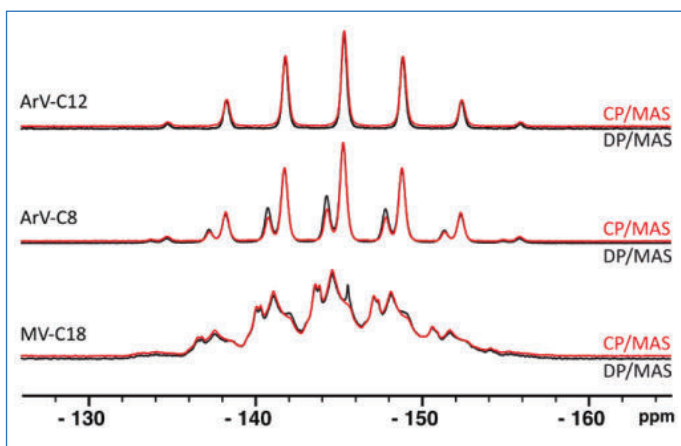


Figure 3 - Spectres ^{31}P en ssNMR des espèces décrites en figure 2.

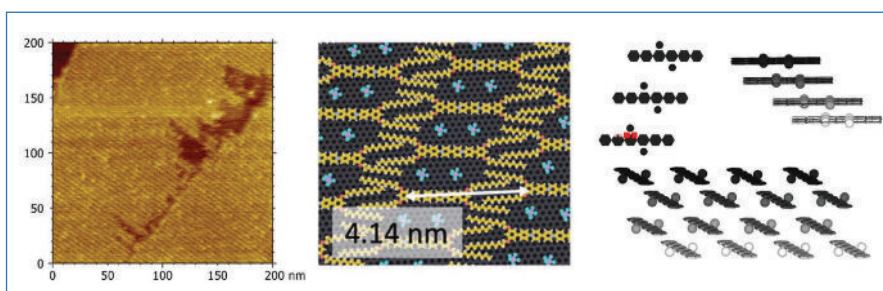


Figure 4 - Image de l'organisation sur la surface des viologènes ArV-C12 (à gauche), modèle proposé d'organisation 2D (au centre) et structure 3D déduite des distances observées en ssNMR (à droite).

notamment être déduite de la superposition des réponses spectrales obtenues pour les ^{31}P par polarisation directe (DP, figure 3) et par polarisation croisée (CP, figure 3). Dans le premier cas le phosphore donnera un signal indépendamment de la présence d'autres noyaux alors que, dans celui de la polarisation croisée, ne sera observé de spectre ^{31}P que s'il se trouve des atomes d'hydrogène à proximité immédiate (moins de 12 Å). Du fait du couplage scalaire (à travers des liaisons covalentes) entre ^{31}P et ^{19}F , les spectres obtenus sont des multiplets où chaque site unique apparaît sous la forme de sept raies centrées sur le déplacement chimique isotrope du ^{31}P . La polarisation directe (tracés en noir) montre un seul type d'anion pour ArV-C12, deux pour ArV-C8 et de multiples espèces pour MV-C18. Dans les trois cas, une similitude de déplacements chimiques suggère des environnements chimiques très similaires pour tous les ^{31}P . Lorsque ceux-ci sont polarisés par transfert de polarisation depuis les noyaux ^1H qui les entourent, les spectres enregistrés (tracés rouge) sont identiques aux spectres obtenus par DP, indiquant que la totalité des ^{31}P participent à l'organisation des espèces portant des ^1H à proximité. Des expériences de polarisation croisée entre les noyaux ^1H et les squelettes carbonés qui les portent permettent d'attribuer intégralement les signaux ^1H et ^{13}C à l'état solide. La superposition de la cartographie des interactions ^1H - ^{13}C avec celle des interactions ^1H - ^{31}P permet de positionner, par exemple pour ARV-C12, les anions PF_6^- à proximité des carbones 2 et 3 (voir figure 2 pour la numérotation) dans une structure lamellaire.

Les matériaux auto-assemblés ioniques : localisation des espèces en 2D

La microscopie AFM permet de préciser la nature de la structure lamellaire suggérée par les observations en ssNMR et, plus particulièrement, permet de localiser les anions en combinant les modèles

d'adsorption et les corrélations obtenues par ssNMR. La surface choisie pour faire les études AFM est le graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) qui est reconnu pour sa planéité, sa cristallinité, sa très grande stabilité chimique ainsi que ses propriétés électroniques. Les viologènes ont été déposés sur des surfaces HOPG et, pour chaque composé, des images topographiques ont pu être obtenues par AFM. Pour ArV-C12, la figure 4 montre l'image du dépôt sur la surface de HOPG, le modèle d'adsorption déduit des distances mesurées sur le réseau 2D et le positionnement compatible des anions PF_6^- avec les corrélations observées en ssNMR.

L'alignement des espèces sur la surface résulte d'interactions directionnelles des chaînes alkyle avec le feuillet de graphite le long d'un des trois axes du HOPG (réseau hexagonal). Les distances mesurées conduisent à proposer un modèle où, dans l'arrangement périodique, la distance entre deux pyridiniums vaut 4,14 nm. Dans cet arrangement optimal, la taille des pores, principalement gouvernée par les interactions intercaténaires (inter-digitation des chaînes grasses), permet aux anions de se localiser à une distance l'un de l'autre qui minimise les répulsions entre espèces de même charge et maximise la proximité entre pyridinium et anion. Dans les empilements de couches, le décalage relatif entre couches réduit également les répulsions électrostatiques et promeut les attractions. Dans ces superpositions, l'espacement entre les couches permet la rotation des cycles aromatiques, à l'exception de ceux situés aux extrémités, immobilisés du fait de l'interdigitation des chaînes. Les cas des composés ArV-C8 et MV-C18 sont plus complexes mais la combinaison des données de la RMN et de l'AFM permet de la même manière de localiser les anions PF_6^- , d'expliquer la présence de deux arrangements similaires dans un ratio trois pour un pour les anions dans ArV-C8, et d'expliquer le plus grand degré de liberté accordé aux anions PF_6^- dans MV-C18 en raison de la localisation de ces derniers dans deux pores séparés.

notamment être déduite de la superposition des réponses spectrales obtenues pour les ^{31}P par polarisation directe (DP, figure 3) et par polarisation croisée (CP, figure 3). Dans le premier cas le phosphore donnera un signal indépendamment de la présence d'autres noyaux alors que, dans celui de la polarisation croisée, ne sera observé de spectre ^{31}P que s'il se trouve des atomes d'hydrogène à proximité immédiate (moins de 12 Å). Du fait du couplage scalaire (à travers des liaisons covalentes) entre ^{31}P et ^{19}F , les spectres obtenus sont des multiplets où chaque site unique apparaît sous la forme de sept raies centrées sur le déplacement chimique isotrope du ^{31}P . La polarisation directe (tracés en noir) montre un seul type d'anion pour ArV-C12, deux pour ArV-C8 et de multiples espèces pour MV-C18. Dans les trois cas, une similitude de déplacements chimiques suggère des environnements chimiques très similaires pour tous les ^{31}P . Lorsque ceux-ci sont polarisés par transfert de polarisation depuis les noyaux ^1H qui les entourent, les spectres enregistrés (tracés rouge) sont identiques aux spectres obtenus par DP, indiquant que la totalité des ^{31}P participent à l'organisation des espèces portant des ^1H à proximité. Des expériences de polarisation croisée entre les noyaux ^1H et les squelettes carbonés qui les portent permettent d'attribuer intégralement les signaux ^1H et ^{13}C à l'état solide. La superposition de la cartographie des interactions ^1H - ^{13}C avec celle des interactions ^1H - ^{31}P permet de positionner, par exemple pour ARV-C12, les anions PF_6^- à proximité des carbones 2 et 3 (voir figure 2 pour la numérotation) dans une structure lamellaire.

Déchiffrer la transition 2D vers 3D : une perspective innovante

Tous les matériaux utilisés en électronique moléculaire sont mis en œuvre à l'interface avec une surface. À l'exception de quelques rares utilisations en monocouches, les matériaux de l'électronique sont utilisés sous forme volumique. Il est donc important de comprendre comment l'organisation des matériaux supramoléculaires s'effectue depuis la surface. L'utilisation de solides organiques ioniques intégrant des noyaux « sonde » accessibles en RMN a permis la combinaison de l'AFM et de la ssNMR pour comprendre le passage de l'organisation 2D à l'organisation volumique. La méthodologie pourrait être généralisée à d'autres solides organiques sans se limiter aux solides ioniques si on considère la possibilité d'intégrer des éléments sonde (^{19}F , ^{31}P , ^{15}N , ^{11}B) directement dans la structure des solides organisés.

[1] M. Koepf, F. Chérioux, J.A. Wytko, J. Weiss, 1D and 3D surface-assisted self-organization, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 256, 2872.

[2] a) I.J. Lowe, Free induction decays of rotating solids, *Phys. Rev. Lett.*, **1959**, 2, 285; b) J.W. Hennel, J. Klinowski, Magic angle spinning: A historical perspective, *New techniques in solid-state NMR*, Springer, **2005**, 246, p 1-14.

[3] S. Ashbrook, D. McKay, Combining solid-state NMR spectroscopy with first-principles calculations - a guide to NMR crystallography, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 7186.

[4] J. Joseph, J. Raya, F. Palmino, J. Jeannotout, M. Berville, J. Weiss, F. Chérioux, J. A. Wytko, Self-assembled viologens on HOPG: Solid-state NMR and AFM unravel the location of the anions, *Nanoscale*, **2024**, 16, 13089.

[5] J.F. Stoddart, Mechanically interlocked molecules (MIMs)-molecular shuttles, switches, and machines, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 11094.

Cette fiche a été préparée par Jean WEISS, directeur de recherche CNRS, Institut de Chimie de Strasbourg, Frédéric CHERIOUX, directeur de recherche CNRS, FEMTO-ST, Frank PALMINO, professeur, Université de Franche Comté, Jésus RAYA, ingénieur de recherche, Institut de Chimie de Strasbourg, et Jennifer WYTKO (jwytko@unistra.fr), chargée de recherche, Institut de Chimie de Strasbourg. Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.