

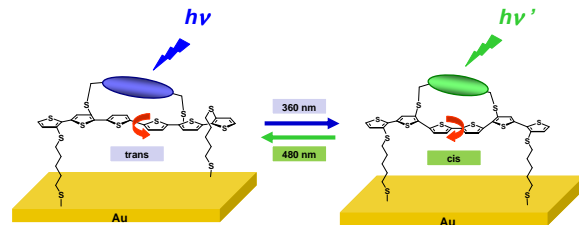
Sandrine Karpe, Khoa Tran, Philippe Blanchard, Maiténa Oçafrain et Jean Roncali

Université d'Angers, UMR CNRS 6200, Laboratoire CIMA, Groupe Systèmes Conjugés Linéaires, 2 Boulevard Lavoisier, 49045 ANGERS Cedex. Personne à contacter – tél : 02.41.73.50.59 – courriel : philippe.blanchard@univ-angers.fr

Stéphane Lenfant, Kacem Smaali, Sylvie Godey et Dominique Vuillaume

Institut d'Electronique, Microélectronique et Nanotechnologie, UMR CNRS 8520, Avenue Poincaré, 59652 VILLENEUVE D'ASCQ. Personne à contacter – tél : 03.20.19.78.66 – courriel : dominique.vuillaume@iemn.univ-lille1.fr

Objectif : Ce projet vise à élaborer des surfaces nano-structurées optiquement stimulables par fixation de monocouches auto-assemblées (SAMs) de systèmes conjugués dotés de propriétés électroniques réversiblement modifiables par stimulation optique. Les systèmes actifs sont constitués d'une chaîne conjuguée oligothiophène susceptible de subir des changements conformationnels et comportant un groupe de commande photoisomérisable, par exemple un groupe azobenzène, dans une boucle latérale fixée en deux points définis de la chaîne conjuguée. Ainsi, la **photoisomérisation trans-cis** du groupe azobenzène peut induire mécaniquement une transition conformationnelle photo-réversible entraînant de larges modifications des propriétés électroniques de la chaîne conjuguée (*J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 2888 ; *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 5297 ; *J. Phys. Chem. A.* 2006, 110, 3488). Dans ce contexte, l'introduction de chaînes alcanethiol sur ces architectures moléculaires devrait permettre leur fixation sur des surfaces d'or par chimisorption des fonctions thiol. Ce projet a pour perspective à long terme la réalisation de systèmes bistables pour le stockage de l'information (mémoires moléculaires).



Immobilisation horizontale d'oligothiophènes : L'un des aspects du projet a consisté à insérer un groupe de commande sur une chaîne d'oligothiophènes disposée horizontalement sur une surface. L'immobilisation sur une surface et l'introduction en boucle d'un groupe azobenzène impliquent une fonctionnalisation séquentielle et sélective du système conjugué. Nous avons développé la synthèse d'un sexithiophène 1 comportant deux types de groupe thiolate pouvant être déprotégés dans des conditions différentes. Cette molécule clé nous a permis d'introduire pas à pas un motif azobenzène en boucle d'un sexithiophène puis deux chaînes alcanethiols pour l'accroche sur une surface d'or. Les analyses par spectroscopie UV-visible et par voltampérométrie cyclique des composés 2 et 3 sous irradiation montrent que l'**isomérisation cis-trans** de l'azobenzène conduit à une perturbation des propriétés électroniques du sexithiophène, comme espéré. Les essais de greffage du dithiol 4 sur l'or ont permis de confirmer la formation de monocouches, disposées horizontalement sur la surface par double accroche des fonctions thiol sur l'or. L'étude du comportement de ces monocouches sous irradiation est en cours.

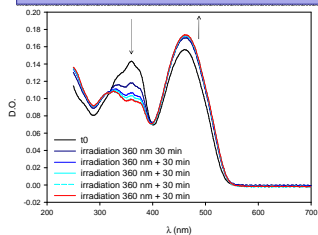
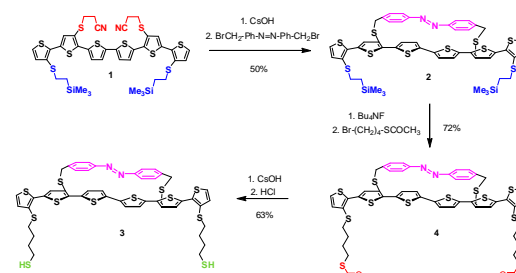


Figure 1. Evolution du spectre UV-visible du composé 2 sous irradiation à 360 nm dans CH_2Cl_2 (4×10^{-4} M).

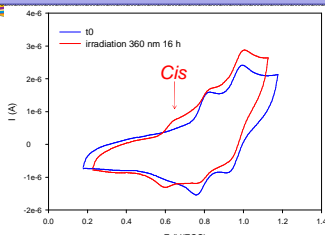


Figure 2. Evolution du CV du composé 3 (5.10^{-4} M) sous irradiation à 360 nm (0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$; CH_3CN 1:1, 0.1 V s^{-1} , électrode de travail en platine).

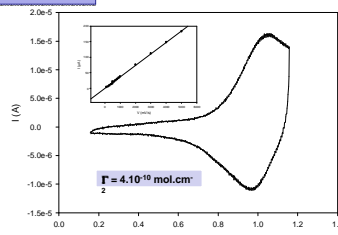


Figure 3. CV de la monocouche de 4 sur or dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6 / \text{CH}_3\text{CN}$ à 0.3 V s^{-1} . Variation de l'intensité du pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage (Insert). Structure attendue pour la monocouche.

- angle de contact : $\theta_{120} = 85 \pm 4^\circ$
- ellipsométrie : $20 \pm 2 \text{ \AA}$ (théorique : 18 \AA)
- XPS : S-C/S-Au = 7.5 ± 2 (théorique : 5)

Immobilisation verticale d'oligothiophènes : Une autre approche du projet nous a amenés à développer un composé modèle 5 en vue de privilégier une disposition verticale du système conjugué sur la surface d'or. Le motif azobenzène est greffé à l'extrémité d'un groupement bithiophène possédant une terminaison alcanethiol. En solution, l'isomérisation trans-cis de l'azobenzène a été confirmée par spectroscopie UV-visible. Après immobilisation, l'isomérisation trans-cis de l'azobenzène a conduit à d'importantes modifications des propriétés de conduction des monocouches formées par greffage covalent du composé 5 sur l'or. Les surfaces ainsi modifiées ont permis d'élaborer un interrupteur moléculaire à commande optique. En effet, l'irradiation des surfaces ainsi modifiées entraîne le passage de la forme trans de l'azobenzène (état résistif) à la forme cis (état conducteur).

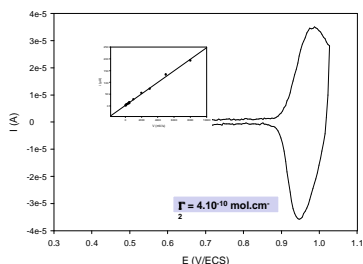
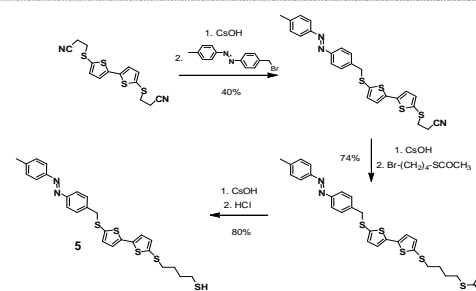


Figure 4. CV de la monocouche de 5 sur or dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6 / \text{CH}_3\text{CN}$ à 1 V s^{-1} . Variation de l'intensité du pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage (Insert).

- angle de contact : $\theta_{120} = 90 \pm 5^\circ$
- ellipsométrie : $29 \pm 3 \text{ \AA}$ (théorique : 29 \AA)
- XPS : S-C/S-Au = 6.4 ± 2 (théorique : 4)

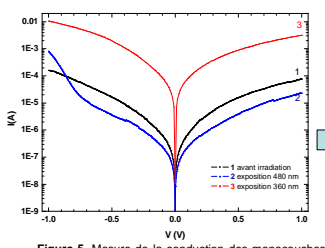
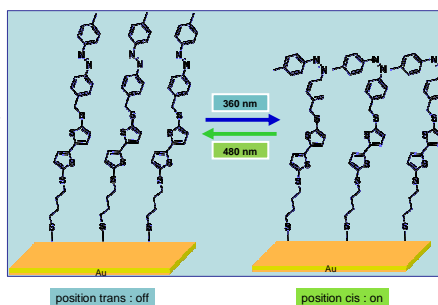


Figure 5. Mesure de la conduction des monocouches sous irradiation à travers un eutectique Gall.

$$I_{on}(\text{cis}) / I_{off}(\text{trans}) \approx 140 \text{ \AA } 1 \text{ V}$$



Interrupteur moléculaire à commande optique

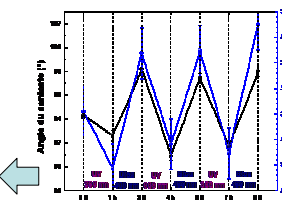


Figure 6. Evolution de l'angle de contact et de l'épaisseur des monocouches sous irradiation

Disposition verticale du système conjugué au sein des monocouches