

Université de Montréal

Les relations
organisation – ordre-désordre – transition de phase
dans les systèmes auto-assemblés des alcanethiolates

par

Raluca Voicu

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en chimie

Août, 2000

© Raluca Voicu, 2000



QD
3
U54
2000
v. 027

UNIVERSITY OF MICHIGAN

Les relations

organisation - ordre-désordre - transition de phase

dans les systèmes auto-assemblés des microtubules

De

Rafael V. Jean

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

This document is the result of a research project

in the field of chemistry in Canada

supported by the (NSERC)

in 1998



1998

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :

**Les relations
organisation – ordre-désordre – transition de phase
dans les systèmes auto-assemblés des alcanethiolates**

présentée par :

Raluca Voicu

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Prof. Michel Lafeur	président-rapporteur
Prof. Thomas H. Ellis	directeur de recherche
Prof. Gilles Durocher	membre du jury
Prof. Géraldine Bazuin	examinatrice externe
Prof. Robert W. Cochrane	représentant du doyen

Thèse acceptée le :

Sommaire

Les systèmes auto-assemblés d'alkanethiolate métallique suscitent beaucoup d'intérêt dans les milieux scientifiques, à la fois pour les applications pratiques que pour leur utilisation comme système modèle en chimie physique. En effet, le degré d'ordre et la stabilité thermique sont très importants sur le plan fondamental et aussi pour les applications de ces systèmes. Les relations existantes entre l'organisation de ces systèmes et leurs propriétés sont déterminées par l'équilibre entre les différentes interactions intervenant lors de la formation de ces systèmes.

L'originalité de l'approche utilisée dans cette thèse consiste en l'exploitation de deux systèmes appartenant à deux mondes chimiques différents : bi- et tridimensionnel. L'étude de ces derniers amène à l'utilisation d'une large gamme de techniques de caractérisation, dont les informations se complètent réciproquement.

Les monocouches auto-assemblées de ferrocénylalkanethiolates et *n*-alkanethiolates sur des surfaces d'or représentent le premier système étudié. Les expériences portant sur l'influence du prétraitement du substrat utilisé, de la concentration totale et de la composition de la solution d'assemblage ont conduit à des résultats intéressants en voltampérométrie cyclique. Ceux-ci ont clairement démontré l'importance des sites de type défaut dans la stabilité des monocouches mixtes, résultat utile pour la fabrication des surfaces modifiées par des

monocouches mixtes stables. Les surfaces en or présentant plus des sites défaut ont conduit à des monocouches mixtes d'une meilleure qualité. Il s'agit d'un recouvrement supérieur en ferrocène à la surface, de l'obtention d'un film plus compact et d'une meilleure stabilité à la désorption en éthanol. En effet, il apparaît que l'attachement des ferrocénylalkanethiolates est plus fort aux sites défaut, par rapport aux sites de type terrasse. De cette manière, le système arrive à contrebalancer les interactions entre les ferrocénylalkanethiolates et le solvant, qui sont favorisées dans un milieu polaire.

Le deuxième système exploité est représenté par les composés d'alkanethiolate d'argent. Du point de vue conformationnel, il est le système auto-assemblé le plus ordonné étudié jusqu'à présent. Le point clé dans la structure des composés d'alkanethiolate d'argent est la chaîne polymère Ag-S sur laquelle se retrouvent les chaînes alkyles pointant vers l'extérieur dans les deux directions. Nous visualisons cette unité polymère comme un ruban. L'empilement de ces rubans conduit à la structure lamellaire finale. Il y a deux contributions importantes dans ce système : l'interaction forte Ag-S et les interactions van der Waals inter-chaînes.

La structure lamellaire du composé place les chaînes alkyles dans une conformation complètement trans, rigide à la température ambiante, comme démontré par la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie RMN du carbone-13 et du deutérium.

Les propriétés thermiques du système sont étudiées afin de mieux comprendre les interactions gouvernant sa structure. Des expériences à température variable en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire sur les complexes d'alcanethiolate d'argent marqués avec l'isotope deutérium et enrichis en carbone-13, et des mesures par spectroscopie infrarouge et Raman, ainsi que par calorimétrie différentielle à balayage, nous donnent des détails sur la dynamique du système et les changements structuraux impliqués dans un cycle de chauffe-refroidissement. Les composés présentent une transition de phase à haute température ($T_m \sim 130$ °C), qui manifeste une très faible dépendance de la longueur de la chaîne alkyle. La structure des chaînes alkyles reste très ordonnée jusqu'à quelques degrés avant la transition de phase, qui est caractérisée par une augmentation brusque dans la population des conformères gauches. La mobilité des chaînes alkyles est complexe à la transition de phase. En effet, le premier atome de carbone manifeste un mouvement restreint, mais le degré de mobilité augmente rapidement pour les autres positions dans la chaîne alkyle. En s'éloignant de premiers atomes de carbone, le mouvement est presque isotrope. Cette mobilité, couplée avec la réversibilité de la transition de phase, suggère que les rubans restent intacts.

La combinaison entre les liaisons covalentes (qui conduisent à la formation des rubans) et les interactions van der Waals étendues entre les chaînes alkyles expliquent le degré élevé d'ordre structural et la grande stabilité thermique du système. L'optimisation de toutes ces forces fait en sorte que ces composés sont

les systèmes d'alcane-thiolate les plus ordonnés et les plus stables du point de vue thermique étudiés jusqu'à présent.

Table des matières

Sommaire	iii
Table des matières	vii
Liste des tableaux	xii
Liste des figures	xiii
Liste des abréviations	xxi
Remerciements	xxv
<i>Chapitre 1</i>	1
<i>Introduction</i>	1
1.1 Les monocouches électroactives	7
1.2 Les composés d'alcanethiolate d'argent	8
1.2.1 La structure d'alcanethiolate d'argent à la température ambiante	13
1.3 Structure de la thèse	14
1.4 Références	16
<i>Chapitre 2</i>	19
<i>Techniques expérimentales</i>	19
2.1 Système 2D	19
2.1.1 La voltampérométrie cyclique (CV pour <i>cyclic voltammetry</i>)	19

2.1.2 Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS pour <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)	21
2.2 Système 3D	22
2.2.1 Préparation des composés d'alcanethiolate d'argent	22
2.2.2 Analyse enthalpique différentielle (DSC pour <i>differential scanning calorimetry</i>)	24
2.2.3 Spectroscopie vibrationnelle	25
2.2.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR pour <i>Fourier Transform Infrared</i>)	26
2.2.3.2 Spectroscopie Raman	29
2.2.4 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ou RMN (NMR pour <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)	30
2.2.4.1 ^2H NMR	31
2.2.4.2 ^{13}C CPMAS NMR	33
2.3 Références	37
Chapitre 3	39
<i>Adsorption and Desorption of Electroactive Self-Assembled Thiolate Monolayers on Gold*</i>	41
3.1 Abstract	41
3.2 Introduction	43
3.3 Experimental	45
3.4 Results	48

3.5 Discussion	64
3.6 Conclusion	68
3.7 Acknowledgment	69
3.8 References	70
Chapitre 4	73
<i>L'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur la structure des composés d'alcanethiolate d'argent à la température ambiante</i>	73
4.1 Introduction	73
4.2 Partie expérimentale	74
4.3 Résultats et Discussion	77
4.4 Conclusion	103
4.5 Remerciements	104
4.6 Références	106
Chapitre 5	109
<i>Thermal Behavior of a Self-Assembled Silver n-Dodecanethiolate Layered Material Monitored by DSC, FTIR, and ¹³C NMR Spectroscopy[†]</i>	111
5.1 Abstract	111
5.2 Introduction	113
5.3 Experimental Section	116
5.4 Results	118

5.5 Discussion	132
5.6 Conclusion	136
5.7 Acknowledgments	137
5.8 References	138
Chapitre 6	140
<i>Structure and Dynamics of Selectively Deuterated Self-Assembled Silver <i>n</i>-Octadecanethiolate Layered Materials</i> ^{♦□}	142
6.1 Abstract	142
6.2 Introduction	144
6.3 Experimental Section	147
6.4 Results	149
6.5 Discussion	156
6.6 Conclusions	161
6.7 Acknowledgments	162
6.8 References	163
Chapitre 7	166
<i>Le comportement des composés à chaîne alkyle courte par rapport à la transition de phase</i>	166
7.1 Introduction	166
7.2 Partie expérimentale	167

7.3 Résultats et Discussion	168
7.4 Conclusion	181
7.5 Références	183
<i>Chapitre 8</i>	184
<i>Conclusions</i>	184
<i>Perspectives</i>	187
Référence	191

Liste des tableaux

<i>Table 3.1.</i> Ferrocene surface coverages for monolayers obtained from two different coating solutions, each one of two concentrations and for two types of substrate (48 h immersion time). _____	52
<i>Table 5.1.</i> A comparison of the DSC-derived thermal properties of layered silver alkanethiolates, n-alkanes and lamellar sodium alkylphosphonates. _____	119
<i>Table 5.2.</i> Chemical shifts of HSC ₁₂ and AgSC ₁₂ at 25 °C. _____	120
<i>Tableau 8.1.</i> Résultats d'analyse élémentaire _____	188

Liste des figures

Figure 1.1 _____	5
Illustration de la maille élémentaire de type $c(4 \times 2)$ pour une monocouche auto-assemblée d'octadecanethiolate. Les plans C-C-C sont représentés par des flèches qui indiquent la direction du lien C-C terminal, pointant vers les groupements méthyles. Tirée de la Réf. 15. _____	5
Figure 1.2 _____	9
Représentation schématique d'une monocouche marquée électrochimiquement. Il s'agit d'une monocouche mixte de <i>n</i> -alcanethiolate et ferrocénylcarbonyloxyalcanethiolate sur un substrat en or. Tirée de la Réf. 22. _____	9
Figure 1.3 _____	12
Formation des composés d'alcanethiolate d'argent mettant en évidence ce que l'on considère être les deux étapes du processus : (a) création des rubans = des zigzags de Ag-S avec les chaînes alkyles orientées vers l'extérieur dans les deux sens et (b) auto-assemblage des rubans pour aboutir à la structure lamellaire finale. Les rubans en bleu signifient qu'ils se trouvent en avant de ceux en noir. _____	12
Figure 1.4 _____	15
Triangle d'informations des systèmes auto-assemblés de métal alcanethiolate. _	15
Figure 2.1 _____	23
Illustration de la synthèse des composés d'alcanethiolate d'argent. La solution en toluène d'alcanethiol (RSH) est ajoutée sous agitation continue à la solution	

aqueuse de nitrate d'argent (AgNO_3). À l'interface de ces deux solutions immiscibles il y a apparition de la suspension d'alcanethiolate d'argent (AgSR).

Le mélange réagit pendant 3 heures. _____ 23

Figure 3.1 _____ 49

Composition effect on the cyclic voltammograms of monolayers on a «hot-etched» surface. The scan rate is 10 V/s. _____ 49

Figure 3.2 _____ 50

Surface coverage of $\text{FcCOOC}_{11}\text{-SH}$ as a function of its mole fraction in coating solutions. _____ 50

Figure 3.3 _____ 54

High-resolution XPS spectra for the (a) Fe 2p and (b) C 1s region for the monolayer obtained from (1) 0.5/0.5 : $\text{FcCOOC}_{11}\text{-SH}/\text{C}_{10}\text{-SH}$, 1mM solution and (2) 1.0/0.0 : $\text{FcCOOC}_{11}\text{-SH}/\text{C}_{10}\text{-SH}$, 1mM solution. _____ 54

Figure 3.4 _____ 56

Total thiol concentration effect on the voltammograms of a «hot-etched» surface immersed in (a) $1\mu\text{M}$ (1.0/0.0) (1) and 1mM (1.0/0.0) (2) solutions and (b) $1\mu\text{M}$ (0.5/0.5) (1) and 1mM (0.5/0.5) (2). The scan rate is 10 V/s. _____ 56

Figure 3.5 _____ 59

Cyclic voltammograms for a «cold-etched» surface (dotted line) and a «hot-etched» surface (solid line) immersed in a 1mM (1.0/0.0 : $\text{FcCOOC}_{11}\text{-SH}/\text{C}_{10}\text{-SH}$) solution. The scan rate is (a) 10 V/s and (b) 500 mV/s. _____ 59

Figure 3.6 _____ 60

Pretreatment effect on the cyclic voltammograms of monolayers obtained from (a) 1mM (0.5/0.5 : FcCOOC₁₁-SH/C₁₀-SH) solution and (b) 1 μ M (1.0/0.0 : FcCOOC₁₁-SH/C₁₀-SH) solution. The dotted line is the «cold-etched» surface and the solid line is the «hot-etched» surface. The scan rate is 10 V/s. _____ 60

Figure 3.7 _____ 63

Surface coverage of FcCOOC₁₁-SH as a function of immersion time in ethanol for monolayers (48 hours adsorption time) formed from 1 μ M (1.0/0.0) solution on «cold-etched» surface (○) and on «hot-etched» surface (●) and from 1 μ M (0.5/0.5) solution on «cold-etched» surface (□) and on «hot-etched» surface (■) (the solid lines are exponential fits of the data). _____ 63

Figure 4.1 _____ 75

Représentation schématique des blocs constituant les composés d'alkanethiolate d'argent. Un bloc représente une unité polymère (AgSR)_n. _____ 75

Figure 4.2 _____ 78

Spectre UV-Vis de AgSC₁₂ en mode réflectivité diffuse. _____ 78

Figure 4.3 _____ 79

Représentation du calcul de l'angle AgSAg. _____ 79

Figure 4.4 _____ 81

Le domaine de l'élongation C-H dans les spectres infrarouges (mode transmission) des composés AgSC_n, pour n = 4, 7, 8, 12, 16, 18. _____ 81

Figure 4.5 _____ 85

L'intensité normalisée (par rapport au pic ν_b) des pics d'élongation de CH₂ en fonction du nombre de groupements CH₂. _____ 85

Figure 4.6 _____	87
Les spectres infrarouges (mode photoacoustique) dans le domaine 600 – 1600 cm ⁻¹ pour différents composés d’alcanethiolate d’argent. _____	87
Figure 4.7 _____	89
Spectres infrarouges (mode transmission) de AgSC ₁₂ à –158 °C et à la température ambiante. _____	89
Figure 4.8 _____	91
Spectres infrarouges (mode transmission) de AgSC ₁₂ à –158 °C et à la température ambiante dans le domaine spectral de 740 à 705 cm ⁻¹ . _____	91
Figure 4.9 _____	93
La position des membres de la progression <i>rocking-twisting</i> (P _k) de CH ₂ versus la différence de phase. _____	93
Figure 4.10 _____	94
Les spectres Raman (870 – 3000 cm ⁻¹) des différents composés d’alcanethiolate d’argent. _____	94
Figure 4.11 _____	95
Les spectres Raman (620 – 740 cm ⁻¹) des différents composés d’alcanethiolate d’argent. _____	95
Figure 4.12 _____	99
Les spectres de ¹³ C CPMAS-NMR pour la série des composés AgSC _n , où n = 4, 7, 8, 12, 16, 18. _____	99
Figure 4.13 _____	100

Les spectres de ^{13}C CPMAS-NMR de $\text{AgS}^*\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ (ligne continue) et $\text{AgSCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ (en pointillé) à la température ambiante. _____ 100

Figure 4.14 _____ 105

Thermogramme obtenu pour AgSC_{12} dans un cycle de chauffe-refroidissement à une vitesse de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. _____ 105

Figure 5.1 _____ 115

Top view of one plane of the silver-alkanethiolate multi-bilayered structure, showing the stacking of the ribbons. The alkyl chains extending to the bottom are not shown (not a perspective view). The grey circles are the Ag atoms, the shaded circles are the S atoms and the tilted alkyl chains are represented by solid lines. 115

Figure 5.2 _____ 121

Variable-temperature ^{13}C CPMAS-NMR (75.47 MHz) spectra of silver dodecanethiolate. A contact time of 5 ms, a delay time of 4 s and ~ 300 scans were used to acquire each spectrum. _____ 121

Figure 5.3 _____ 123

Variation of the chemical shift (relative to the value at $25\text{ }^\circ\text{C}$) of each alkyl carbon in AgSC_{12} as a function of the temperature, up to $125\text{ }^\circ\text{C}$. ($\Delta\delta = \delta_T - \delta_{25\text{ }^\circ\text{C}}$) ____ 123

Figure 5.4 _____ 125

The ^{13}C CPMAS-NMR (75.34 MHz) spectra of AgSC_{12} $\text{C}1\text{-}^{13}\text{C}$ enriched (solid line) and un-enriched (dotted line) at the room temperature. A contact time of 3 ms, a delay time of 5 s and 16 scans were used to acquire each spectrum. ____ 125

Figure 5.5 _____ 127

Variable-temperature ^{13}C CPMAS-NMR (75.34 MHz) spectra of $\text{C1-}^{13}\text{C}$ AgSC_{12} . A contact time of 3 ms, a delay time of 5 s and 16 scans were used to acquire each spectrum. _____	127
Figure 5.6 _____	128
Variable-temperature ^{13}C NMR (75.47 MHz) spectra of AgSC_{12} acquired using a liquid spectrometer. _____	128
Figure 5.7 _____	130
Peak position of the asymmetric CH_2 stretching mode as a function of the temperature. _____	130
Figure 5.8 _____	131
Variable-temperature IR spectra of AgSC_{12} in the (a) high-wavenumber and (b) low-wavenumber region. _____	131
Figure 6.1 _____	145
Schematic representation of the silver alkanethiolate structure. _____	145
Figure 6.2 _____	151
^2H NMR (46.045MHz) spectra of $\text{AgSCH}_2(\text{CD}_2)_{16}\text{CD}_3$ acquired at different temperatures. _____	151
Figure 6.3 _____	152
^2H NMR (46.045MHz) spectra of $\text{AgSCD}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ acquired at different temperatures. _____	152
Figure 6.4 _____	154
Transmission IR spectra of $\text{AgSCD}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ (solid line) and $\text{AgSCH}_2(\text{CD}_2)_{16}\text{CD}_3$ (dotted line) at 25 °C. _____	154

Figure 6.5	155
Peak position of $\nu_{\text{sym}}\text{CD}_2$ as a function of temperature for a) $\text{AgSCH}_2(\text{CD}_2)_{16}\text{CD}_3$ and b) $\text{AgSCD}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$. The uncertainties in the given peak position values are a) 0.3 cm^{-1} and b) 0.1 cm^{-1} . The dotted lines are used as a guide for the eyes.	
Figure 7.1	169
Spectres infrarouges de AgSC_8 à température variable dans la région des nombres d'onde élevés.	
Figure 7.2	171
La variation thermique de la position du pic d'élongation asymétrique de CH_2 pour AgSC_8 .	
Figure 7.3	173
Spectres infrarouges de AgSC_8 avant et après la transition de phase dans la région $1500 - 700 \text{ cm}^{-1}$.	
Figure 7.4	175
Les spectres Raman à température variable pour AgSC_8 dans le domaine $800 - 500 \text{ cm}^{-1}$.	
Figure 7.5	176
Les spectres Raman à température variable pour AgSC_{12} dans le domaine $800 - 500 \text{ cm}^{-1}$.	
Figure 7.6	179
La reprise des mesures Raman à température variable pour AgSC_{12} dans le domaine $800 - 500 \text{ cm}^{-1}$.	

Figure 7.7 _____ 182

Les spectres de ^{13}C CPMAS-NMR à température variable pour $\text{C1-}^{13}\text{C AgSC}_8$. 182

Figure 8.1 _____ 189

Les spectres infrarouges (mode photoacoustique) pour les deux rapports stoechiométriques initiaux ($n = 1.1$ et 1.42 , où $n = \text{HOOC}(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}/\text{AgNO}_3$). 189

Liste des abréviations

1. Sigles

A	l'aire de l'électrode
β	in-plane methyl rocking mode (le mode de rotation plane du méthyle)
BE	Binding Energy (énergie de liaison)
^{13}C CPMAS NMR	Carbon-13 Cross Polarization Magic Angle Spinning NMR (RMN du carbone-13 par polarisation croisée et rotation à l'angle magique)
CV	Cyclic Voltammetry (voltampérométrie cyclique)
$\bar{\nu}, \bar{\nu}^+$	symmetric, asymmetric methylene stretching (élongation symétrique, asymétrique du méthylène)
δ	chemical shift (déplacement chimique), ou methylene scissoring mode (le mode cisaillement du méthylène)
2 (3) D	bi(tri)dimensionnel
DSC	Differential Scanning Calorimetry (analyse enthalpique différentielle)
ΔE_p	différence entre les potentiels d'oxydation et de réduction dans un voltampérogramme cyclique
$\Delta\nu_Q$	quadrupolar splitting (éclatement quadrupolaire)
$E^{0'}$	apparent formal potentiel (potentiel formel apparent)
e	charge élémentaire

F	la constante de Faraday
FID	Free Induction Decay (décroissance libre d'induction)
FTIR (IR)	Fourier Transform Infrared (infrarouge à transformée de Fourier)
fwhm	full width at half maximum (largeur à mi-hauteur)
Γ	surface coverage (recouvrement de la surface)
H_0	champ magnétique externe
h	la constante du Planck
$^2\text{H NMR}$	Deuterium NMR (RMN du deutérium)
K	equilibrium constant (la constante d'équilibre)
n	nombre des électrons impliqués dans la réduction en voltampérométrie cyclique
NMR	nuclear magnetic resonance (voir RMN)
$\nu_{\text{sym(asy)}}\text{CD}_2$	vibration d'élongation symétrique (asymétrique) du CD_2 (méthylène deutéré)
P_k	les termes de la progression de rotation plane-torsion (<i>rocking-twisting</i>)
q	moment quadropolaire du carbone
Q	charge associée à la réduction en voltampérométrie cyclique, ou moment quadropolaire du ^2H en $^2\text{H NMR}$
$\theta_{\text{C-}^2\text{H}}$	l'angle entre la liaison C- ^2H et l'axe principal de symétrie de la molécule

$r_{(a,b)}^-$	élongation asymétrique de $-CH_3$ (méthyle)
RMN	résonance magnétique nucléaire
SAMs	Self-Assembled Monolayers (monocouches auto-assemblées)
S_{C-2H}	paramètre d'ordre orientationnel
T_1	temps de relaxation longitudinale
TLC	Thin Layer Chromatography (chromatographie en couche mince)
U	umbrella mode for $-CH_3$ (déformation symétrique du $-CH_3$)
UHMWPE	ultrahigh molecular weight polyethylene (polyéthylène à poids moléculaire très élevé)
UV-Vis	ultraviolet-visible spectroscopy (spectroscopie en ultraviolet et visible)
W_i	les termes de la progression de balancement (<i>wagging</i>)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (spectroscopie photoélectronique par rayons X)

2. Symboles

Ag/AgCl	électrode de référence argent/chlorure d'argent
AgCl	chlorure d'argent
AgNO ₃	nitrate d'argent
AgSR	} alcanethiolate d'argent
AgSC _n	
AgSCH ₂ (CH ₂) _{n-2} CH ₃	

$\text{AgS}^+\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_3$	alcanethiolate d'argent enrichi en carbone-13 au
$(\text{C1-}^{13}\text{C AgSC}_n)$	premier atome de carbone
Au4f	l'orbitale 4f de l'atome d'or
$\text{C}_{10}\text{-SH}$	décane-thiol
C1s	l'orbitale 1s de l'atome de carbone
C-H	liaison carbone-hydrogène
CH_2	groupement méthylène
$-\text{CH}_3$	groupement méthyle
$-\text{Fc}$	groupement ferrocène
$\text{FcCOOC}_{11(\text{sol}),(\text{ads})}$	ferrocène-carboxyundécane-thiolate en solution, adsorbé, respectivement
$\text{FcCOOC}_{11}\text{-SH}$	ferrocène-carboxyundécane-thiol
Fe2p	l'orbitale 2p du fer
HCl	acide chlorhydrique
HNO_3	acide nitrique
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$	acide 1-thiohexadécane-19-ol
HSC_{12}	dodécane-thiol
R	groupement alkyle
RS^-	thiolate
RSH	alcanethiol
S2p	l'orbitale 2p de l'atome de soufre
$-\text{SH}$	groupement thiol

Remerciements

J'adresse de sincères remerciements à mon directeur de recherche, le professeur Thomas Ellis, pour m'avoir ouvert la porte de la recherche sur le plan doctoral. Les discussions scientifiques très enrichissantes, son appui constant lors de la réalisation de ces travaux, sa patience et son très bon moral, qui est indépendant de tout facteur perturbateur, sont des éléments gagnants pour la direction d'une thèse de doctorat. Merci!

Lors de la réalisation des expériences, j'ai eu l'occasion de travailler dans des laboratoires de chimie analytique et chimie physique-organique, bénéficiant de collaborations développées avec les groupes des professeurs Dónal Leech, Antonella Badia et Bruce Lennox. Ces expériences furent très valorisantes et je les remercie chaleureusement pour m'avoir permis de découvrir le travail de recherche interdisciplinaire, ainsi que pour l'accueil et l'accès aux équipements de leurs laboratoires.

Merci aussi à tous ceux que j'ai côtoyé de près ou de loin pendant cette période, soit au laboratoire de RMN, d'enseignement, aux ateliers d'électronique et mécanique, ou au secrétariat. C'était un réel plaisir de collaborer avec eux.

Une ambiance quotidienne agréable et chaleureuse au laboratoire est importante pour acquérir un succès total. Alors, merci à tous les membres de notre groupe pour les bons moments passés ensemble.

Les appuis financiers de l'Université de Montréal, du Groupe de Recherche en Physique et Technologie des Couches Minces et du Département de chimie sont grandement appréciés.

Et finalement, mais pas dernièrement, merci à toute ma famille et à tous mes amis pour m'avoir encouragé tout au long du doctorat.

Chapitre 1

Introduction

La force motrice de cette thèse est l'étude structurale des systèmes auto-assemblés des alcanethiolates. Afin de bien comprendre les relations organisation/ordre-désordre/comportement à la transition de phase dans les systèmes des alcanethiolates, il faut bien connaître la structure de ces systèmes auto-assemblés. La structure est le facteur clé, qui dirige le comportement des systèmes d'alcanethiolates. La structure de ces systèmes est le résultat de différentes interactions. C'est la manière dont ces interactions participent à la balance finale qui déterminera les propriétés des systèmes.

Dans la nature, qui restera toujours une source d'inspiration, le processus d'auto-assemblage est omniprésent. Les cellules qui s'organisent pour donner naissance à des organismes complexes représentent un des meilleurs exemples où l'auto-assemblage génère la vie.¹ Un de ces systèmes très importants dans la vie est la membrane cellulaire, dont la composante essentielle est la bicouche lipidique. Ces bicouches sont des systèmes auto-assemblés de lipides. La structure des bicouches est le résultat d'un équilibre entre les interactions des deux composantes. D'une part, on retrouve les interactions polaires des têtes lipidiques (partie hydrophile) et leurs interactions électrostatiques, stériques et des liaisons hydrogène au niveau de l'interface avec l'eau et d'autre part, les interactions de van der Waals entre les chaînes alkyles adjacentes (partie hydrophobe).

La présence des chaînes alkyles et l'optimisation des différentes interactions sont en effet des points communs entre les membranes et les systèmes auto-assemblés d'alcanethiolates.

Parmi les systèmes auto-assemblés, les monocouches auto-assemblées sont d'importants systèmes à deux dimensions (système 2D). Elles offrent des possibilités pour améliorer la compréhension sur le plan fondamental des phénomènes comme l'auto-organisation, la relation structure-propriétés et phénomènes d'interface. Ces films jouent le rôle de système modèle pour l'étude de la chimie physique de surface (chimie physique bidimensionnelle).

Les monocouches auto-assemblées peuvent être obtenues à partir des différents types de molécules et de substrats. À titre d'exemple, on peut mentionner les monocouches de silanes, d'acides gras et d'alcanethiols (RSH).² Les alcanethiolates (RS⁻) adsorbés sur des surfaces d'or se sont avérés les meilleurs candidats, étant donné le nombre impressionnant d'articles scientifiques publiés à leur sujet. Depuis le début de la recherche dans ce domaine,³ le nombre de publications est très important.⁴ Le principe d'obtention de ces films est très simple : la chaîne alkyle s'adsorbe sur le substrat d'or grâce au groupement thiol (-SH), dont l'atome de soufre présente une grande affinité pour l'or. À partir d'une solution des alcanethiols, les molécules s'adsorbent facilement sur la surface du substrat en or, en formant de cette manière une monocouche dense d'alcanethiolates où le groupement terminal, donc en position ω , (-CH₃ pour un *n*-alcanethiol) pointe vers l'extérieur. L'adsorption des alcanethiols sous forme des

alcanethiolates a été démontrée par XPS,⁵⁻⁸ spectroscopie FTIR,⁹ électrochimie¹⁰ et spectroscopie Raman¹¹⁻¹³.

Il a été prouvé que la distance entre les atomes de soufre adsorbés sur la surface est voisine du diamètre de la section transversale du reste de la molécule, de sorte que les alcanethiols se regroupent en monocouches compactes (denses).¹ Un facteur important pour l'obtention des monocouches compactes est le substrat, surtout l'orientation cristallographique de la surface métallique, qui est déterminante pour les distances finales. Il est connu que la surface Ag(111), comme d'ailleurs Au(111), présente les bonnes distances pour l'auto-assemblage optimal des thiols.¹

La structure ordonnée de ces films est, en effet, le résultat de l'optimisation des interactions fortes Au/Ag \leftrightarrow S, qui sont de nature covalente et ionique et les interactions de van der Waals entre les chaînes alkyles. Ces films compacts sont bien ordonnés pour des monocouches formées à partir des thiols ayant 12 atomes de carbone ou plus, comme démontré spécialement par la spectroscopie FTIR.^{2,9} À de basses températures (80 K), l'ordre est presque parfait. À la température ambiante, il existe un faible nombre des conformères gauches, situés vers la partie terminale de la chaîne alkyle (vers le groupement -CH₃).² Les conformères gauches sont considérés comme défaut dans une structure caractérisée par la présence des conformères trans seulement. L'empilement des chaînes alkyles dans les monocouches auto-assemblées change avec la diminution de la température. À la température ambiante, le spectre infrarouge indique un empilement de type hexagonal ou triclinique, dont les mailles élémentaires présentent des chaînes avec

une seule orientation.¹⁴ Des changements subtils dans la structure du film ont été observés sur un domaine large de température pendant le refroidissement. Il en résulte alors une modification de l'empilement des chaînes alkyles vers celui caractérisé par deux orientations orthogonales des chaînes par maille élémentaire (comme celui de type orthorhombique ou monoclinique) qui engendre un effet de couplage intermoléculaire à courte portée, apparaissant seulement si les vibrations des groupements dans deux chaînes adjacentes ont une fréquence similaire. Cet effet se traduit par une signature caractéristique dans le spectre infrarouge, c'est-à-dire l'apparition des deux composantes pour certains pics du spectre infrarouge.¹⁴ Il a été prouvé pour les monocouches auto-assemblées, que l'empilement de longues chaînes alkyles à basse température conduit à une maille élémentaire de type $c(4 \times 2)$.¹⁵ En effet c'est une maille rectangulaire qui contient quatre molécules, dont les plans C-C-C sont orthogonaux (Figure 1.1).

En choisissant des groupements terminaux différents en position ω des alcanethiolates, on peut varier les propriétés physico-chimiques de la surface obtenue. Ainsi, cette capacité de modifier les propriétés de surface devient un atout dans les études menées pour comprendre des phénomènes qui sont influencés par des interactions intermoléculaires, substrat-molécules ou molécules-solvant.

Par ailleurs, le substrat joue un rôle important dans l'organisation et la stabilité des monocouches auto-assemblées sur des surfaces métalliques.

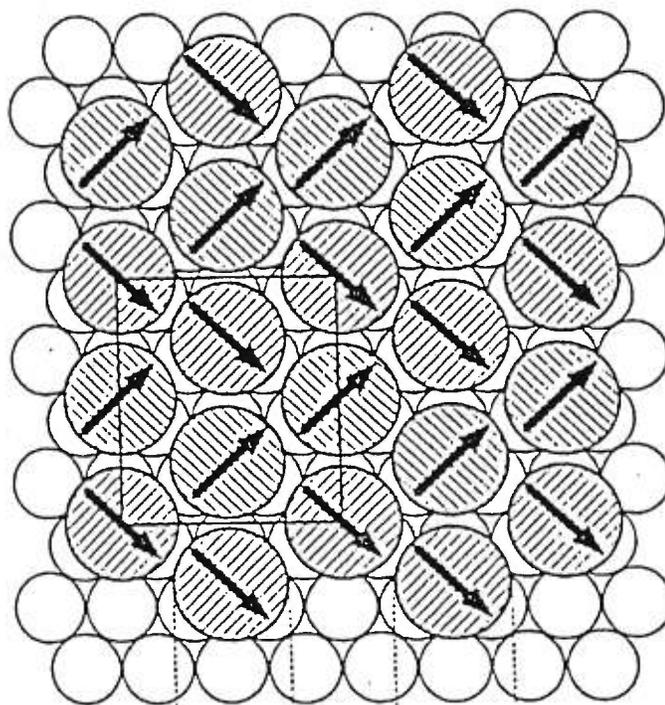


Figure 1.1

Illustration de la maille élémentaire de type $c(4 \times 2)$ pour une monocouche auto-assemblée d'octadecanethiolate. Les plans C-C-C sont représentés par des flèches qui indiquent la direction du lien C-C terminal, pointant vers les groupements méthyles. Tirée de la Réf. ¹⁵

Afin d'élucider l'importance des sites terrasse (terrace), c'est-à-dire les sites d'une couche uniforme d'atomes à la surface et des sites marche (step), qui représentent un type de défaut se situant entre deux couches d'atomes (entre deux terrasses), nous avons étudié des monocouches actives du point de vue électrochimique (voir section 1.1). Le but de ces travaux était de comprendre le rôle que jouent les sites défaut dans la balance des forces responsables pour la formation et la stabilité des monocouches mixtes.

Les techniques de caractérisation seront toujours limitées, à cause de la faible quantité de substance (seulement une monocouche de molécules) présente à la surface. C'est pour cette raison que les scientifiques du domaine de la chimie de surface doivent recourir à des techniques très sensibles, techniques de surface, mais qui demandent des conditions expérimentales bien particulières. Comment contourner ces obstacles ?

La chimie nous offre beaucoup de possibilités. Ainsi, nous avons choisi deux représentants appartenant à deux mondes chimiques différents comme outils de travail dans l'étude de systèmes auto-assemblés. Les stratégies utilisées dans cette thèse permettront de faire le passage de la chimie bidimensionnelle (2D) vers la chimie tridimensionnelle (3D). Les deux systèmes étudiés dans la thèse sont extrêmement pertinents pour atteindre le but de ce travail : l'obtention des informations concernant la stabilité et les relations structure-propriétés des systèmes auto-assemblés par des techniques générales de caractérisation. Ces deux systèmes sont les monocouches électroactives et les composés d'alkanethiolate d'argent.

Un autre membre de la famille des systèmes auto-assemblés est représenté par les nanoparticules d'or ¹⁶⁻¹⁹ ou d'argent ²⁰ modifiées avec des alcanethiolates. Les études réalisées ont démontré que ce système présente des similitudes avec les monocouches auto-assemblées sur des substrats métalliques. Les différences peuvent être expliquées par la présence de la courbure de la surface des nanoparticules, ce qui conduit à un rapport sites défaut/sites terrasse élevé par rapport à une surface plane utilisée pour la formation des monocouches adsorbées sur des substrats métalliques. Cette courbure permet la formation des domaines ordonnés des alcanethiolates sur les différentes facettes existantes à la surface. Dans le contexte du présent travail, ce système est utilisé comme terme de comparaison pour les composés d'alcanethiolate d'argent, permettant d'obtenir, ainsi, une meilleure compréhension de ces systèmes.

1.1 Les monocouches électroactives

Les monocouches électroactives représentent le premier système étudié, appartenant à la chimie 2D.

Une monocouche dont l'alcanethiol présente un groupement terminal ayant une réponse électroactive est avantageuse pour les études électrochimiques. Comme cible électrochimique, on a utilisé le groupement ferrocényl (-Fc) lié à la chaîne alkyle par un groupement ester. Cette manière d'attacher le -Fc a été choisie comme suite à des études ²¹ qui ont démontré que cette molécule forme de monocouches mieux organisées que celles obtenues à partir des alcanethiols où le -Fc était directement lié à la chaîne alkyle.

Les monocouches marquées électrochimiquement, dont la représentation schématique est illustrée dans la Figure 1.2, seront étudiées par la voltampérométrie cyclique (CV) et XPS. Cette approche permettra de clarifier les opinions partagées qui existent sur le rôle des sites type marche (step).

Nous nous sommes intéressés à plusieurs effets :

- (a) la composition de la monocouche;
- (b) la concentration totale de la solution de thiol;
- (c) le type de traitement du substrat avant l'adsorption des thiols.

Les réponses à ces questions fourniront des informations sur les interactions substrat-molécules et intermoléculaires régissant l'organisation et la stabilité de ce système 2D.

1.2 Les composés d'alcanethiolate d'argent

Les complexes d'alcanethiolate d'argent, $\text{AgS}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}_3$ ou AgSC_n ou AgSR (où $(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}_3$, C_n ou R représentent des chaînes alkyle à n atomes de carbone), nous amènent dans le domaine de la chimie 3D. C'est un système de grand intérêt dans notre groupe de recherche grâce à ses qualités exceptionnelles. Il s'agit de la simplicité de sa synthèse et de ses propriétés découvertes à l'aide d'une vaste gamme de techniques de caractérisation.

La nouveauté de ce composé nous a menés à nous attarder plus sur son étude. Ainsi, on trouvera dans le corps de cette thèse plus de résultats portant sur le comportement des composés d'alcanethiolate d'argent comparativement au système 2D tout juste mentionné (*vide supra*).

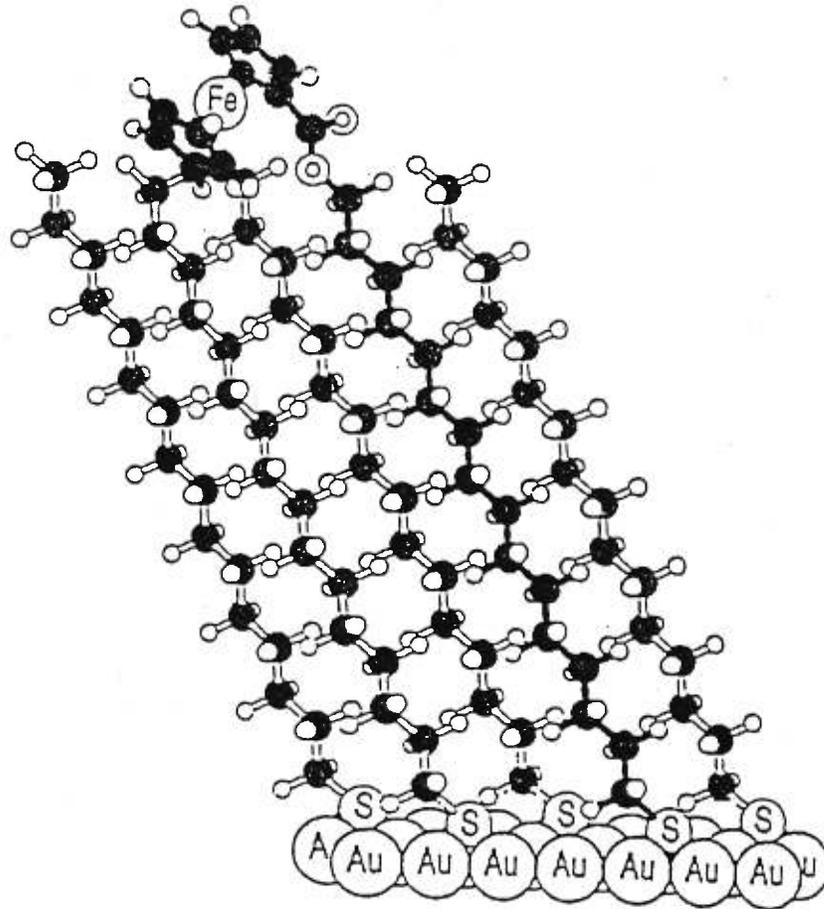


Figure 1.2

Représentation schématique d'une monocouche marquée électrochimiquement. Il s'agit d'une monocouche mixte de *n*-alcanethiolate et ferrocénylcarbonyloxyalcanethiolate sur un substrat en or. Tirée de la Réf. 22.

« Nouveauté » est un terme assez relatif dans la recherche, mais il en reste, néanmoins, que dans la littérature spécialisée, on trouve un nombre réduit d'articles au sujet de composés de type alcanethiolate d'argent, AgSR. Les premiers rapports à ce sujet datent de milieu des années '60.^{23,24} Une structure nonmoléculaire, de type $(\text{AgSR})_p$, a été proposée.^{23,24} Lors de ces études, une corrélation entre la solubilité de ces composés et la nature du substituant alkyle (R) a été établie. Pour R de type secondaire ou tertiaire, AgSR est soluble dans des solvants inertes. Quant à la dimension moléculaire en solution, $p = 12$ et 8 pour R secondaire et tertiaire, respectivement.^{23,24}

Une fois que le substituant devient primaire, donc R est de type *n*-alkyle, AgSR n'est plus soluble et des cristaux ne peuvent plus être obtenus.

Deux autres articles traitent de la structure de ces composés insolubles par diffraction de rayons X de poudre pour des substituants alkyles ayant 3, 4, 6 et 8 atomes de carbone,²⁵ et le comportement thermique pour $n = 4, 6, 8, 10, 12, 16, 18$ par DSC et microscopie optique.²⁶ Plus récemment, une étude spectroscopique sur le butanethiolate d'argent, AgSC₄, a été publiée.²⁷

Par ailleurs, il existe toujours des questions structurales du point de vue moléculaire sur l'organisation des chaînes alkyles dans ces composés d'argent alcanethiolate avec de longues chaînes hydrocarbonées et la nature des changements structuraux engendrés par l'augmentation de la température. Les réponses à ces questions constituent la force motrice du travail et elles seront recherchées par une approche sur le plan moléculaire, à l'aide de différentes techniques spectroscopiques.

La nouveauté amenée dans le domaine des complexes d'alcanethiolate d'argent par l'étude présentée dans cette thèse consiste en :

- a) simplicité de la synthèse;
- b) structure détaillée et organisation des longues chaînes alkyles à température ambiante;
- c) étude du comportement thermique des composés à longues chaînes alkyles par des techniques spectroscopiques qui sondent les aspects conformationnels (^{13}C NMR et FTIR) et dynamiques (^2H NMR) de la structure.

Toutes les informations acquises apporteront de la lumière en ce qui concerne les interactions responsables pour l'existence et pour les propriétés des composés d'alcanethiolate d'argent.

Tous nos résultats indiquent, comme on verra d'ailleurs dans les chapitres suivants, qu'il s'agit d'un complexe polymère dont la formation semble se passer en deux étapes :

- (i) création des zigzags polymères de Ag-S avec les chaînes alkyles pointant vers l'extérieur dans les deux sens. La structure de ces unités pourrait être visualisée comme des rubans;
- (ii) auto-assemblage de ces rubans ayant comme résultat la structure finale, lamellaire des composés d'alcanethiolate d'argent.

Le processus de formation mettant en évidence ces deux étapes, est représenté schématiquement dans la Figure 1.3.

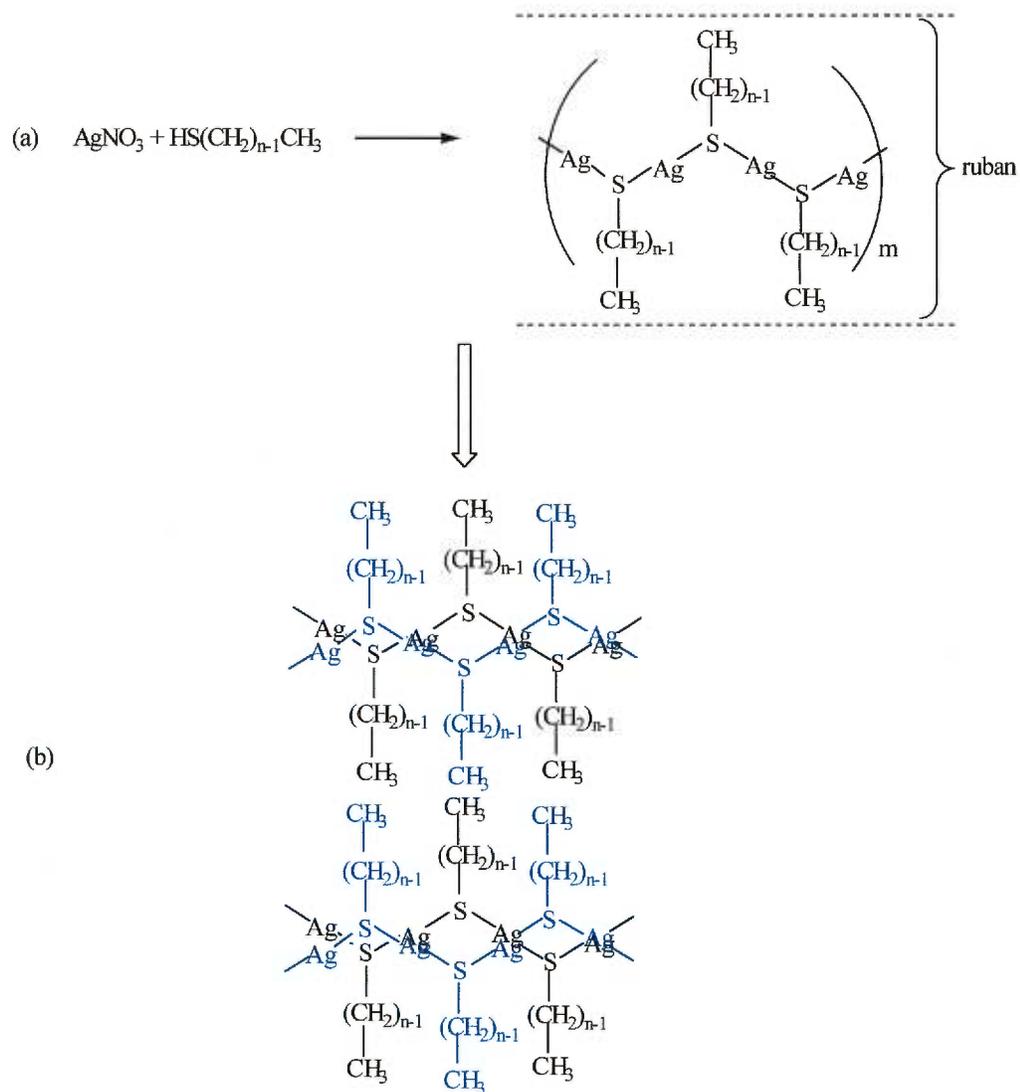


Figure 1.3

Formation des composés d’alcanethiolate d’argent mettant en évidence ce que l’on considère être les deux étapes du processus : (a) création des rubans = des zigzags de Ag-S avec les chaînes alkyles orientées vers l’extérieur dans les deux sens et (b) auto-assemblage des rubans pour aboutir à la structure lamellaire finale. Les rubans en bleu signifient qu’ils se trouvent en avant de ceux en noir.

1.2.1 La structure d'alcanethiolate d'argent à la température ambiante

La représentation de la structure des rubans utilisée dans la Figure 1.3 est bien fondée sur les résultats obtenus comme suite à la caractérisation du système^{28,29} qui a été réalisée en premier temps par diffraction de rayons X de poudre et XPS et par la suite par d'autres techniques dont les conclusions seront présentées dans le Chapitre 4.

La diffraction des rayons X de poudre montre clairement l'absence du chevauchement des chaînes alkyles et l'existence d'une inclinaison des chaînes par rapport à la normale au zigzag Ag-S.²⁹ L'angle d'inclinaison, 12° , est en très bon accord avec l'angle mesuré (13°) pour les monocouches d'alcanethiolate sur les surfaces d'argent.³⁰ Ceci indique que les deux systèmes présentent une densité d'empilement similaire.

Dans ce processus spontané d'auto-assemblage, tout se met en place à la juste position, au bon endroit de telle sorte que la structure finale est la plus favorisée du point de vue énergétique. Alors, les différentes interactions sont équilibrées. D'abord il y a la forte coordination entre Ag et S, qui engendre et dirige la formation du composé. Ensuite, ce sont les interactions van der Waals étendues entre les chaînes alkyles qui rassemblent le tout. Quelle structure adoptent les chaînes alkyles et quelles sont les interactions régissant le comportement du complexe, on le découvrira dans les chapitres à venir.

Les composés d'alcanethiolate d'argent seront considérés comme système modèle, apportant des informations sur les systèmes auto-assemblés de métal alcanethiolate. Des comparaisons avec les monocouches auto-assemblées

adsorbées sur des surfaces métalliques et des nanoparticules métalliques dérivées par des thiols aideront à compléter un triangle d'informations sur les systèmes auto-assemblés, comme celui illustré dans la Figure 1.4.

1.3 Structure de la thèse

La thèse comprend huit chapitres. Le premier est dédié à l'introduction générale. Le suivant réalisera un survol des techniques expérimentales utilisées lors de ce travail. Le corps de la thèse illustrera par ses cinq chapitres les points d'intérêt dans notre recherche qui seront regroupés selon le système étudié. Le chapitre 3 traitera le système 2D des monocouches électroactives. Ensuite, les chapitres 4, 5, 6 et 7 seront consacrés à l'étude d'un système 3D, les composés d'alcanethiolate d'argent : le chapitre 4 pour l'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur la structure du système, les chapitres 5, 6 et 7 pour leurs propriétés thermiques étudiées par DSC, ^{13}C NMR, FTIR, ^2H NMR et Raman. Bien entendu, le dernier chapitre portera sur la conclusion générale et sur des perspectives (des ouvertures vers les composés d'alcanethiolate d'argent substitués).

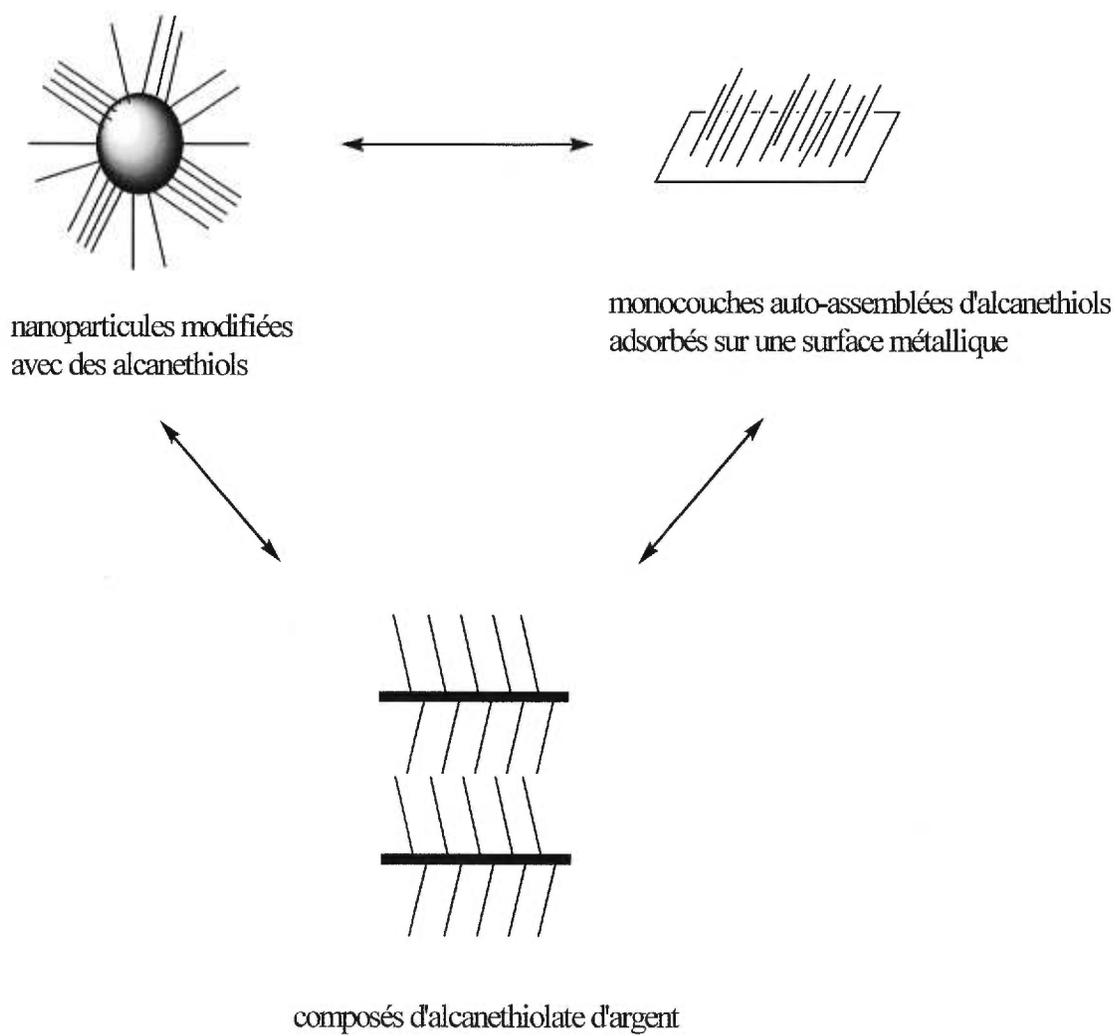


Figure 1.4

Triangle d'informations des systèmes auto-assemblés de métal alcanethiolate.

1.4. Références

- 1) Whitesides, G. *Pour la Science* **1995**, 114.
- 2) Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533.
- 3) Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4481.
- 4) « Current Contents » (banque des données).
- 5) Walczak, M. W.; Chung, C.; Stole, S. M.; Widrig, C. A.; Porter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2370.
- 6) Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3559.
- 7) Nuzzo, R. G.; Fusco, F. A.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2358.
- 8) Bain, C. D.; Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1989**, 5, 723.
- 9) Nuzzo, R. G.; Zegarski, B. R.; Dubois, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 733.
- 10) Li, Y.; Huang, J.; McIver, R. T., Jr.; Hemminger, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2428.
- 11) Widrig, C. A.; Chung, C.; Porter, M. D. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 310, 335.
- 12) Bryant, M. A.; Pemberton, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3630.
- 13) Bryant, M. A.; Pemberton, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8284.
- 14) Nuzzo, R. G.; Korenic, E. M.; Dubois, L. H. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 767.
- 15) Camillone III, N.; Chidsey, C. E. D.; Liu, G.-Y.; Scoles, G. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 3503.

- 16) Badia, A.; Cuccia, L.; Demers, L.; Morin, F.; Lennox, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2682.
- 17) Weisbecker, C. S.; Merritt, M. V.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1996**, *12*, 3763.
- 18) Hostetler, M. J.; Stokes, J. J.; Murray, R. W. *Langmuir* **1996**, *12*, 3604.
- 19) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schriffin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
- 20) Murthy, S.; Bigioni, T. P.; Wang, Z. L.; Khoury, J. T.; Whetten, R. L. *Mater. Lett.* **1997**, *30*, 321.
- 21) Chidsey, C. E. D.; Bertozzi, C. R.; Putvinski, T. M.; Mujisce, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4301.
- 22) Chidsey, C. E. D. *Science* **1991**, *251*, 919.
- 23) Akerstrom, S. *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 1308.
- 24) Akerstrom, S. *Ark. Kemi* **1965**, *24*, 505.
- 25) Dance, I. G.; Fisher, K. J.; Banda, R. M. H.; Scudder, M. L. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 183.
- 26) Baena, M. J.; Espinet, P.; Lequerica, M. C.; Levelut, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4182.
- 27) Fijolek, H. G.; Grohal, J. R.; Sample, J. L.; Natan, M. J. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 622.
- 28) Bensebaa, F.; Ellis, T. H.; Kruus, E.; Voicu, R.; Zhou, Y. *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 1654.

- 29) Bensebaa, F.; Ellis, T. H.; Kruus, E.; Voicu, R.; Zhou, Y. *Langmuir* **1998**, *14*, 6579.
- 30) Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y.-T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Les systèmes étudiés dans la thèse nous permettent d'utiliser différentes techniques de caractérisation. Ce chapitre réalise un survol des outils expérimentaux ayant œuvré lors du travail exposé dans la thèse. Les techniques prédominantes sont celles spectroscopiques : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR pour *Fourier transform infrared*) et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire de différents noyaux (X NMR pour *X nuclear magnetic resonance*, où X peut être le carbone 13, ^{13}C , ou le deutérium, ^2H). En plus de ces techniques principales on présentera brièvement aussi les autres techniques utilisées.

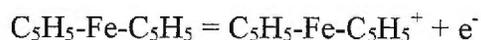
2.1 Système 2D

Les techniques utilisées pour l'étude du système 2D (les monocouches auto-assemblées) sont la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie photoélectronique par rayons X.

2.1.1 La voltampérométrie cyclique (CV pour *cyclic voltammetry*)

Dans la technique analytique de la voltampérométrie, on observe le courant lors du balayage du potentiel de l'électrode. En effet, une différence de potentiel variable est appliquée entre une électrode de référence (par ex. Ag/AgCl) et l'électrode de travail. Afin qu'aucun courant ne transite par l'électrode de référence, un montage à trois électrodes est utilisé, où on introduit l'électrode auxiliaire. Le balayage en tension, croissante ou décroissante, s'effectue sur une

plage où on s'attend à des phénomènes de réduction ou d'oxydation des analytes.¹ En voltampérométrie cyclique, le potentiel est retourné de façon cyclique à sa valeur initiale. Pour une réaction réversible, le courant du pic obtenu dans le voltampérogramme cyclique (la courbe intensité-potentiel, $I = f(E)$) est proportionnel à la concentration de l'analyte et à la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel. Si l'espèce électroactive est adsorbée à la surface de l'électrode, le courant sera alors proportionnel à la vitesse de balayage.² Notre sonde électrochimique, le ferrocène, se trouve adsorbée à la surface de l'électrode d'or par l'alcanethiol. En étudiant la réponse électrochimique du ferrocène, on peut obtenir des informations sur la monocouche auto-assemblée formée sur la surface d'or. Le processus implique l'oxydation du centre métallique du complexe de ferrocène lors du balayage croissant de la tension; ainsi, le Fe(II) sera oxydé au Fe(III).



Le processus de réduction sera observé une fois que le potentiel sera retourné vers des valeurs inférieures (balayage de potentiel décroissant).

Outre les renseignements qualitatifs sur la monocouche formée (si les espèces sont adsorbées ou non à la surface de l'électrode, l'homogénéité de l'environnement des groupements ferrocène, la perméabilité de la monocouche, donc implicitement l'organisation de la monocouche), la voltampérométrie cyclique nous permet d'accéder à des informations quantitatives.² Plus précisément, l'aire du pic obtenu dans le voltampérogramme cyclique est

proportionnelle à la concentration de ferrocène-alcanethiol adsorbé à la surface de l'électrode.

$$Q = nFA\Gamma \quad (2.1)$$

où Q = la charge associée à la réduction de la monocouche de ferrocène adsorbée (en coulombs, C)

n = le nombre des électrons impliqués dans le processus de réduction ($n = 1$ pour le ferrocène)

F = la constante de Faraday (96500 C/mol) (la charge transportée par une mole d'électrons)

A = l'aire de l'électrode (surface d'or modifiée) sur laquelle se produit la réduction (en cm^2)

Γ = le recouvrement en ferrocène adsorbé à la surface de l'électrode (la concentration à la surface) (en mol/cm^2)

2.1.2 Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS pour *X-ray photoelectron spectroscopy*)

La technique de la spectroscopie photoélectronique mesure les énergies d'ionisation des molécules lors de l'expulsion des électrons à partir de différentes orbitales et utilise les informations obtenues pour déterminer les énergies des orbitales impliquées.³

La méthode XPS utilise des énergies incidentes très élevées (rayons X) de telle sorte que les électrons éjectés proviendront des niveaux de cœur des atomes. Les énergies d'ionisation des niveaux impliqués sont caractéristiques des atomes individuels. Par conséquent, le spectre XPS (le tracé signal = f(énergie de liaison))

présente des lignes caractéristiques des éléments existants dans un composé. Alors, la XPS a des applications dans l'analyse chimique, d'où son nom alternatif de spectroscopie électronique pour analyse chimique (ESCA pour *electron spectroscopy for chemical analysis*).

La XPS est limitée essentiellement à l'étude des couches en surface. Même si les rayons X peuvent pénétrer dans le cœur de l'échantillon, les électrons expulsés ne réussissent pas à s'échapper s'ils sont à plus de quelques nanomètres de la surface.

2.2 Système 3D

Dans cette section, nous présentons l'obtention du système 3D (les composés d'alcanethiolate d'argent) et les techniques utilisées lors de son étude.

2.2.1 Préparation des composés d'alcanethiolate d'argent

La synthèse est différente des protocoles existants dans la littérature. Elle est très simple et présente d'excellents rendements (supérieurs à 90 %). La méthode mise au point dans notre laboratoire ⁴ consiste à mélanger une solution aqueuse de AgNO_3 avec une solution du thiol (RSH) d'intérêt dans le toluène. Une visualisation de la technique de préparation est présentée dans la Figure 2.1. Dans notre synthèse, le rapport stoechiométrique initial utilisé, AgNO_3/RSH , est de 1.00/1.42.

Le composé se forme à l'interface des deux solutions utilisées, comme une suspension blanchâtre. Les solutions réagissent pendant trois heures sous agitation.

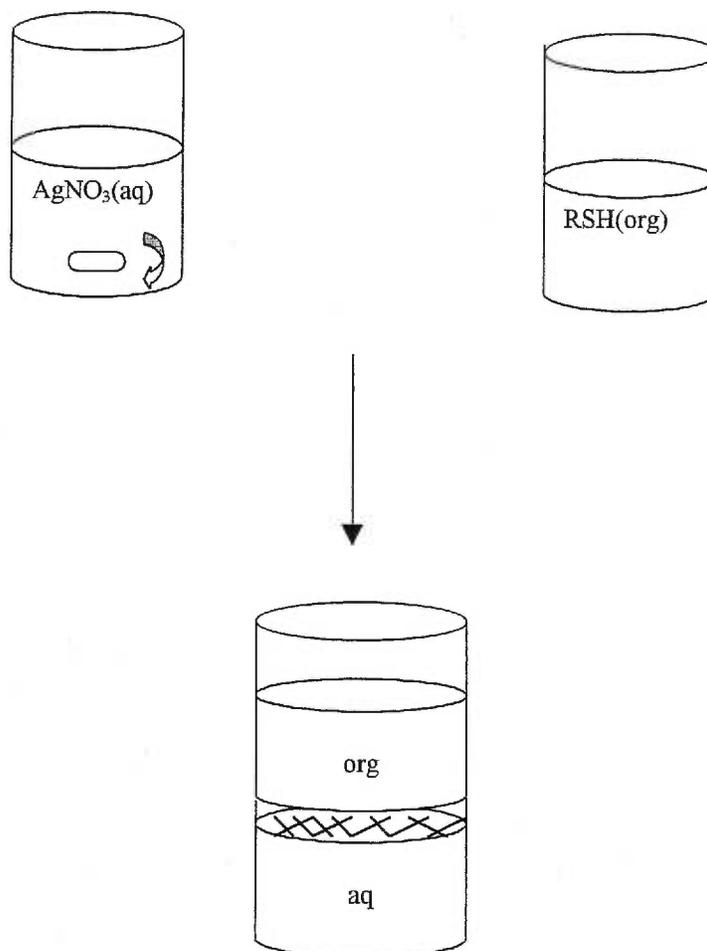
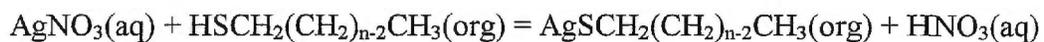
**Figure 2.1**

Illustration de la synthèse des composés d'alkanethiolate d'argent. La solution en toluène d'alkanethiol (RSH) est ajoutée sous agitation continue à la solution aqueuse de nitrate d'argent (AgNO_3). À l'interface de ces deux solutions immiscibles, il y a apparition de la suspension d'alkanethiolate d'argent (AgSR). Le mélange réagit pendant trois heures.

La réaction qui régit la formation de AgSR est la suivante :



Après séparation des deux phases et lavage de la phase organique à l'eau, la centrifugation a été utilisée à trois reprises pour s'assurer que le précipité de la phase organique a été bien séparé et dépourvu de tout thiol qui aurait pu se retrouver seulement physisorbé à sa surface.

Le transfert du proton vers la phase aqueuse a été vérifié par la mesure du pH de cette phase à la fin de la réaction. Un pH de 1-2 confirme le milieu acide.

La réaction est totale par rapport à l'argent. Ce fait a été mis en évidence par l'absence d'un précipité blanc de AgCl lors de l'ajout de HCl à la solution aqueuse. Si Ag^+ n'avait pas complètement réagi, il aurait conduit à la formation de AgCl en présence de HCl.

Une fois séché sous vide, le produit final se présente sous la forme d'une poudre blanche – jaune très pâle. Elle est insoluble dans tout solvant. L'analyse élémentaire démontre une stoechiométrie Ag : S de 1 : 1.⁴

2.2.2 Analyse enthalpique différentielle (DSC pour *differential scanning calorimetry*)

L'analyse enthalpique différentielle est une technique de préférence parmi les méthodes d'étude permettant la détection et la mesure des phénomènes thermiques associés aux diverses transitions de phase des matériaux.⁵

La DSC offre une mesure quantitative directe de l'enthalpie et de la température d'une transition de phase. Dans cette méthode calorimétrique, on utilise des microcalorimètres à balayage pour les mesures de température de

fusion. Les analyseurs enthalpiques différentiels (l'appareil DSC) mesurent la différence de puissance de chauffe entre un échantillon et une référence. Cette différence est automatiquement ajustée pour maintenir les températures de l'échantillon et de la référence égales.⁶

Les effets thermiques résultant d'une transformation physique ou chimique de l'échantillon seront visibles par un changement en matière du signal enregistré dans le thermogramme (la courbe « *heat flow* » (W/g) – température (°C)). Ces changements peuvent être des pics pour les transitions thermodynamiques de premier ordre ou de brusques modifications de la valeur de la variable observée pour les transitions de second ordre.⁶ L'aire sous les pics obtenus pour les différents processus endothermiques ou exothermiques est proportionnelle à l'enthalpie du phénomène respectif.

2.2.3 Spectroscopie vibrationnelle

La spectroscopie vibrationnelle permet d'étudier les mouvements vibrationnels ou vibrationnels-rotationnels des molécules. Les techniques de spectroscopie vibrationnelle ont contribué dans une très grande mesure à la compréhension de la structure, des liaisons et de la réactivité des molécules dans toutes les phases de la matière.⁷

L'échelle de temps en spectroscopie vibrationnelle (IR et Raman) est plus courte comparativement à celle de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire. Alors, les modes de vibration de conformations individuelles des chaînes alkyles dans un lipide, par exemple, peuvent être détectés.⁸

2.2.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR pour *Fourier Transform Infrared*)

La spectroscopie infrarouge analytique regroupe plusieurs méthodes d'identification et de dosages non destructifs basés sur l'étude de l'absorption (ou de la réflexion), par l'échantillon, des radiations électromagnétiques comprises entre 1 et 1000 μm . La partie la plus riche en informations de cette bande spectrale et la plus accessible d'un point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (2.5-25 μm ou 400-4000 cm^{-1}).^{3,9} Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte digitale des composés permettant de les reconnaître et de déduire des détails de structure. La règle de sélection régissant la spectroscopie infrarouge établit que seuls les modes de vibration présentant un changement du moment dipolaire pendant la vibration seront actifs en spectroscopie infrarouge.⁹

Pour des échantillons solides opaques fortement absorbants et qui ne peuvent être broyés ou solubilisés, on peut utiliser la spectroscopie infrarouge en mode photoacoustique. La détection photoacoustique offre une très bonne ressource pour l'étude des composés d'alkanethiolate d'argent. Il s'agit d'un accessoire comportant un détecteur incorporé que l'on place dans le compartiment réservé à l'échantillon. Ce dernier est soumis au rayonnement de la source, modulé par le dispositif interférométrique. Les variations de température de l'échantillon se répercutent instantanément sous forme de variations de pression dans la cellule, que l'on détecte par un microphone (d'où le nom de détection photoacoustique). L'interférogramme « sonore » obtenu à partir des ondes de pression est converti en spectre classique.¹

La spectroscopie infrarouge est utilisée couramment pour la description de l'ordre conformationnel des chaînes alkyles (polyméthylènes), contribuant, ainsi, à la compréhension de la structure des matériaux comme les polymères ou les lipides. Par exemple, la position et la largeur des pics d'élongation C-H du méthylène sont souvent utilisées comme indicateurs de l'ordre conformationnel des chaînes alkyles. Ainsi, pour les systèmes auto-assemblés, on utilise ces pics comme critère de qualité du système. Une qualité exceptionnelle signifie une densité élevée d'empilement des chaînes alkyles et l'absence des conformères gauches.

Les modes de vibration d'élongation C-H sont très sensibles à la densité d'empilement des chaînes alkyles et à la présence des conformères gauches. L'élongation asymétrique du méthylène (δ) à $\sim 2918 \text{ cm}^{-1}$ est particulièrement un bon indicateur. Sa position peut avoir les valeurs suivantes :

→ 2916 ou 2917 cm^{-1} pour les monocouches auto-assemblées d'une qualité exceptionnelle à la température ambiante ou refroidies en dessous de la température de la pièce;

→ 2918 cm^{-1} , qui est la valeur normale pour une monocouche de bonne qualité;

→ 2926 cm^{-1} , valeur caractéristique des monocouches très désordonnées.

Dans la région de bas nombres d'onde ($1500 - 700 \text{ cm}^{-1}$), on retrouve des pics qui contribuent à l'obtention d'une image globale sur l'ordre conformationnel. La présence d'un grand nombre des pics bien résolus dans cette région est caractéristique des alcanes cristallins, donc de l'ordre exceptionnel.

Pour ces systèmes, les pics appartiennent aux modes rotation plane - torsion (P_k pour *rocking - twisting*), balancement (W_i pour *wagging*) du méthylène ou élongation C-C (R_k pour *stretching*). Ces modes varient avec la longueur de la chaîne alkyle et ils sont fortement couplés, donnant naissance à des progressions de ces pics. Les progressions sont une preuve de l'existence des conformères trans pour les chaînes alkyles et peuvent être utilisées comme des paramètres de l'ordre dans d'autres systèmes à chaînes alkyles, comme les phospholipides.¹⁰

Autre pic intéressant dans ce domaine spectral est le mode de cisaillement du méthylène (δ pour *scissoring*). Ce pic est un bon indicateur de l'empilement des chaînes alkyles. Ainsi, pour un empilement orthorhombique ou monoclinique, ce pic présente deux composantes à cause des couplages vibrationnels intermoléculaires, tandis que pour un empilement triclinique ou hexagonal, on observe une seule composante pour ce pic.

Les pics qui sont indépendants de la longueur de la chaîne alkyle appartiennent au groupement méthyle. Alors, on retrouve le mode de déformation symétrique du CH_3 (U pour *umbrella*) et le mode de rotation plane du CH_3 (β pour *rocking*).

Une autre utilisation très importante de la spectroscopie infrarouge est le suivi, sur le plan structural, des modifications engendrées par la variation de la température dans de différents systèmes. Ainsi, lors des transitions de phase étudiées, les déplacements en position des pics ont été corrélés avec l'ordre conformationnel (avec la population des conformères gauches dans la chaîne

alkyle), tandis que les variations de la largeur des pics ont été reliées aux facteurs dynamiques.

Dans ces conditions, une transition d'ordre/désordre dans les monocouches auto-assemblées impliquerait un déplacement allant jusqu'à 10 cm^{-1} pour le pic d'élongation asymétrique du méthylène. Par ailleurs, il faut faire une mise en garde pour des déplacements de pics de l'ordre de $1 - 3 \text{ cm}^{-1}$. Des expériences ont démontré que les effets de couplage intermoléculaire ou le mouvement de torsion des chaînes alkyles peuvent expliquer ce type de déplacement.¹¹

Ayant ces données comme critères, on déterminera l'ordre conformationnel et le comportement en fonction de la température pour les composés d'argent.

2.2.3.2 Spectroscopie Raman

À part la spectroscopie infrarouge, il existe une autre méthode pour observer les différentes transitions impliquant les niveaux d'énergie de vibration et de rotation des molécules et obtenir un spectre apportant pratiquement les mêmes informations qu'en infrarouge. Il s'agit de la spectroscopie Raman. Cette technique suppose l'irradiation de l'échantillon par une lumière monochromatique intense (laser) et l'observation de la composition de la lumière diffusée par l'échantillon.³ En plus de la radiation incidente, on observe des raies (raies Stokes) de plus grandes longueurs d'onde. Les écarts de ces raies par rapport à la raie excitatrice (exprimés en nombre d'onde) représentent les valeurs correspondantes aux différences d'énergie de vibration et de rotation obtenues par

spectroscopie d'absorption. La règle de sélection en Raman demande une variation de la polarisabilité durant la vibration de la molécule.⁹

La spectroscopie Raman est souvent complémentaire à la spectroscopie infrarouge en ce qui concerne les informations fournies. Par exemple, en spectroscopie IR il y a des groupements dont les modes de vibration sont trop faibles en intensité, mais qui deviennent aisément détectables en Raman. D'autre part, le domaine spectral situé à des nombres d'onde inférieurs à 400 cm^{-1} est accessible plus facilement en Raman. Cette région spectrale est importante pour l'étude des modes de vibration impliquant des métaux.

Lors des expériences Raman présentées dans les chapitres suivants, nous nous sommes concentrés sur la région comprise entre 600 et 750 cm^{-1} . Ce domaine spectral est riche en informations reliées aux premiers atomes de carbone près du soufre. Ainsi, on retrouve le mode d'élongation C-S, avec des signatures spécifiques pour le conformère trans ($\sim 730\text{ cm}^{-1}$) du lien C1-C2 (C1 étant le premier atome de carbone lié au soufre) et pour celui gauche ($\sim 650\text{ cm}^{-1}$) du même lien. Ce dernier conformère implique les atomes S-C1-C2-C3.

2.2.4 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ou RMN (NMR pour *Nuclear Magnetic Resonance*)

La spectroscopie ^{13}C NMR à l'état solide est une technique puissante qui fournit des informations structurales (conformationnelles) de chaque atome de carbone de la molécule, tandis que la technique du ^2H NMR devient très intéressante pour les renseignements qu'elle peut donner sur la dynamique du système.

2.2.4.1 ^2H NMR

^2H NMR représente un des outils les plus performants pour l'étude de l'ordre et de la dynamique moléculaire des divers systèmes, comme les polymères solides par exemple, système de grand intérêt.¹² Des informations qualitatives sur l'ordre moléculaire et les mouvements existants peuvent être obtenues directement à partir de l'allure du spectre.

La technique de ^2H NMR comporte différents avantages. Les spectres de ^2H NMR présentent des résonances facilement et précisément attribuables. Dans les spectres de ^2H NMR, les interactions de type dipôle-dipôle et déplacement chimique sont substantiellement réduites comparativement à la grandeur des interactions quadrupolaires pour le noyau de deutérium, ^2H (le spin, $I = 1$), dans les liaisons C- ^2H .¹³ Selon l'allure du spectre de ^2H NMR, on détecte facilement les mouvements de type anisotrope. Pour un mouvement isotrope et rapide, le spectre est constitué d'un seul pic, alors que pour un mouvement anisotrope les atomes de deutérium donnent naissance à des doublets dans le spectre à cause du moment quadrupolaire du noyau de deutérium. L'éclatement quadrupolaire, $\Delta\nu_Q$, est fonction du degré de l'anisotropie et de l'orientation du deutérium par rapport à l'axe de symétrie moléculaire (le cas échéant). Si les échantillons sont orientés, $\Delta\nu_Q$ dépendra aussi de l'angle entre le champ magnétique et l'axe selon lequel le mouvement s'effectue.¹⁴

Si l'échantillon contient des particules ou des domaines dont les axes moléculaires sont orientés aléatoirement par rapport au champ magnétique externe (H_0), le spectre de deutérium sera formé d'une superposition de doublets ayant des

éclatements quadrupolaires qui représentent toutes les orientations possibles. Ainsi, un spectre de poudre ou le fameux « Pake pattern » est obtenu.^{12,13}

Pour le spectre de poudre d'une symétrie axiale, les deux maximums en intensité sont obtenus pour des orientations perpendiculaires au champ magnétique, qui dépassent de loin les orientations parallèles au champ magnétique. Dans ces conditions, l'éclatement quadrupolaire correspondant aux orientations de 90° sera donné par la relation suivante :

$$\Delta\nu_Q = \frac{3}{4} \frac{e^2 q Q}{h} S_{C-^2H} \quad (2.2)$$

où $S_{C-^2H} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_{C-^2H} - 1 \rangle$, est le paramètre d'ordre orientationnel

pour la liaison C-²H.

$\frac{e^2 q Q}{h} \approx 167$ kHz, est la constante de couplage quadrupolaire pour

le deutérium dans les liaisons C-²H.

En tenant compte de ces valeurs, l'éclatement quadrupolaire dans un spectre de poudre pour un solide polycristallin qui ne présente aucun mouvement aura une valeur de 250 kHz.¹³ Par ailleurs, l'éclatement quadrupolaire a une valeur de 125 kHz pour des liens C-D toujours rigides, mais sur une chaîne qui elle présente un mouvement de rotation rapide.

Les mouvements existants dans les systèmes ont des influences différentes, en fonction de leur temps de corrélation par rapport à l'échelle de temps du RMN du ²H. Le temps RMN est équivalent à l'inverse de la largeur spectrale, donc de l'ordre de 10⁻⁶ s. Alors, trois régimes peuvent être distingués. Le régime rapide est

celui des mouvements rapides par rapport au temps RMN, qui conduisent à un moyennage isotrope des interactions. Le régime intermédiaire correspond aux mouvements dont le temps de corrélation est du même ordre de grandeur que le temps RMN. Dans le régime lent, on retrouve les mouvements plus lents que le temps RMN, sans aucune influence sur le spectre.

2.2.4.2 ^{13}C CPMAS NMR

Les spectres de ^{13}C NMR des bicouches lipidiques et des membranes biologiques sont dominés par les fortes interactions dipolaires entre les protons (^1H - ^1H) et entre les protons et les carbones (^1H - ^{13}C). Par conséquent, les spectres contiennent un grand nombre de résonances qui se superposent. Ainsi, les spectres deviennent difficiles à analyser. Néanmoins, cette technique offre des informations importantes sur la structure des systèmes étudiés.¹⁴

Quand les spectres de ^{13}C des matériaux solides sont enregistrés sous les mêmes conditions que les solutions, des signaux très larges sont obtenus. Afin d'extraire le maximum d'information structurale à partir d'un spectre ^{13}C d'un échantillon à l'état solide, il faut obtenir d'abord un spectre de haute résolution.

Le développement d'une méthode où l'échantillon était tourné autour d'un axe à 54.7° par rapport au champ magnétique a rendu possible l'acquisition des spectres de haute résolution.¹⁵⁻¹⁷

C'est bien connu que la combinaison des techniques comme la rotation à l'angle magique (MAS), le découplage dipolaire haute puissance et la polarisation croisée (CP) aboutit à l'obtention des spectres ^{13}C de haute résolution pour des matériaux organiques solides. Les deux premières techniques énumérées ont

comme résultat l'élimination des interactions dipolaires, scalaires et l'anisotropie de déplacement chimique. Mais il reste, néanmoins, un autre problème à résoudre. En plus d'avoir un moment magnétique relativement petit et une abondance naturelle faible (1.1 %), le ^{13}C présente aussi un temps de relaxation spin-réseau très long pour de nombreux solides, de telle sorte que FT NMR n'est pas pratique. La polarisation croisée représente la solution à tous ces défauts.¹⁸ Dans ce processus, la magnétisation est transférée de spins de ^1H aux spins de ^{13}C , une fois que la condition Hartmann-Hahn est respectée :

$$\gamma_H H(^1\text{H}) = \gamma_C H(^{13}\text{C}) \quad (2.3)$$

où γ_H, γ_C sont les rapports gyromagnétiques de proton et de carbone, respectivement.

$H(^1\text{H}), H(^{13}\text{C})$ sont les champs d'irradiation pour le proton et carbone, respectivement, pendant le temps de contact.

Le mariage de ces techniques fait en sorte que des spectres dont les pics ont une largeur de 0.3 ppm, même moins de 0.1 ppm, sont obtenus.¹⁹

Même si l'application la plus importante du CPMAS NMR est pour le ^{13}C , la méthode est utilisée aussi bien pour d'autres noyaux ayant le spin nucléaire de $\frac{1}{2}$, comme ^{31}P , ^{29}Si et ^{15}N .

La haute résolution des spectres permet l'obtention des informations structurales des polymères dans le cœur de phase (*bulk*). Les données à l'échelle moléculaire peuvent être corrélées ensuite avec les propriétés du matériau.

Plusieurs propriétés physiques des substances solides influencent soit la position et l'allure des signaux observés dans les spectres, soit le comportement de

relaxation des noyaux.²⁰ En effet, la conformation, l'empilement et la coordination ont une influence sur la position des pics en RMN, apportant des informations sur la structure des systèmes.²⁰ Par ailleurs, la dynamique et la diffusion des spins, la dynamique moléculaire ont des effets sur la relaxation, qui donnera, ainsi, des informations sur les composantes amorphes, sur les copolymères en bloc, les additifs ou les transitions de phase, par exemple.²⁰

La conformation joue un rôle important pour la position des pics dans les spectres RMN à l'état solide. Des différences allant jusqu'à 8 – 9 ppm ont été observées entre deux pics des méthylènes non-équivalents du point de vue de la conformation, à cause de la présence du conformère gauche.²¹ Dans cet exemple, la conformation, donc un effet intramoléculaire, est responsable pour les modifications observées. Pour d'autres situations, la conformation est la même, mais c'est l'empilement des chaînes qui peut être différent. De toute manière, un tel effet intermoléculaire induira de faibles variations dans la position des pics, c'est-à-dire autour de 1 ± 0.5 ppm.²²

Dans les systèmes à chaînes alkyles, il est connu que l'existence des conformères gauches induira un déplacement du pic caractéristique des méthylènes internes. Ainsi, le pic à ~ 33-34 ppm est associé aux conformères trans, tandis que celui à ~ 30 ppm est corrélé avec les conformères gauches.²³ Les conditions expérimentales sont très importantes pour l'observation des pics caractéristiques des parties cristallines (trans) et amorphes (trans/gauche) dans un tel matériau, sachant que les atomes de carbone de la partie amorphe ont un temps de relaxation T_1 (temps de relaxation longitudinale) beaucoup plus court que leurs

correspondants de la partie cristalline, à cause d'une mobilité moléculaire supérieure.²⁴ Ainsi, un délai trop court peut favoriser le pic de la partie amorphe, dans le sens qu'il sera plus intense que celui de la partie cristalline.²⁴

La spectroscopie RMN occupe une place unique parmi les techniques spectroscopiques grâce à son échelle de temps suffisamment longue (de l'ordre de 10^{-6} s) pour que les mouvements moléculaires produisent un moyennage considérable du signal obtenu.⁸

Par ailleurs, les techniques de spectroscopie vibrationnelle peuvent être considérées comme des instantanés - elles mesurent toutes les conformations existantes à un moment donné (il n'y a pas de moyennage effectif par rapport à des mouvements moléculaires comme pour la technique de résonance magnétique nucléaire).

Dans les chapitres subséquents de la thèse, nous avons utilisé des combinaisons des différentes techniques présentées dans ce chapitre. Ainsi, dans chaque chapitre nous présenterons la description des appareils et les conditions expérimentales. Cette stratégie de combiner plusieurs techniques permettra l'acquisition d'une image aussi complète que possible pour chacune des questions abordées sur les systèmes étudiés.

2.3 Références

- 1) Rouessac, F.; Rouessac, A. « Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes », 4e éd.; Dunod : Paris, 1998.
- 2) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. « Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications », John Wiley and Sons : New York, 1980.
- 3) Atkins, P. « Physical Chemistry », 5th ed.; W. H. Freeman and Company : New York, 1994.
- 4) Bensebaa, F.; Ellis, T. H.; Kruus, E.; Voicu, R.; Zhou, Y. *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 1654.
- 5) Sesták, J. « Thermophysical Properties of Solids », in *COMPREHENSIVE ANALYTICAL CHEMISTRY*; Svehla, G.; Wilson & Wilson's : New York, 1984; Vol. XII.
- 6) Prud'homme, J.; Prud'homme, R. E. Manuel de travaux pratiques « Synthèse et caractérisation des macromolécules », Les Presses de l'Université de Montréal : Montréal, 1981.
- 7) Ingle Jr., J. D.; Crouch, S. R. *Spectrochemical Analysis*, Prentice Hall : Englewood Cliffs, New Jersey, 1988.
- 8) Bloom, M.; Thewalt, J. *Chem. Phys. Lipids* **1994**, *73*, 27.
- 9) Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. « Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy », 3rd ed.; Academic Press, Inc. : 1990.
- 10) Senak, L.; Moore, D.; Mendelsohn, R. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2749.
- 11) Kodati, V. R.; El-Jastimi, R.; Lafleur, M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12191.
- 12) Spiess, H. W. *Adv. Polym. Sci.* **1985**, *66*, 23.

- 13) Davis, J. H. *Biochim. Biophys. Acta* **1983**, 737, 117.
- 14) Seelig, J. *Q. Rev. Biophys.* **1977**, 10, 353.
- 15) Schaefer, J. *Macromolecules* **1972**, 5, 427.
- 16) Stejskal, E. O.; Schaefer, J.; Henis, J. J. M.; Tripodi, M. K. *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, 2351.
- 17) Schneider, B.; Pivocova, H.; Doskosilova, D. *Macromolecules* **1972**, 5, 120.
- 18) Lindberg, J. J.; Hortling, B. *Adv. Polym. Sci.* **1985**, 66, 1.
- 19) Moller, M. *Adv. Polym. Sci.* **1985**, 66, 59.
- 20) Voelkel, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1468.
- 21) Tonelli, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7635.
- 22) a) VanderHart, D. L.; Khoury, F. *Polymer* **1984**, 25, 1589. b) Bunn, A.; Cudby, M. E. A.; Harris, R. K.; Packer, K. J.; Say, B. J. *Polymer* **1982**, 23, 694.
- 23) Ando, I.; Sorita, T.; Yamanobe, T.; Komoto, T.; Sato, H.; Deguchi, K.; Imanari, M. *Polymer* **1985**, 26, 1864.
- 24) VanderHart, D. L.; Perez, E. *Macromolecules* **1986**, 19, 1902.

Chapitre 3

La stratégie d'étude de la thèse débute avec le monde des systèmes 2D, duquel nous avons choisi comme représentant, les monocouches mixtes adsorbées sur les surfaces planes d'or. Afin d'obtenir des informations quantitatives sur les monocouches mixtes, nous avons utilisé des thiols ayant le ferrocène comme groupement terminal. C'est la stratégie de choix pour avoir des réponses électrochimiques.

L'article qui constitue le Chapitre 3 traite sur des effets importants dans la formation et les propriétés électrochimiques de ces monocouches mixtes. Les résultats offrent une bonne image sur l'optimisation de la stabilité de ce type des monocouches, à voir l'influence de la présence des sites défaut à la surface.

En effet, nos expériences démontrent que la surface en or avec plus de sites défaut conduit à des monocouches mixtes de meilleure qualité. Ceci se traduit par un recouvrement supérieur en ferrocène à la surface, par une organisation plus compacte de la monocouche et par une meilleure stabilité à la désorption en éthanol. Les résultats en voltampérométrie cyclique et en spectroscopie photoélectronique sont en bon accord pour mettre en évidence le rôle des sites défaut.

Les sites défaut offrent un attachement plus fort pour les ferrocénylalkanethiolates. De cette manière, le système réussit à vaincre les interactions entre les groupements ferrocène et le solvant, qui deviennent favorisées dans un milieu polaire, comme l'éthanol.

Adsorption and Desorption of Electroactive Self-Assembled Thiolate Monolayers on Gold[♦]

Raluca Voicu, Thomas H. Ellis,* Huangxian Ju,[†] and Dónal Leech[‡]

Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale Centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada

3.1 Abstract

The influence of different chemical pretreatments on the formation and electrochemistry of self-assembled mixed monolayers of 11-(ferrocenylcarbonyloxy)undecanethiol and *n*-decanethiol was examined using cyclic voltammetry (CV) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The «hot-etched» pretreated surface yields mixed monolayers with higher surface coverages of the electroactive thiol than a «cold-etched» surface. It is proposed that the former surface presents a greater percentage of higher energy binding sites than the latter surface. The higher stability of these sites for the ferrocenylalkanethiolate is confirmed by desorption experiments in ethanol. The electroactive species are shown to be in dynamic adsorption/desorption equilibrium with the ethanol solution, which helps to explain a number of important properties.

[♦]Reproduced with permission from *Langmuir* 1999, 15, 8170-8177. Copyright 1999 American Chemical Society.

* To whom correspondence should be addressed : phone (514) 343-6910; FAX (514) 343-7586; e-mail : ellis@chimie.umontreal.ca

† Permanent address : Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093, P. R. China.

‡ Present address : Department of Chemistry, National University of Ireland, Galway, Ireland.

3.2 Introduction

The publication of Nuzzo and Allara¹ marked the beginning of a tremendous research effort in the field of self-assembled monolayers (SAMs), especially monolayers of alkanethiolates on gold. These monolayers have attracted considerable attention because they provide a means to control interfacial properties for different applications.² Their structure and properties have been evaluated by many techniques, as outlined in a recent review.³ In particular, the effects of chain length, terminal group and self-assembling time on the structure and properties of the monolayers have been investigated thoroughly.⁴⁻¹²

The use of alkanethiols containing terminal redox-active groups opens up the possibility of obtaining more information about SAM structure and investigating mechanisms of electron transfer from the molecular layer to the electrode. Thus, many groups have reported on the electrochemical characteristics of mixed ferrocenylalkanethiolate/alkanethiolate self-assembled monolayers on gold electrodes.^{10,13-16} Both the shape and the peak potential of the redox waves are strongly affected by the interactions among the ferrocenylalkanethiolates in the SAM, and the interactions between the ferrocene groups and the electrolyte ions. The structure of these monolayers is also related to the self-assembly time. Usually, the process of self-assembly is almost complete within 10 minutes,¹⁷ but the adsorptive ability is different for various thiol molecules.^{12,18} The optimum coating time for an ordered structure of these mixed monolayers has been reported to be greater than 2 days.¹⁰

The formation of monolayers from solutions of mixed *n*-alkanethiols and ω -substituted alkanethiolates has been studied by various groups. Schlenoff *et al.* found that self-exchange of radiolabeled adsorbed alkanethiolates with unlabeled solution alkanethiols took place over ca. 24 hours.¹⁹ Whitesides and co-workers suggested, for the two-component systems HS(CH₂)_nX/HS(CH₂)_nCH₃ in ethanol (X = CH₂OH or CN) that the adsorption of the polar component is particularly unfavourable at low concentrations of the polar component in the solution.¹² This was attributed to poor solvation of the polar tail groups in the alkane monolayer provided by the methyl tail groups. Upon studying the co-adsorption of thiols and disulfides this group also found that the adsorption of the thiol was strongly preferred (75:1)^{11,12} and the exchange between different components reached equilibrium in 48 hours.²⁰ Collard and Fox studied the exchange of adsorbed thiolates with solution thiols, and the effect of chain length, solvent and concentration on the exchange rate, by using three families of ferrocenylalkanethiolates possessing different oxidation potentials.¹³ These authors, in agreement with Chidsey *et al.*,¹⁰ proposed that exchangeable thiols are located at defect sites arising in the monolayers from either defects in the underlying gold substrate, domain boundaries between chains tilted in different directions or imperfections in the chain packing caused by the presence of the more bulky ferrocene head-groups.

In light of the findings of Walczak *et al.*²¹ which establish that a step site is more energetic than a terrace site, the defect sites on the gold substrate would seem not to be the place of easily exchangeable molecules. Schlenoff *et al.*¹⁹ also

pointed out the existence of some un-exchangeable thiols at the surface, resulting from stronger binding at defect sites. It is well known that the nature of the surface is a very important factor in the determination of the final structure of the SAM.^{21,22,23a} For mixed monolayers, it is particularly important to understand the way that the surface defect sites influence SAM formation.

In this paper, we address this issue by studying the effect of substrate preparation, the total thiol solution concentration and the ratio of the components in the self-assembly solution on the composition of mixed monolayers of 11-(ferrocenylcarbonyloxy)undecanethiol (FcCOOC₁₁-SH) and 1-decanethiol (C₁₀-SH) formed on polycrystalline gold surfaces. We focus our attention on the influence of two different gold surface pretreatments on the final composition of the SAM, in terms of the coverage and the stability of the electroactive component. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), electrochemical techniques and desorption experiments are used to characterize the SAMs. From these results, a model is proposed to explain the observation that a «hot-etched» pretreatment of the gold surface (*vide infra*) yields SAMs that manifest a greater stability of the ferrocenylalkanethiolate monolayer. The desorption rates at stronger binding sites are proposed to be much slower compared to other sites. Our model presents common points to those of Schlenoff¹⁹ and Walczak²¹.

3.3 Experimental

Materials and Reagents. 11-(Ferrocenylcarbonyloxy)undecanethiol was synthesized and purified by a previously reported method.¹⁰ Its structure was confirmed by ¹H NMR spectroscopy. 1-Decanethiol (96 %) was purchased from

Aldrich Chemical Co. and used without further purification. Electrolyte solutions were prepared with deionized water from a Milli-Q purification system. Gold substrates were purchased from Evaporated Metal Film, Inc. (Ithaca, N. Y.), and consisted of 1000 Å of gold evaporated onto $1 \times 3 \times 0.2 \text{ cm}^3$ glass plates pre-coated with 50 Å of titanium to improve adhesion.

Monolayer Formation. Monolayers were formed by soaking freshly pretreated substrates in an unstirred coating solution at room temperature, for either 48 hours or 10 days (light was excluded during the adsorption step). The coating solutions contain various ratios of FcCOOC₁₁-SH and C₁₀-SH in absolute ethanol, with a total thiol concentration of 1.0 mM or 1.0 μM. The substrates were pretreated using one of two methods. The first consisted of soaking the substrate in a dilute boiling piranha solution (1:4 H₂O₂/H₂SO₄) (*Caution : extreme care must be taken to avoid contact with organic materials*) for about 1 min, rinsing thoroughly with water, hydrogen peroxide, water and then drying in a jet of nitrogen. We will refer to this as a «hot-etched» surface. The second pretreatment consisted of sonicating the gold substrate in a boiling solution of 50:50 ethanol/chloroform for 5 min, drying in a jet of nitrogen, covering with a room temperature piranha solution (1:3 H₂O₂/H₂SO₄) for 1 min, rinsing thoroughly with deionized water, hydrogen peroxide and water and drying again in a jet of nitrogen. This yields what we will call a «cold-etched» surface.

Overall, more than hundred monolayers were prepared in the course of this study. This was required due to the high sample-to-sample variability. The

reported coverages represent average values, and the results for individual samples are verified, typical results.

Electrochemical Measurements. A BAS-100B/W electrochemical analyzer (BAS, USA) was used for the electrochemical measurements. A conventional three-electrode cell was employed with a SAM-modified gold surface as the working electrode, a platinum wire auxiliary electrode and a Ag/AgCl reference electrode (3.0 M NaCl; BAS). All potentials are reported versus the Ag/AgCl reference at room temperature (20°C). Electrochemical measurements were performed in 1.0 M HClO₄. Oxygen was not excluded from the cell.

The real surface area of the bare pretreated substrate was determined by measuring the area of the gold oxide reduction peak at about +945 mV in 1.0 M H₂SO₄ after it was cycled from 0 to +1.6 V at 100 mV s⁻¹. The ratio of the real to the geometrical surface (1 cm²) area is called the roughness factor (the charge per unit of microscopic area is $Q_{\text{Au}_2\text{O}_3} = 729 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).^{23b} In this work, roughness factors of 1.06 ± 0.04 were routinely obtained for both surfaces.

The desorption experiments were carried out by immersion of an already modified substrate in ethanol. At different times, the substrates were removed, rinsed thoroughly with ethanol, analyzed by cyclic voltammetry, rinsed again with the solvent and re-immersed in fresh ethanol.

XPS. The samples were analyzed using a KRATOS AXIS HS X-ray photoelectron spectrometer (Kratos, Manchester, UK). The size of the analyzed area was about 1 mm². Monochromatized Al K α radiation was used for excitation and a 180⁰ hemispherical analyzer with a three-channel detector was employed.

The spectrometer was operated in Fixed Analyser Transmission (FAT) mode. High-resolution spectra were collected using 40 eV pass energy, with a spectral resolution of 0.2 eV. The pressure in the analyzer chamber was in the low 10^{-9} Torr during spectrum collection. Binding energies were referenced to the Au4f_{7/2} peak at 84.0 eV. Exposure times are 11 and 3 min for recording the Fe and C high-resolution spectra, respectively.

3.4 Results

1. Electrochemical Features. Cyclic voltammograms in 1M HClO₄ (see examples in Figure 3.1), obtained for gold substrates that have been immersed in mixed FcCOOC₁₁-SH/C₁₀-SH ethanolic solutions, are characteristic of a surface controlled ferrocene/ferricenium redox process.^{10,13} The apparent formal potential, E^0 , (determined from the mean of the oxidation and reduction peak potentials) for the ferrocene redox process in these monolayers increases gradually upon increasing the proportion of alkanethiol in the coating solutions. An observed increase in the charging current at potentials positive of the ferrocene oxidation wave with respect to that at potentials negative of this wave suggests a change in the structure of the monolayer upon oxidation to ferricenium ion.¹³

The surface coverage of electroactive ferrocenyl groups in the monolayer can be determined by integration of the charge beneath the voltammetric wave. A plot of ferrocene surface coverages on a «hot-etched» gold electrode vs. the mole fraction of FcCOOC₁₁-SH in the coating solution is shown in Figure 3.2.

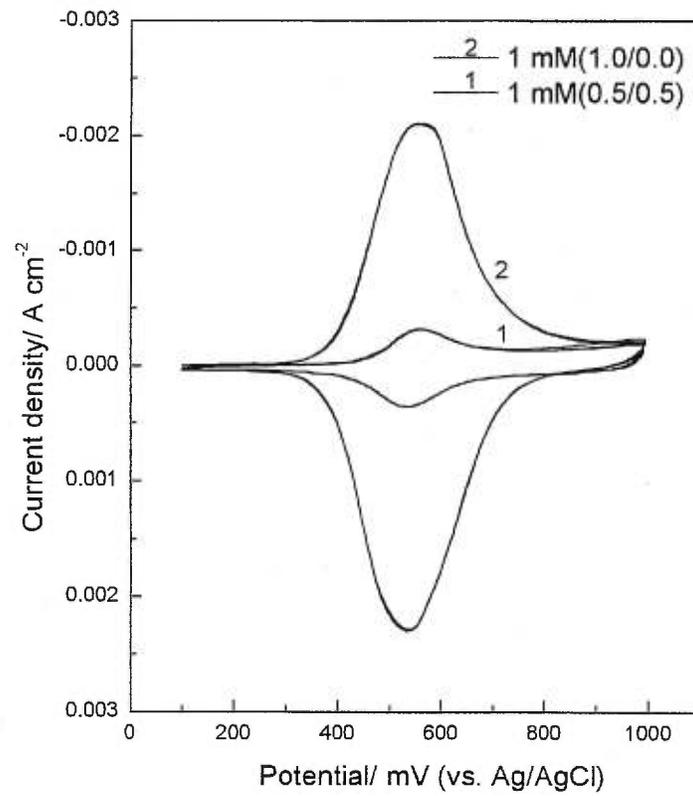


Figure 3.1

Composition effect on the cyclic voltammograms of monolayers on a «hot-etched» surface. The scan rate is 10 V/s.

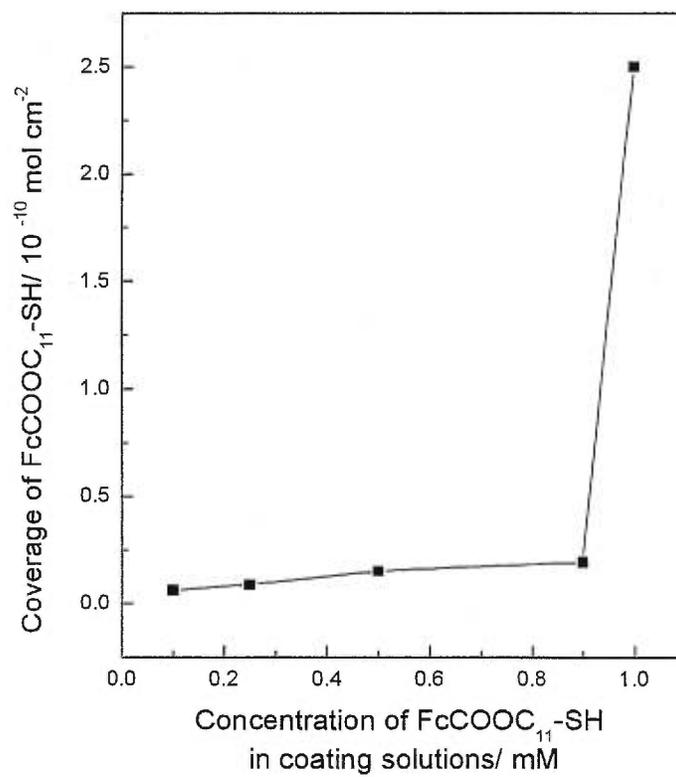


Figure 3.2

Surface coverage of FcCOOC₁₁-SH as a function of its mole fraction in coating solutions.

There is a weak increase in the amount of chemisorbed ferrocenylalkanethiolate with the increasing mole fraction of FcCOOC₁₁-SH and then an abrupt increase follows when the coating solution includes only FcCOOC₁₁-SH. Such a behavior has not been previously reported in the literature for this type¹⁰ of ferrocenylalkanethiolate mixed monolayers. A simple linear relationship between the ferrocenylalkanethiolate surface coverage and its mole fraction in the solution would be expected for strongly bound adsorbates (i.e. negligible desorption).^{10,15} The observed behavior can be explained in terms of different solubilities of the alkanethiolate components, and/or of different bonding sites existing at the surface of the pretreated gold substrates, both of which will affect the adsorption-desorption equilibria for the two components.

In the remainder of this work we shall explore these points by focusing on SAMs formed by immersion of substrates in the 1.0/0.0 and 0.5/0.5 FcCOOC₁₁-SH/C₁₀-SH solutions. We will investigate how the monolayers are affected by changes in the composition of the solution, the total thiol concentration and the substrate pretreatment.

2. Monolayer composition effect. The average ferrocene surface coverages obtained by adsorption from solutions of the two monolayer compositions with 1 mM and 1 μ M total thiol concentrations at the «hot-etched» and «cold-etched» gold surfaces are tabulated in Table 3.1. For the 0.5/0.5 solution, at a «hot-etched» gold surface with 1 mM total thiol concentration, we obtain only 6 % of the ferrocene surface coverage compared to a sample prepared from a 1.0/0.0 solution.

Table 3.1. Ferrocene surface coverages for monolayers obtained from two different coating solutions, each one of two concentrations and for two types of substrate (48 h immersion time).

Substrate type	Surface coverage ^a /10 ⁻¹⁰ mol cm ⁻²			
	1.0/0.0: FcCOOC ₁₁ -SH/C ₁₀ -SH		0.5/0.5: FcCOOC ₁₁ -SH/C ₁₀ -SH	
	1 mM	1 μM	1 mM	1 μM
Hot-etched	2.5 ± 0.6	1.6 ± 0.3	0.15 ± 0.02	0.12 ± 0.06
Cold-etched	2.7 ± 0.2	0.57 ± 0.04	0.025 ± 0.001	0.029 ± 0.004

^amean values

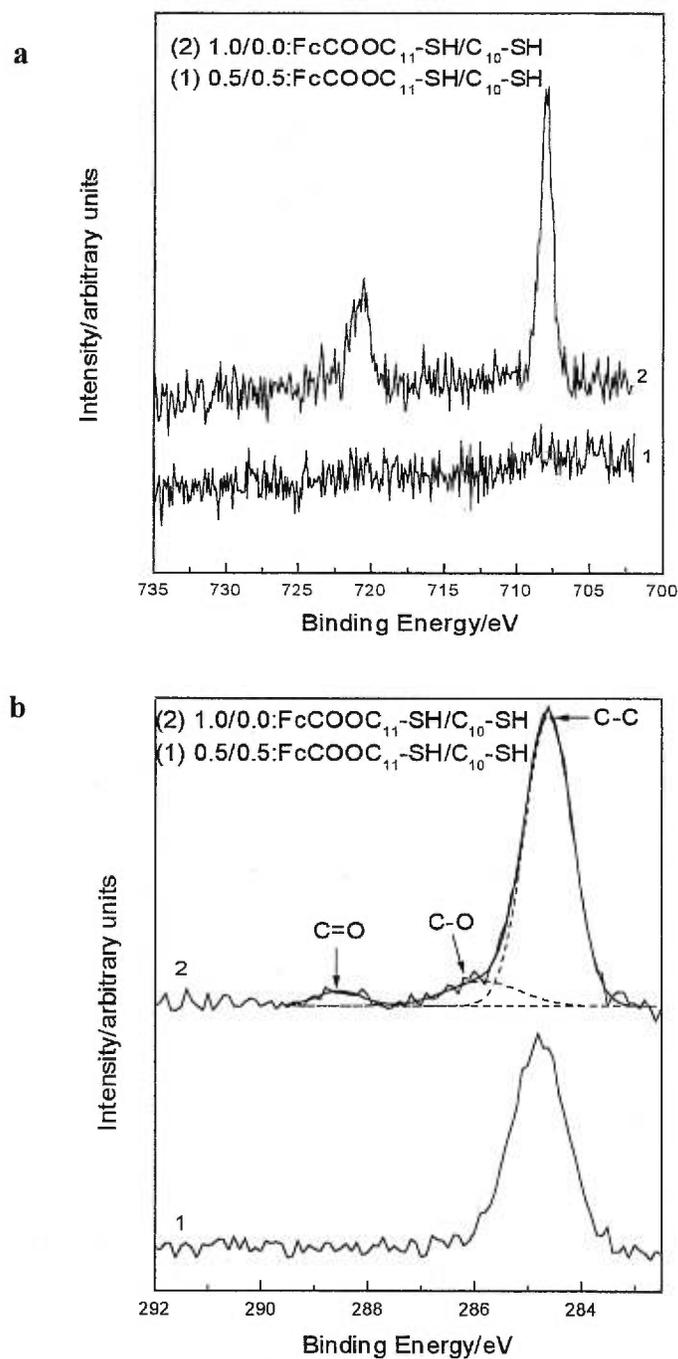
The voltammograms obtained for these two compositions are presented in Figure 3.1. The coverage obtained for the 0.5/0.5 mixed monolayer is much lower than the value expected from a statistical model (50 % of the 1.0/0.0 surface coverage) or for values obtained for similar SAMs by Chidsey *et al.*¹⁰ ($\sim 3 \times 10^{-10}$ mol cm⁻², which represents 67 % of the maximum coverage).

One explanation for this behavior is the relative solubility¹⁰ of the two components (FcCOOC₁₁-SH and C₁₀-SH) in the ethanol solvent. It is known that ethanol is a poor solvent for alkanethiols :¹¹ the room-temperature solubility of C₁₈ (for example) in ethanol is 0.0049 M compared to 0.51 M in hexane.¹⁹ Therefore, *n*-alkanethiols can diminish their free energy by adsorption to the surface (the amount of the coadsorbed *n*-alkanethiol in the monolayers cannot be as readily quantitated as can the amount of the ferrocenylalkanethiolate, but we assume that the total thiolate coverage is one monolayer.). In contrast, FcCOOC₁₁-SH is more

polar and will have a tendency to remain in solution, an environment where interactions are more favourable.^{12,18} Another important factor could be the nature of the substrate used. This will be further explored in subsequent sections.

The low ferrocene surface coverages obtained for monolayers prepared from 0.5/0.5 solutions was further substantiated using XPS. Fe 2p ($2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$) peaks were observed only for the 1.0/0.0 monolayer as shown in Figure 3.3a. In the case of the 0.5/0.5 monolayer, the Fe peaks are below the detection limit of the XPS. Another measure of the difference in the ferrocene surface coverage for the monolayers prepared from the 0.5/0.5 and 1.0/0.0 solutions is the fact that XPS C1s peaks corresponding to C-O (BE of 286 eV)^{23a} and C=O (BE of 288 eV)^{23a} were detected only for monolayers formed from the 1.0/0.0 solution (Figure 3.3b). XPS results also confirm that the adsorbates are chemisorbed onto the surface; the position of the sulfur S $2p_{3/2}$ peak is at 161.8-162 eV, within the margins proposed for chemisorbed S.^{23c,d} It should also be noted that we did not observe Ti peaks in the XPS spectra of these etched surfaces, so the results presented here are attributable to effects at the gold surface.

3. Total thiol concentration effect. Several papers have reported that the adsorption of alkanethiols from dilute solutions can result in the improved ordering of SAMs of short-chain alkanethiols on gold.^{24,25} Others factors considered to be important include the thermal annealing of the monolayers and the use of single-crystal substrates with large atomically flat domains.²⁴⁻²⁹ We have thus investigated the use of a 1 μ M total thiol concentration for the first time in this type of mixed monolayer.

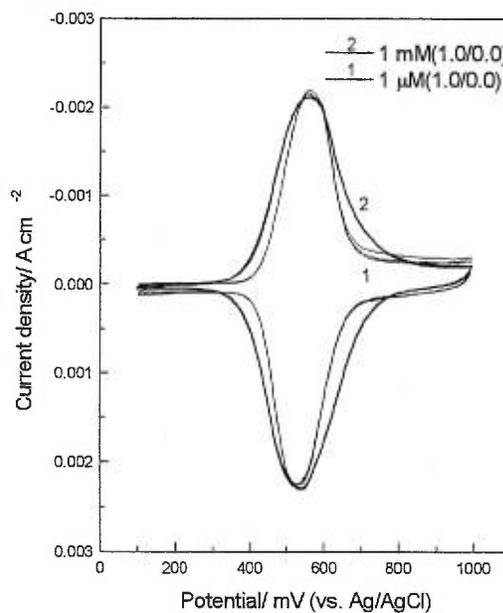
**Figure 3.3**

High-resolution XPS spectra for the (a) Fe 2p and (b) C 1s region for the monolayer obtained from (1) 0.5/0.5 : FcCOOC₁₁-SH/C₁₀-SH, 1mM solution and (2) 1.0/0.0 : FcCOOC₁₁-SH/C₁₀-SH, 1mM solution.

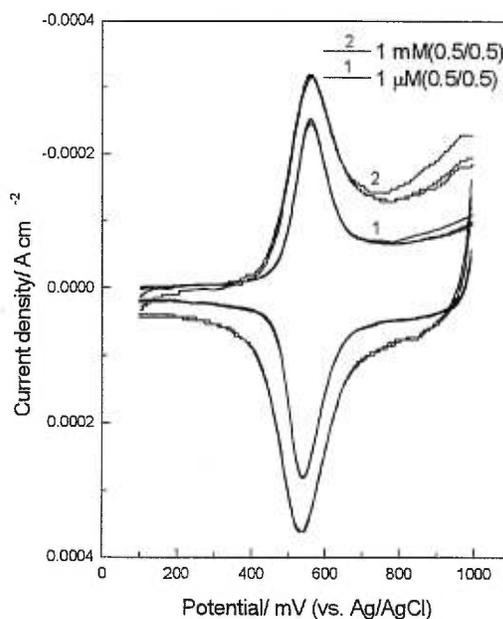
Comparison of cyclic voltammograms shown in Figures 3.4a and 3.4b demonstrates the different responses observed for monolayers obtained from solutions containing 1 μM and 1 mM total thiol concentration on a «hot-etched» gold surface. It can be observed that the electrochemical waves obtained from 1 μM solutions are narrower than those from 1 mM solutions. This may be due to decreased interactions between the ferrocene groups in the monolayers formed, and may be correlated with a better structural organization (increased order) of these monolayers.

The 1 μM total thiol concentrations yielded different surface coverages than those obtained from the 1 mM solutions with the same immersion time (48h). At this low concentration, the adsorption kinetics could be an influencing factor. We thus verified the role of the immersion time for the 1 μM solution. The ferrocene surface coverages ($\Gamma = 2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) obtained after 10 days immersion in 1 μM solutions (1.0/0.0) are not significantly increased compared to those obtained after 48 h ($1.6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) and didn't reach those ($2.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) obtained for monolayers formed from 1 mM solutions (1.0/0.0) after 48 h immersion. The influence of the immersion time on the ferrocene surface coverage of a 1 μM (0.5/0.5) solution was also investigated. These monolayers showed a slight increase in coverage with increased immersion times ($0.17 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ for 10 days versus $0.12 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ for 48 h immersion time). It is possible that the variations are too small to be significant at this low level of surface coverage when detected by cyclic voltammetry. All the surface coverages presented are average values.

a



b

**Figure 3.4**

Total thiol concentration effect on the voltammograms of a «hot-etched» surface immersed in (a) 1 μM (1.0/0.0) (1) and 1 mM (1.0/0.0) (2) solutions and (b) 1 μM (0.5/0.5) (1) and 1 mM (0.5/0.5) (2). The scan rate is 10 V/s.

The monolayers obtained from a solution of 1 μM thiol (0.5/0.5) on a «hot-etched» gold substrate yield almost ideal surface electrochemical responses. The full width at half maximum (fwhm) of 96 mV observed for the redox peaks of these monolayers is consistent with the behavior expected for non-interacting electroactive groups.³⁰ The splitting between the oxidation and reduction peaks, ΔE_p , at 10 V/s (35 mV) is inferior to the one (43.5 mV) obtained from a 1 mM thiol (0.5/0.5) solution, which is a signature of ideality and faster kinetics. It further reinforces the role of the *n*-alkanethiol diluent; the ferrocene groups are well separated from one another by the densely packed polymethylene regions, which also assure a constant distance between the electroactive groups and the electrode surface.¹⁰

4. Substrate pretreatment effect. The observed adsorption behavior could be indicative of the non-equivalence of the adsorption sites present on the surface of the polycrystalline gold used as substrate. The final morphology of the surface is strongly influenced by the nature of the pretreatment of the substrate. We were thus interested in examining the role played by two different surface treatments - chemical etching with hot or cold piranha as described in the experimental section. In order to compare the results for these two pretreatments, we again chose the two significant points of the series of mixed solutions : monolayers formed from 1.0/0.0 and 0.5/0.5 solutions, with total thiol concentrations of 1 mM and 1 μM and an immersion time of 48 h.

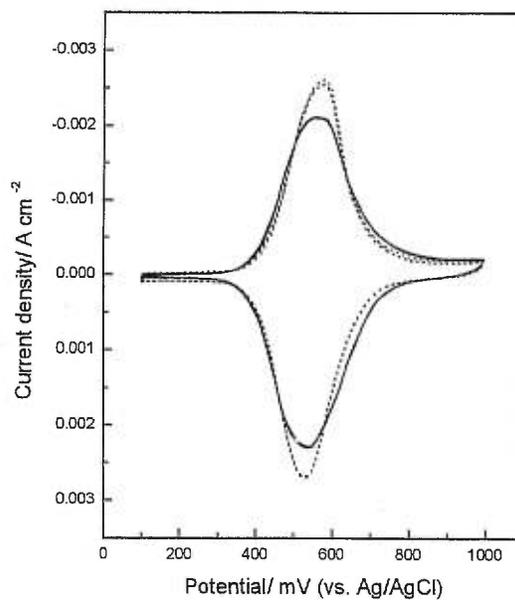
4.1. 1 mM solutions. Cyclic voltammograms (10 V/s) for the monolayers formed from 1 mM (1.0/0.0) solutions on the two types of surfaces investigated are shown

in Figure 3.5a. While similar ferrocene surface coverages are obtained, the redox peaks for monolayers formed at the «hot-etched» substrate are broader than those from the «cold-etched» substrate, a feature that indicates a greater extent of inhomogeneities in the microenvironment of the ferrocene groups at the former surface. This difference is even more obvious at slower scan rates (500 mV/s, Figure 3.5b), where a splitting in the redox peaks can be observed in the cyclic voltammogram of the «hot-etched» surface.

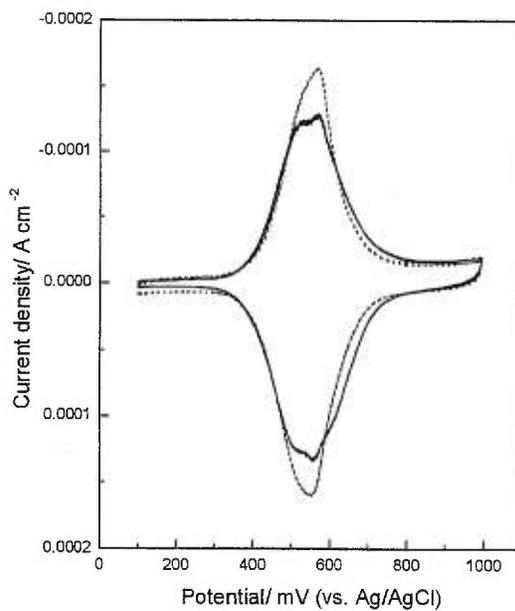
The cyclic voltammograms of SAMs formed from 0.5/0.5 solutions are shown in Figure 3.6a. In this case the ferrocene surface coverage on a «cold-etched» surface is only 17 % of that obtained at a «hot-etched» substrate. Also, a shift in $E^{0'}$ for the ferrocene/ferricenium surface-immobilized redox couple to a more positive value can be seen when passing from a «hot-etched» to a «cold-etched» surface. A more positive value could be indicative of a more hydrophobic environment for the ferrocene groups on the «cold-etched» than on the «hot-etched» substrate.^{10,15}

4.2. 1 μ M solutions. The cyclic voltammograms obtained for monolayers formed from 1.0/0.0 solutions (1 μ M, 48 h immersion time) at 10 V/s are shown in Figure 3.6b. The comparison between the monolayers formed on the two types of surfaces investigated yields some interesting trends. On the «cold-etched» surface we detected only 36 % of the ferrocene surface coverage of a «hot-etched» surface. This is in contrast with the monolayers formed from 1 mM total thiol concentrations, where surface coverages on the two surfaces were of the same order (*vide supra*).

a

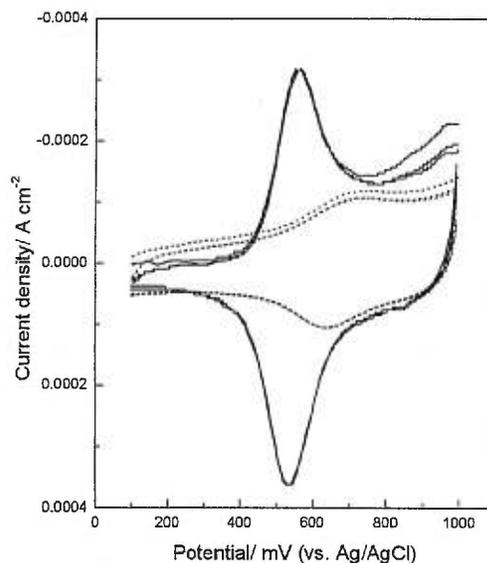


b

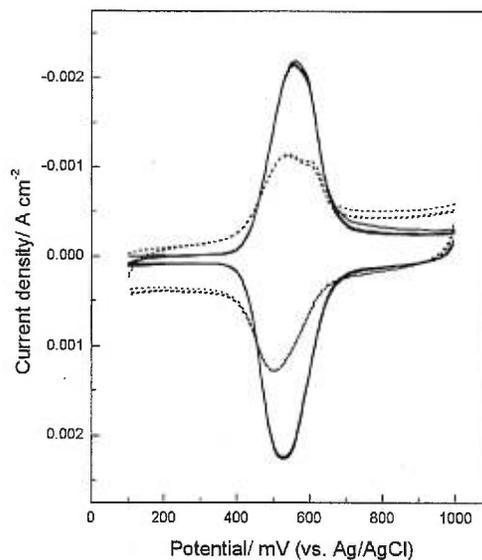
**Figure 3.5**

Cyclic voltammograms for a «cold-etched» surface (dotted line) and a «hot-etched» surface (solid line) immersed in a 1mM (1.0/0.0 : FcCOOC₁₁-SH/C₁₀-SH) solution. The scan rate is (a) 10 V/s and (b) 500 mV/s.

a



b

**Figure 3.6**

Pretreatment effect on the cyclic voltammograms of monolayers obtained from (a) 1 mM (0.5/0.5 : FcCOOC₁₁-SH/C₁₀-SH) solution and (b) 1 μM (1.0/0.0 : FcCOOC₁₁-SH/C₁₀-SH) solution. The dotted line is the «cold-etched» surface and the solid line is the «hot-etched» surface. The scan rate is 10 V/s.

A splitting of the anodic peak is also seen for monolayers obtained on a «cold-etched» surface at all scan rates. The cyclic voltammogram for a «hot-etched» surface is not split, thus the ferrocene groups are possibly in a more uniform environment than on a «cold-etched» substrate.

From the charging currents in the cyclic voltammograms and repetitive scanning of these monolayers it was ascertained that the monolayers obtained on a «cold-etched» surface are more permeable and less stable to electrochemical cycling than the monolayers formed on a «hot-etched» surface. The ferrocene surface coverage on «cold-etched» substrates represents only 24 % of that on «hot-etched» surfaces for monolayers obtained from 1 μM (0.5/0.5) solutions. The same trend was observed for 1 mM solutions with the same composition.

4.3. XPS. The XPS measurements show ferrocene surface coverages below the XPS detection limit for monolayers prepared from 0.5/0.5 solutions on the two surfaces studied. A common feature to both compositions (1.0/0.0 and 0.5/0.5) on the two surfaces is related to the sulfur S 2p_{3/2} peak position. The binding energy of this peak is indicative of a chemisorbed sulfur for the monolayers formed on the «hot-etched» and «cold-etched» surfaces. The XPS spectra recorded for the bare substrates etched with the two pretreatment steps indicate that the surfaces are similar in terms of contaminant level (the oxygen atomic concentration on the «cold-etched» substrate is slightly lower than on a «hot-etched» one). Moreover, it has been reported that, for long immersion times (>24 h), the presence of contaminants on the substrate does not influence the adsorption of alkanethiols on gold.²³ Even if an oxide would be formed on the surface, it has been proved that

the *n*-alkanethiols adsorb onto the preoxidized gold surface with a less than 48 h immersion time.^{23e} So, the different electrochemical behavior of the monolayers formed on both surfaces is related to the altered morphology of the gold substrate when pretreated differently.

5. Desorption. Experiments that address the stability of the monolayers by immersion in ethanol of a previously formed SAM were performed. Given the instability observed during electrochemical cycling of monolayers formed from 1 μ M (1.0/0.0) solutions on «cold-etched» surfaces, we were interested in performing desorption experiments to probe the stability of the monolayers. Hickman *et al.* have previously observed some loss in electroactivity for a ferrocenyl/alkanethiol monolayer on gold upon soaking in hexane.³¹ Collard and Fox, however, did not observe desorption of a similar monolayer immersed in ethanol.¹³ Soaking of other electroactive SAMs in nonaqueous electrolytes indicates instability.³²⁻³⁴ Schlenoff *et al.* reported the spontaneous desorption of radiolabeled (³⁵S) octadecanethiol SAMs on a variety of substrates when immersed in several solvents under ambient conditions.¹⁹ Great care however should be taken when comparing results from different groups, knowing the extreme sensitivity of the formation of SAMs to experimental conditions.

In this work we observe the loss in electroactivity of our mixed monolayers by measuring the changes in the ferrocene surface coverage at different periods of time after immersion in ethanol. The results are reported as ferrocene surface coverages as a function of the immersion time in ethanol, and are presented in Figure 3.7. Desorption from all layers studied is observed.

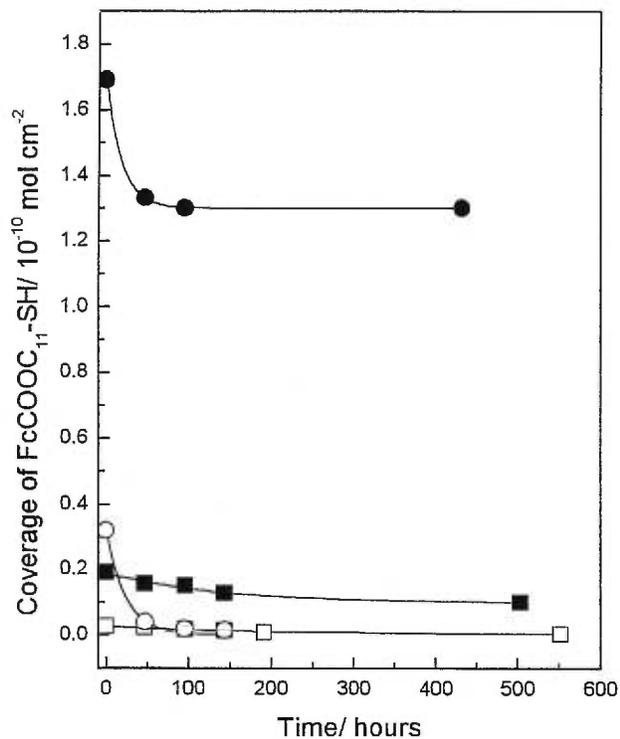


Figure 3.7

Surface coverage of $\text{FcCOOC}_{11}\text{-SH}$ as a function of immersion time in ethanol for monolayers (48 hours adsorption time) formed from $1\ \mu\text{M}$ (1.0/0.0) solution on «cold-etched» surface (○) and on «hot-etched» surface (●) and from $1\ \mu\text{M}$ (0.5/0.5) solution on «cold-etched» surface (□) and on «hot-etched» surface (■) (the solid lines are exponential fits of the data).

Monolayers formed from a 1.0/0.0 FcCOOC₁₁-SH/C₁₀-SH solution contain a phase which desorbs rapidly. In the case of a «hot-etched» surface, there is also a very significant component which remains on the surface even after extended soaking times.

In the case of the 0.5/0.5 mixed monolayers, the rapidly desorbing phase is not apparent. The «hot-etched» surface once again has a much higher coverage of stable ferrocenylalkanethiolates than the «cold-etched» surface.

3.5 Discussion

The results obtained for monolayers on the two pretreated surfaces suggests that these pretreatments provide different proportions of adsorption sites of differing binding energies.

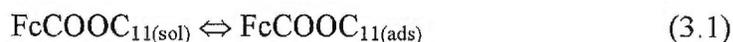
Specifically, we propose that a «hot-etched» surface possesses a much higher proportion of sites which assure a stronger binding of FcCOOC₁₁-SH, than a «cold-etched» surface. These sites are proposed to be defect-type sites (such as step-edges) and are responsible for much of the observed behavior. It was estimated by electrochemical methods²¹ that a step-edge site, for example, is almost 25 kJ/mol more energetic than a terrace site. The more energetic sites would compensate for the loss in solute-solvent interactions upon adsorption of FcCOOC₁₁-SH.

The desorption experiments shown in Figure 3.7 provide the most direct evidence that there is a much higher concentration of strongly bound ferrocenylalkanethiolates on the «hot-etched» surfaces. This more aggressive

treatment is likely to result in a larger density of stronger binding sites, as proposed above.

Also, comparison of the monolayers on the two pretreated surfaces (Figures 3.5 and 3.6) suggests that the monolayers formed on the «hot-etched» surfaces are less permeable than the ones formed on the «cold-etched» substrates, from measurements of the charging currents in the cyclic voltammograms. Another proof that the «hot-etched» pretreatment induced surfaces with different properties than the «cold-etched» one.

The difference in binding energy at defect (step-edges) and «normal» (terrace) sites will affect the adsorption/desorption equilibria. For the ferrocenylalkanethiolates adsorbed on terrace sites (the desorption of the *n*-alkanethiolates is presumed to be negligible at least in ethanol solutions), we could envisage an equilibrium between the solution and adsorbed phases,



This equilibrium is characterized by an equilibrium constant,

$$K = [\text{FcCOOC}_{11}]_{\text{ads}} / [\text{FcCOOC}_{11}]_{\text{sol}} \quad (3.2)$$

that is lower than that for the equilibrium adsorption on the step-edge sites. This equilibrium can be influenced by changing the total concentration of thiol in solution. The comparison between the monolayers formed from 1 mM and 1 μM solutions for each type of substrate reveals interesting trends, which appear to support the above model (the results are presented in Table 3.1).

1.0/0.0 FcCOOC₁₁-SH/C₁₀-SH

The coverage of the electroactive component in the monolayer formed from a 1.0/0.0 FcCOOC₁₁-SH/C₁₀-SH solution shows a dependence on the variation of the total concentration in the solution (for the two types of substrate).

To begin with, we see that for 1 mM solutions the ferrocene surface coverage is relatively insensitive to the pretreatment conditions. This is because both the strongly bound and the weakly bound sites are probably saturated at this concentration. This implies that a 1 mM concentration is sufficient to displace the equilibrium towards full surface coverage for both binding sites.

For the 1 μ M concentration, we hypothesize that only the strongly bound sites are saturated. The population of electroactive thiol adsorbed at terrace sites is low, compared to surfaces prepared by adsorption from the more concentrated thiol solutions. Figure 3.7 provides direct evidence for the presence of strongly-bound and weakly-bound ferrocenylalkanethiolates on the two surfaces prepared from 1 μ M solutions.

The population of ferrocenylalkanethiolates adsorbed on the lower energy terrace sites is expected to be affected by changes in the solution concentration. The «cold-etched» surface is assumed to possess a greater percentage of these sites, thus the ferrocene surface coverage on «cold-etched» surface will be strongly influenced by the dilution of the coating solution, as seen in Table 3.1.

0.5/0.5 FcCOOC₁₁-SH/C₁₀-SH

In contrast to the 1.0/0.0 monolayers, we do not observe a marked influence of the dilution of the total thiol concentration on the ferrocene surface

coverage in the mixed monolayers on both types of surface. Once again this can be understood in terms of the model proposed. On a thermodynamic basis (low solubility in EtOH, so tendency towards adsorption), preferential adsorption of the *n*-alkanethiol means that the ferrocenylalkanethiolates will be found preferentially on the sites possessing sufficient energy for the adsorption of the ferrocenylalkanethiolates. Reinforcement of the model is obtained from the desorption experiments. In contrast to the 1.0/0.0 monolayers, there is no rapid desorption phase which is characteristic of weakly bound molecules.

The non-defect sites will be exclusively occupied by *n*-alkanethiolates. This is because the desorption of *n*-alkanethiolates is negligible from normal (and defect) sites, at least in ethanol solutions. Grazing incidence FTIR experiments in our laboratory have shown that no significant desorption occurs from *n*-alkanethiolate monolayers that have been stored in ethanol for extended periods.

Thus, in the light of the results presented here, the defect sites on the gold substrate would seem not to be the place of easily exchangeable molecules. Schlenoff *et al.*¹⁹ demonstrated the existence of some un-exchangeable thiols at the surface, resulting from stronger binding at defect sites; they conclude that defect-rich surfaces improve stability of SAMs. Walczak *et al.*²¹ found that a step site is more energetic than a terrace site. These last authors present common points to our model.

3.6 Conclusion

The work presented in this paper improves our understanding of the factors which influence the formation of ferrocenylalkanethiolate SAMs. The morphology of the substrate is an important parameter in determining the structure and the stability of the SAMs formed. We have shown by CV and XPS that a «hot-etched» surface is a more appropriate substrate than a «cold-etched» one for the formation of stable FcCOOC₁₁-SH SAMs (pure or mixed with C₁₀-SH), due to stronger binding sites (such as step-edge sites) existing on the «hot-etched» surface. These sites assure the stability of the ferrocenylalkanethiolate monolayers.

We have also obtained SAMs displaying excellent electrochemical characteristics (ideality) from solutions of 1 μ M total thiol concentration. The monolayers obtained from a 1 μ M (0.5/0.5 FcCOOC₁₁-SH/C₁₀-SH) solution show the most «ideal» features, as determined by the full-width at half-maximum of the CV peaks (Figure 3.4b). The shape of the peaks and the peak-to-peak splitting (ΔE_p) of these monolayers approach ideality, when compared to similar monolayers formed from a 1 mM solution.

The desorption of ferrocenylalkanethiolates in ethanol reinforce the model proposed : the «hot-etched» surface presents sites which assure a better stability (stronger binding) of molecules than a «cold-etched» surface.

3.7 Acknowledgment

We thank Dr Farid Bensebaa for XPS measurements. We thank Francis Trudeau for the 11-(Ferrocenylcarbonyloxy)undecanethiol synthesis. The authors are grateful to Professor Antonella Badia (Université de Montréal) for critical reading of the manuscript. The support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche and the Groupe de Recherche en Physique et Technologie des Couches Minces is gratefully acknowledged.

3.8 References

- 1) Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, *105*, 4481.
- 2) Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, *109*, 3559.
- 3) Ulman, A. *Chem. Rev.* 1996, *96*, 1533.
- 4) a) Guo, L. H.; Facci, J. S.; McLendon, G. *J. Phys. Chem.* 1995, *99*, 8458.
b) Bensebaa, F.; Ellis, T.; Badia, A.; Lennox, R. B. *J. Vac. Sci. Technol. A* 1995, *13*, 1331. c) Folkers, J. P.; Laibinis, P.E.; Whitesides, G. M. *Langmuir* 1992, *8*, 1330.
- 5) a) Ohtsuka, T.; Sato, Y.; Uosaki, K. *Langmuir* 1994, *10*, 3658. b) Shimazu, K.; Ye, S.; Sato, Y.; Uosaki, K. *J. of Electroanal. Chem.* 1994, *375*, 409. c) Nuzzo, R. G.; Dubois, L. H.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, *112*, 558.
- 6) Bain, C. D.; Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, *111*, 723.
- 7) Walczak, M. M.; Chung, C.; Sole, S. M.; Widrig, C. A.; Porter, M. D.; *J. Am. Chem. Soc.* 1991, *113*, 2370.
- 8) Tirado, J. D.; Acevedo, D.; Bretz, R. L.; Abruña, H. D. *Langmuir* 1994, *10*, 1971.
- 9) Biebuyck, H. A.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *Langmuir* 1994, *10*, 1825.
- 10) Chidsey, C. E. D.; Bertozzi, C. R.; Putvinski, T. M.; Mujisce, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, *112*, 4301.

- 11) Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, *111*, 321.
- 12) Bain, C. D.; Evall, J.; Whitesides, G.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, *111*, 7155.
- 13) Collard, D. M.; Fox, M. A. *Langmuir* 1991, *7*, 1192.
- 14) Uosaki, K.; Sato, Y.; Kita, H. *Langmuir* 1991, *7*, 1510.
- 15) Rowe, G. K.; Creager, S. E. *Langmuir* 1991, *7*, 2307.
- 16) Cruanes, M. T.; Drickamer, H. G.; Faulkner, L. R. *Langmuir* 1995, *11*, 4089.
- 17) a) Sato, Y.; Frey, B. L.; Corn, R. M.; Uosaki, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1994, *67*, 21. b) Bensebaa, F.; Voicu, R.; Huron, L.; Ellis, T. H. *Langmuir* 1997, *13*, 5335.
- 18) Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, *111*, 7164.
- 19) Schlenoff, J. B.; Li, M.; Ly, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, *117*, 12528.
- 20) Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M. *Langmuir* 1993, *9*, 1766.
- 21) Walczak, M. M.; Alves, C. A.; Lamp, B. D.; Porter, M. D. *J. of Electroanal. Chem.* 1995, *396*, 103.
- 22) a) Creager, S. E.; Hockett, L. A.; Rowe, G. K. *Langmuir* 1992, *8*, 854. b) Guo, L-H.; Facci, J. S.; McLendon, G.; Mosher, R. *Langmuir* 1994, *10*, 4588.
- 23) a) Ishida, T.; Tsuneda, S.; Nishida, N.; Hara, M.; Sasabe, H.; Knoll, W. *Langmuir* 1997, *13*, 4638. b) Oesch, U.; Janata, J. *Electrochim. Acta* 1983, *28*, 1237. c) Bensebaa, F.; Zhou, Y.; Deslandes, Y.; Kruus, E.; Ellis, T. H.

- Surface Science* 1998, 405, L472. d) Castner, D.G.; Hinds, K.; Grainger, D. W. *Langmuir* 1996, 12, 5083. e) Ron, H.; Rubinstein, I. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 13444.
- 24) Camillone III, N.; Eisenberger, P.; Leung, T. Y. B.; Schwartz, P.; Scoles, G.; Poirier, E. E.; Tarlov, M. J. *J. Chem. Phys.* 1994, 101, 11031.
- 25) Truong, K. D.; Rowntree, P. A. *Prog. Surf. Sci.* 1995, 50, 207.
- 26) Fenter, P.; Eisenberger, P.; Liang, K. S. *Phys. Rev. Lett.* 1993, 70, 2447.
- 27) Bucher, J. P.; Sautesson, L.; Kern, K. *Langmuir* 1994, 10, 979.
- 28) Delamarche, E.; Michel, B.; Gerber, Ch.; Anselmetti, D.; Güntheradt, H. J.; Wolf, H.; Ringsdorf, H. *Langmuir* 1994, 10, 2869.
- 29) Schönenberger, C.; Jorritsma, J.; Sondag-Huethorst, J. A. M.; Fokkink, L. G. J. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 3259.
- 30) Murray, R.W. in *Electroanalytical Chemistry* Vol. 13; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker : New York, 1984; pp 191-368 and references therein.
- 31) Hickman, J. J.; Ofer, D.; Zou, C.; Wrighton, M. S.; Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 1128.
- 32) Groat, K. A.; Creager, S. E. *Langmuir* 1993, 9, 3668.
- 33) Ravenscroft, M. S.; Finklea, H. O. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 3843.
- 34) Curtin, L. S.; Peck, S. R.; Tender, L. M.; Murray, R. W.; Rowe, G. K.; Creager, S. E. *Anal. Chem.* 1993, 65, 368.

Chapitre 4

L'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur la structure des composés d'alkanethiolate d'argent à la température ambiante

4.1 Introduction

Les matériaux lamellaires d'alkanethiolate d'argent sont étudiés à température ambiante par plusieurs techniques spectroscopiques afin d'établir leur structure. Ce système a été préparé dans notre laboratoire pour différentes longueurs de chaîne alkyle.¹ Ainsi, des composés d'alkanethiolate d'argent, $\text{AgSCH}_2(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}_3$, où $n = 4, 7, 8, 12, 16, 18$, ont été synthétisés. Leur caractérisation par spectroscopie s'attachera aux questions concernant les informations sur la partie inorganique (Ag-S) des composés (spectroscopie UV-VIS en mode réflectivité diffuse), ainsi qu'aux détails structuraux de la partie organique (conformations des chaînes alkyles) du système (spectroscopie infrarouge, Raman et ^{13}C NMR). À l'aide de détails sur le plan moléculaire obtenus par ces techniques on peut suivre l'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur la structure de ces composés.

L'analyse élémentaire, la diffraction des rayons X de poudre et la spectroscopie XPS ont démontré la haute pureté, la stœchiométrie Ag : S de 1 : 1, la présence du thiolate (RS^-) et surtout, le même type de structure pour ces complexes polymères, indépendamment de la longueur de la chaîne alkyle.¹

Le modèle proposé dans notre publication ¹ décrivant la structure du système prévoit une chaîne polymère Ag-S en zigzag à partir de laquelle on retrouve les substituants alkyles orientés vers l'extérieur dans les deux sens. Ces unités polymères de type $(AgSR)_n$ peuvent être considérées comme des blocs. La structure lamellaire finale de composés d'alcanethiolate d'argent est obtenue par l'empilement de ces blocs dans l'espace. La Figure 4.1 illustre schématiquement les unités composantes, visualisées comme des blocs.

Une manière simple de vérifier le modèle proposé est le calcul de la distance S-S des alcanethiolates qui pointent dans le même sens. Pour ce faire, on a besoin des informations sur la coordination Ag-S, d'où l'intérêt des mesures en UV-Vis.

Nous sommes intéressés aussi par l'organisation des chaînes dans cette structure lamellaire. Les informations obtenues par spectroscopies infrarouge, Raman et ¹³C NMR ajouteront des confirmations pour le modèle de la structure des composés d'argent alcanethiolate.

4.2 Partie expérimentale

Matériaux et réactifs. Les complexes d'alcanethiolate d'argent ayant différentes chaînes alkyles ont été synthétisés conformément à la méthode déjà présentée dans le Chapitre 1 (section 1.2.1). Ces composés présentent une couleur blanche – jaune pâle. Les alcanethiols en provenance d'Aldrich ont été utilisés sans autre purification. Tous les autres réactifs ont été acquis de sources générales et furent utilisés tels quels.

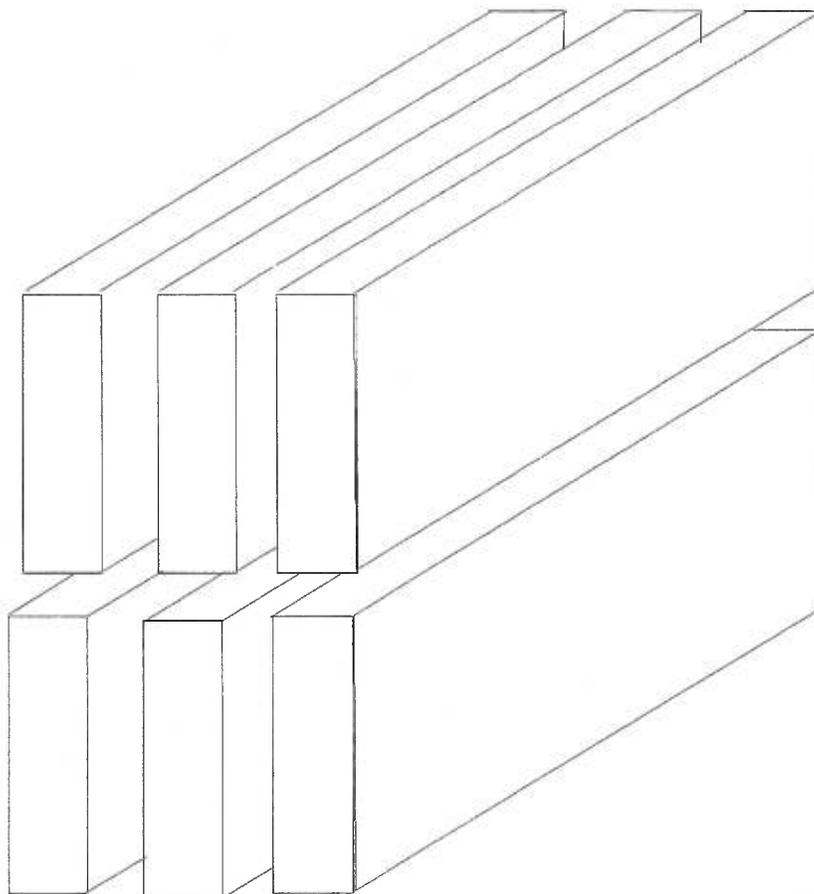


Figure 4.1

Représentation schématique des blocs constituant les composés d'alkanethiolate d'argent. Un bloc représente une unité polymère $(AgSR)_n$.

Spectroscopie UV-VIS. Les spectres électroniques dans le domaine UV-Vis ont été enregistrés en mode réflectivité diffuse à l'aide d'un spectromètre Cary/Varian 5E (laboratoire du prof. C. Reber, Université de Montréal). Le BaSO₄ a été utilisé comme référence.

Spectroscopie infrarouge. Pour l'acquisition des spectres infrarouges, on a utilisé un spectromètre Bomem MB-100 (détecteur DTGS) (laboratoire d'enseignement à l'Université de Montréal) en mode transmission à une résolution de 2 cm⁻¹. 100 balayages ont été enregistrés dans le domaine spectral de 4000 à 400 cm⁻¹. Les poudres d'alcanethiolate d'argent ont été déposées sur des disques en KBr à partir des suspensions concentrées en toluène. Un film uniforme a été obtenu par l'évaporation du solvant. Le trajet optique du faisceau infrarouge a été purgé à l'azote et le spectre de référence a été un disque propre de KBr. Des spectres infrarouges en mode photoacoustique ont été obtenus sur un spectromètre Mattson RS-1 (250 scans à une résolution de 8 cm⁻¹), directement sur les poudres sèches des composés.

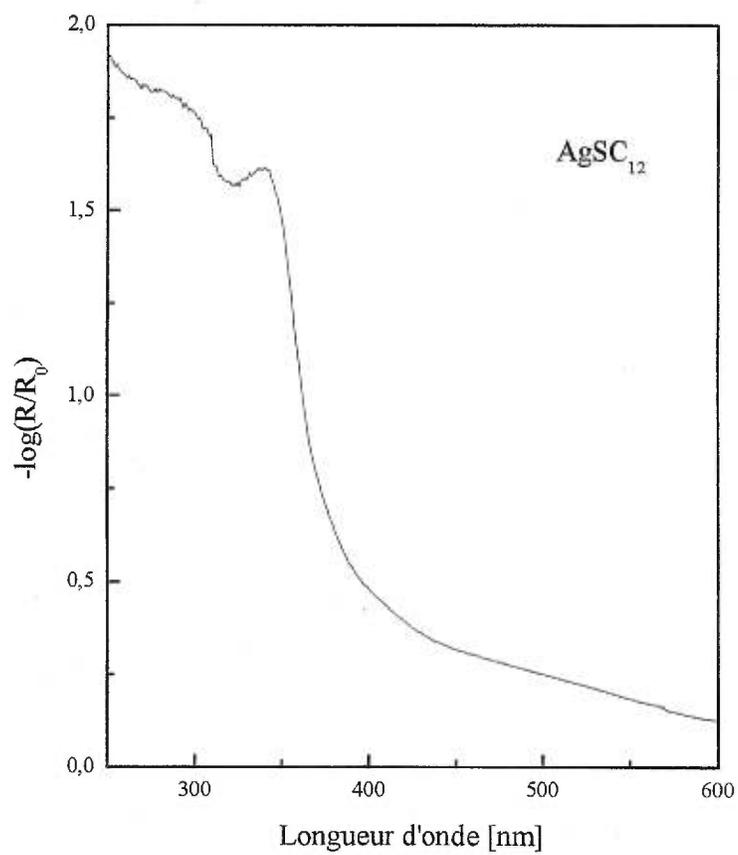
Spectroscopie Raman. Les spectres Raman ont été enregistrés dans le domaine 3000 à 100 cm⁻¹ sur un système FT-Raman Bruker (FRA 106) (CNRC-ICPET) équipé avec un détecteur de germanium, refroidi à l'azote liquide. Un laser Nd : YAG ($\lambda = 1.064 \mu\text{m}$) a été utilisé comme source d'excitation.

Spectroscopie ¹³C NMR. Les spectres de ¹³C CPMAS-NMR (75.47 MHz) à l'état solide ont été obtenus sur un spectromètre Bruker DSX-300 (Université de Montréal) avec un rotor en ZrO₂ de 4 mm. Le délai entre les impulsions a été de 4 s et le temps de contact de 5 ms. La rotation des échantillons se réalisait

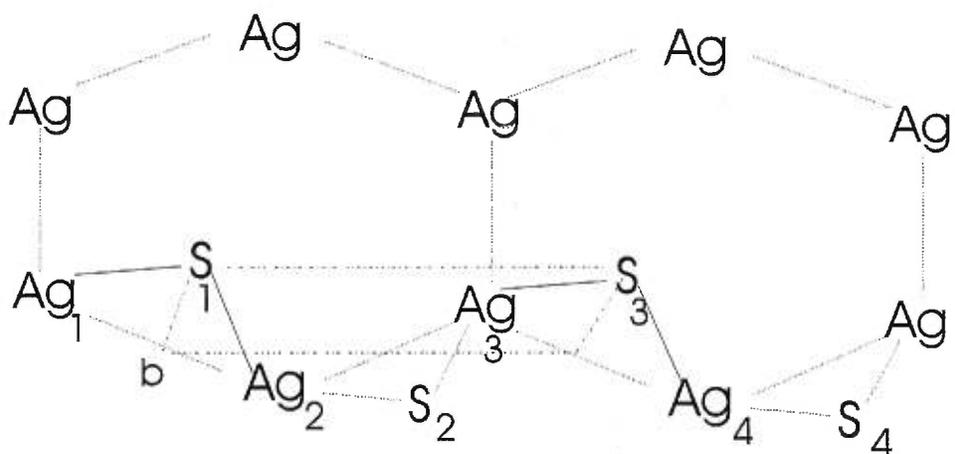
typiquement à 5 kHz et ~300 balayages ont été enregistrés en moyenne. La référence utilisée a été la glycine, qui présente un pic à 176.03 ppm par rapport au TMS.

4.3 Résultats et Discussion

Spectroscopie électronique. Pour ces mesures, nous avons choisi AgSC_{12} comme représentant de la série des composés à longue chaîne alkyle. Son spectre en mode réflectivité diffuse est illustré dans la Figure 4.2. On observe un maximum proéminent à 340 nm. Le spectre électronique est révélateur pour la coordination de l'argent dans ce composé. Il est connu dans la littérature des composés inorganiques qu'un tel spectre correspond à une coordination linéaire de l'argent, S-Ag-S.² Des études précédentes sur des thiolates d'argent montrent que les composés où l'argent présente une coordination linéaire sont blancs, tandis que ceux où la coordination est trigonale sont jaunes.²⁻⁶ L'absorption due à la transition de transfert de charge de thiolate vers l'argent coordonné linéairement doit apparaître à des énergies plus élevées que celle qui implique l'argent ayant une coordination trigonale.² Fait intéressant à remarquer, c'est que dans nos conditions de synthèse même AgSC_4 est blanc. Fijolek *et al.* avait proposé que pour des chaînes aussi courtes que 4 atomes de carbone, la forme la plus stable soit le composé jaune qui avait été associé avec une coordination trigonale pour l'argent.³ Tandis que dans notre cas, tout indique que dans les composés d'alcanethiolate d'argent, l'argent est coordonné linéairement.

**Figure 4.2**

Spectre UV-Vis de AgSC₁₂ en mode réflectivité diffuse.



$$\longrightarrow \text{Ag}_1\text{S}_1\text{Ag}_2 = 75,1^\circ$$

Figure 4.3

Représentation du calcul de l'angle AgSAg.

Alors, la distance a une valeur de 2.37 \AA ⁷ et ce type de coordination linéaire donnera naissance à des zigzags Ag-S, comme déjà retrouvés dans d'autres composés inorganiques impliquant l'argent et le soufre.

Dance *et al.* avait observé que les zigzags peuvent se rapprocher de telle sorte que la plus petite distance entre les atomes d'argent ait une valeur de 2.89 \AA , comme dans l'argent métallique.²

Dans notre modèle,¹ nous considérons un arrangement hexagonal pour les atomes d'argent. Ainsi, toutes les distances Ag-Ag seront de 2.89 \AA . Avec cette hypothèse, on devrait retrouver la même distance S \leftrightarrow S comme pour les alcanethiolates adsorbés sur les surfaces d'argent, qui est de l'ordre de $4.6 - 4.7 \text{ \AA}$.⁸

Dans ces conditions, un simple calcul trigonométrique (Figure 4.3) donne comme résultat pour l'angle Ag-S-Ag une valeur de 75.1° . Cet angle est de l'ordre de 101° dans d'autres composés de type $(\text{AgSR})_n$.²

Une distance S \leftrightarrow S de 5 \AA pour les alcanethiolates pointant dans la même direction confirme un empilement dense des chaînes alkyles et supporte complètement le modèle proposé.¹ Une densité élevée des chaînes alkyles se traduira par leurs conformations qui seront explorées dans les sections suivantes.

Spectroscopie vibrationnelle.

(i) FTIR. Les spectres infrarouges des différents composés d'alcanethiolate d'argent dans la région de l'élongation C-H ($3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$) sont représentés dans la Figure 4.4.

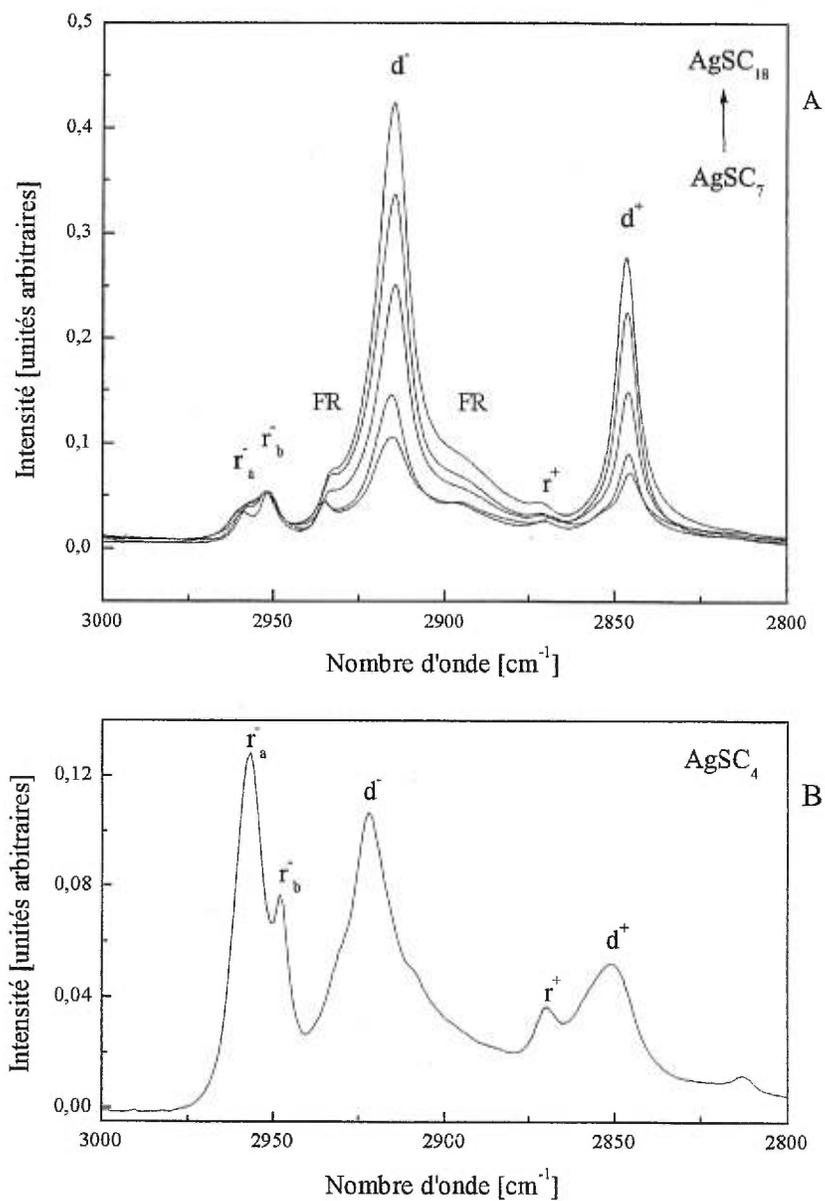


Figure 4.4

Le domaine de l'élongation C-H dans les spectres infrarouges (mode transmission) des composés AgSC_n, pour n = 4, 7, 8, 12, 16, 18.

La position des pics les plus intenses, qui appartiennent aux élongations asymétriques, d^- , et symétrique, d^+ , de CH_2 , est de $2915 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ et $2847 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, respectivement. Ces valeurs restent les mêmes pour toute la série de complexes d'alcanethiolate d'argent comprise entre $n = 7$ et 18 atomes de carbone (Figure 4.4A).

Les pics mentionnés sont des indicateurs de la conformation des chaînes alkyles, comme déjà démontré pour les monocouches d'alcanethiolates sur des surfaces métalliques,⁹⁻¹¹ les nanoparticules modifiées par des alcanethiolates,^{12,13} et *n*-alcane.^{14,15}

De très bonnes monocouches auto-assemblées d'eicosanethiolate (C_{22}) sur des substrats métalliques présentent des pics à 2917-2918 et 2848-2950 cm^{-1} , respectivement. Par ailleurs, les nanoparticules modifiées par C_{20} ont aussi pour ces indicateurs des valeurs de 2918 et 2848 cm^{-1} .

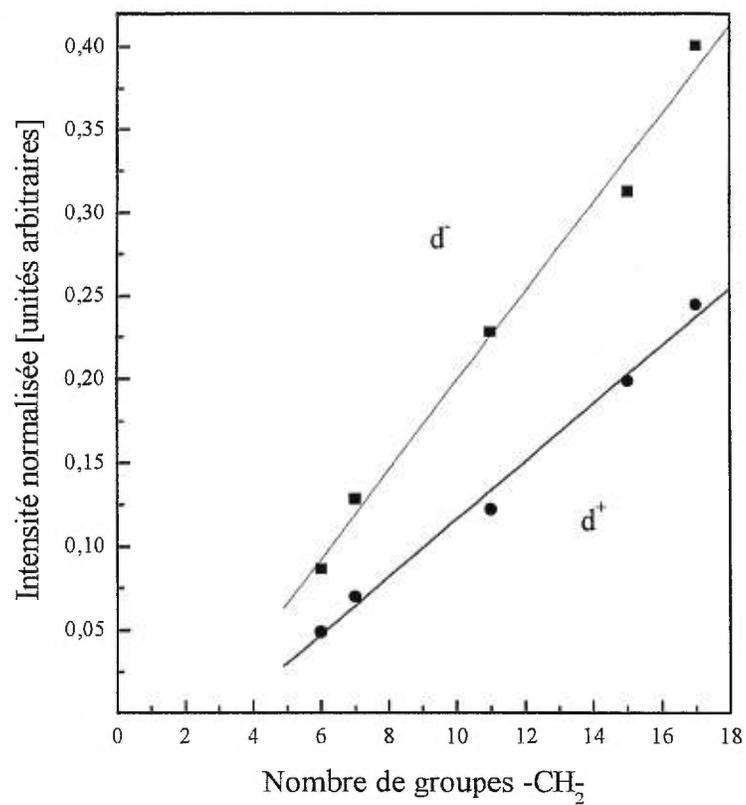
Alors, le système lamellaire présenté ici possède un ordre conformationnel remarquable à la température ambiante, indépendamment de la longueur de la chaîne alkyle. Les spectres indiquent une proportion très élevée des conformères trans. En effet, à température ambiante, les composés d'alcanethiolate d'argent représentent le système le plus ordonné du point de vue conformationnel étudié jusqu'à présent, comparativement à d'autres systèmes métal alcanethiolate. La même région spectrale est aussi présentée pour AgSC_4 dans la Figure 4.4B. La position des pics d'élongation de CH_2 est déplacée vers les nombres d'onde plus élevés. Les valeurs de 2922 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} pour d^- et d^+ , respectivement, dans AgSC_4 traduisent la présence d'un certain pourcentage de désordre

conformationnel (conformères gauches). De toute manière, ce pourcentage ne peut pas être élevé, étant donné que la position des pics est intermédiaire entre ceux observés pour les *n*-alcane cristallins ^{14,16,17} (2846-2850 et 2916-2918 cm⁻¹), et ceux caractéristiques aux *n*-alcane liquides ¹⁸ (2854-2856 et 2924-2928 cm⁻¹). Il est possible aussi que ce déplacement soit lié au fait que les premiers deux ou trois méthylènes apparaissent à un autre nombre d'onde que le reste de la chaîne (*vide infra* – Figure 4.5). Comme la chaîne alkyle comporte seulement 3 groupements -CH₂-, le signal du -CH₃ est plus intense par rapport au pic d', comparativement aux autres composés avec les chaînes alkyles plus longues (Figure 4.4A).

En observant le pic correspondant à l'élongation asymétrique du groupement -CH₃ (autour de 2950 cm⁻¹) sur toute la série des longueurs de chaîne alkyle étudiée, on peut remarquer des changements dans l'allure du pic en passant de AgSC₄ vers AgSC₁₈. Ce mode de vibration est constitué de deux pics : \bar{r}_a à ~2960 cm⁻¹ et \bar{r}_b à ~2953 cm⁻¹. Premièrement, pour les chaînes ayant 4 et 7 atomes de carbone on peut observer ces 2 pics attribués au \bar{r}_a et \bar{r}_b . Le pic est dédoublé et bien résolu. Une fois que la chaîne devient plus longue (pour 8, 12, 16 et 18 atomes de carbone), \bar{r}_a devient de plus en plus faible en intensité, étant moins bien résolu par rapport au \bar{r}_b . C'est bien connu en littérature que pour observer un seul pic appartenant à l'élongation asymétrique du CH₃, donc que \bar{r}_a et \bar{r}_b soient dégénérés et apparaissent comme un seul pic large, il faut que CH₃ ait au moins une symétrie C₃, donc qu'il tourne autour de l'axe C₃. Mais pour les composés d'alcane-thiolate d'argent, il doit y avoir des effets subtils sur les chaînes alkyles, qui empêcheront à un certain degré la rotation du CH₃, à cause,

probablement, de l'empilement des rubans d'alcanethiolate d'argent. Dans ces conditions, les deux vibrations asymétriques ne sont plus équivalentes et apparaîtront comme deux pics, dû aux interactions intramoléculaires et intermoléculaires entre les chaînes alkyles à l'intérieur du même ruban et entre des rubans avoisinants.¹⁹ Alors, même en présence de la rotation du CH₃, les effets subtils sur la chaîne alkyle semble affecter plus le mode \bar{r} pour des chaînes courtes, là où on observe un dédoublement net du pic. Deuxièmement, on peut observer un changement dans l'intensité relative de deux composantes du pic \bar{r} , en variant la longueur de la chaîne de C₄ à C₁₈. Pour AgSC₄, \bar{r}_a devient plus intense que \bar{r}_b , tandis que pour les chaînes alkyles avec 7 à 18 atomes de carbone, \bar{r}_a est moins intense que \bar{r}_b , comme déjà observé pour les *n*-alcane (*n*-C₄H₁₀ – *n*-C₂₀H₄₂).¹⁴ Cet inversement dans l'intensité relative pour AgSC₄ pourrait être lié à un effet de rapprochement du zigzag Ag-S. Comme la chaîne est courte, le groupement CH₃ se retrouvera plus près du zigzag Ag-S. Ceci rappelle les monocouches d'alcanethiols (C₄²⁰ à C₁₇²¹) adsorbés à des surfaces métalliques, qui présentent la même intensité relative pour les pics \bar{r} ($\bar{r}_a > \bar{r}_b$) que AgSC₄, à cause de l'orientation du CH₃ par rapport à la surface métallique et des règles de sélection valables dans ces situations.⁹ Au fur et à mesure que la longueur de la chaîne alkyle augmente dans les composés d'alcanethiolate d'argent, l'effet se perd, et l'intensité relative de ces deux pics ressemble aux *n*-alcane.

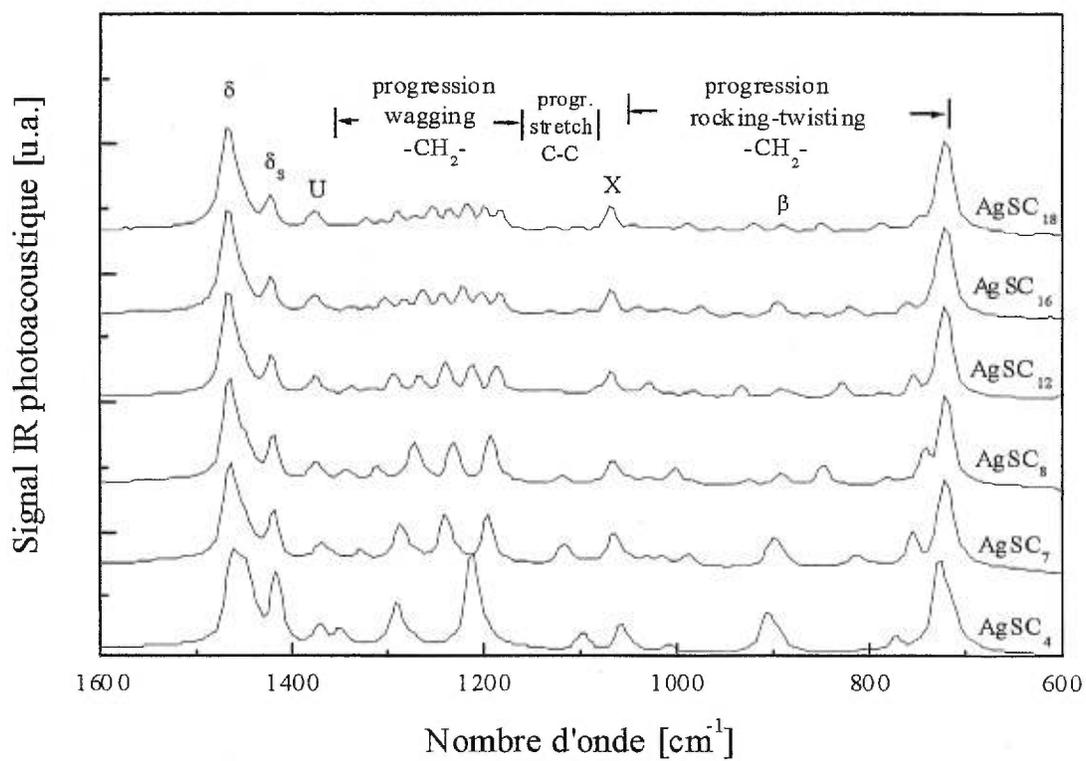
La Figure 4.5 représente l'intensité normalisée (par rapport au pic \bar{r}_b) des pics d'élongation de CH₂ en fonction du nombre de groupements CH₂ dans les composés étudiés.

**Figure 4.5**

L'intensité normalisée (par rapport au pic τ_b) des pics d'élongation de CH₂ en fonction du nombre de groupements CH₂.

On observe une augmentation linéaire de l'intensité avec la longueur de la chaîne. Aussi, la droite met en évidence le fait que les premiers 2 ou 3 méthylènes ne contribuent pas à l'intensité des pics mesurés, donc ont un comportement particulier. Probablement, un déplacement dans la position des premiers méthylènes sera responsable pour cet effet, comme suggéré par des substitutions isotopiques sur les composés d'alcanethiolate d'argent (Chapitre 6).

Le domaine spectral compris entre 1500 et 700 cm^{-1} apporte encore plus de support pour l'ordre conformationnel de ce système. Les spectres présentés (Figure 4.6) mettent en évidence toutes les progressions des pics appartenant aux balancement (W_i pour *wagging*) et rotation plane – torsion (P_k pour *rocking-twisting*) de CH_2 , dont l'attribution a déjà été publiée.¹ Ces pics sont caractéristiques des conformations complètement trans des chaînes alkyles. Le pic intense observé autour de 1469 cm^{-1} (δ) est probablement l'indicateur le plus utilisé afin d'établir le type d'empilement des chaînes alkyles.²² De nouveau on observe une différence pour AgSC_4 par rapport aux autres longueurs de chaîne : le pic se retrouve à 1462 cm^{-1} avec un épaulement à 1450 cm^{-1} . Pour un empilement orthorhombique ou monoclinique, où on retrouve deux orientations des chaînes par maille élémentaire, ce pic apparaît complètement dédoublé (1475 cm^{-1} et 1462 cm^{-1}), à cause des interactions inter-chaînes.^{23,24} Par ailleurs, ce pic n'est plus dédoublé pour un empilement triclinique, qui présente une seule orientation des chaînes par maille élémentaire.²⁵ Le premier pic dans la série des modes *rocking* de CH_2 (P_1 à $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$) est aussi dépendant de l'empilement des chaînes alkyles.

**Figure 4.6**

Les spectres infrarouges (mode photoacoustique) dans le domaine 600 – 1600 cm⁻¹ pour différents composés d'alkanethiolate d'argent.

Deux composantes d'intensité comparable apparaîtront pour un empilement orthorhombique ou monoclinique et seulement une, dans le cas d'un empilement triclinique.

Les spectres présentés dans la Figure 4.6 établissent que toute la série des composés d'alkanethiolate d'argent présente un empilement caractérisé d'une seule orientation des chaînes par maille élémentaire (triclinique) à température ambiante, conformément à l'allure des pics δ et P_1 .

Le régime de basses températures pourrait influencer l'empilement des chaînes alkyles. Afin de tester cette possibilité, nous avons enregistré le spectre de dodécane-thiolate d'argent à très basse température (Figure 4.7). Le dodécane-thiolate d'argent a été choisi comme représentant de la série étudiée. En regardant le spectre à $-158\text{ }^\circ\text{C}$ par rapport à celui à température ambiante, on observe de façon générale que le refroidissement a un effet d'ordre supplémentaire sur les chaînes alkyles : à $-158\text{ }^\circ\text{C}$ les pics sont plus étroits, donc plus intenses et déplacés généralement vers des nombres d'onde inférieurs. Dans la région spectrale caractéristique aux élongations, on observe 2 composantes bien définies pour le pic \bar{r} (2960 cm^{-1} et 2951 cm^{-1} pour \bar{r}_a et \bar{r}_b , respectivement). Cet effet est tout à fait normal : à $-158\text{ }^\circ\text{C}$, la rotation du groupement CH_3 est totalement empêchée et les 2 modes de vibration asymétrique sont bien observés.

Pour le pic sensible à l'empilement des chaînes, on n'observe pas de dédoublement à $-158\text{ }^\circ\text{C}$. Sa position est juste déplacée vers des nombres d'onde supérieurs par 0.7 cm^{-1} .

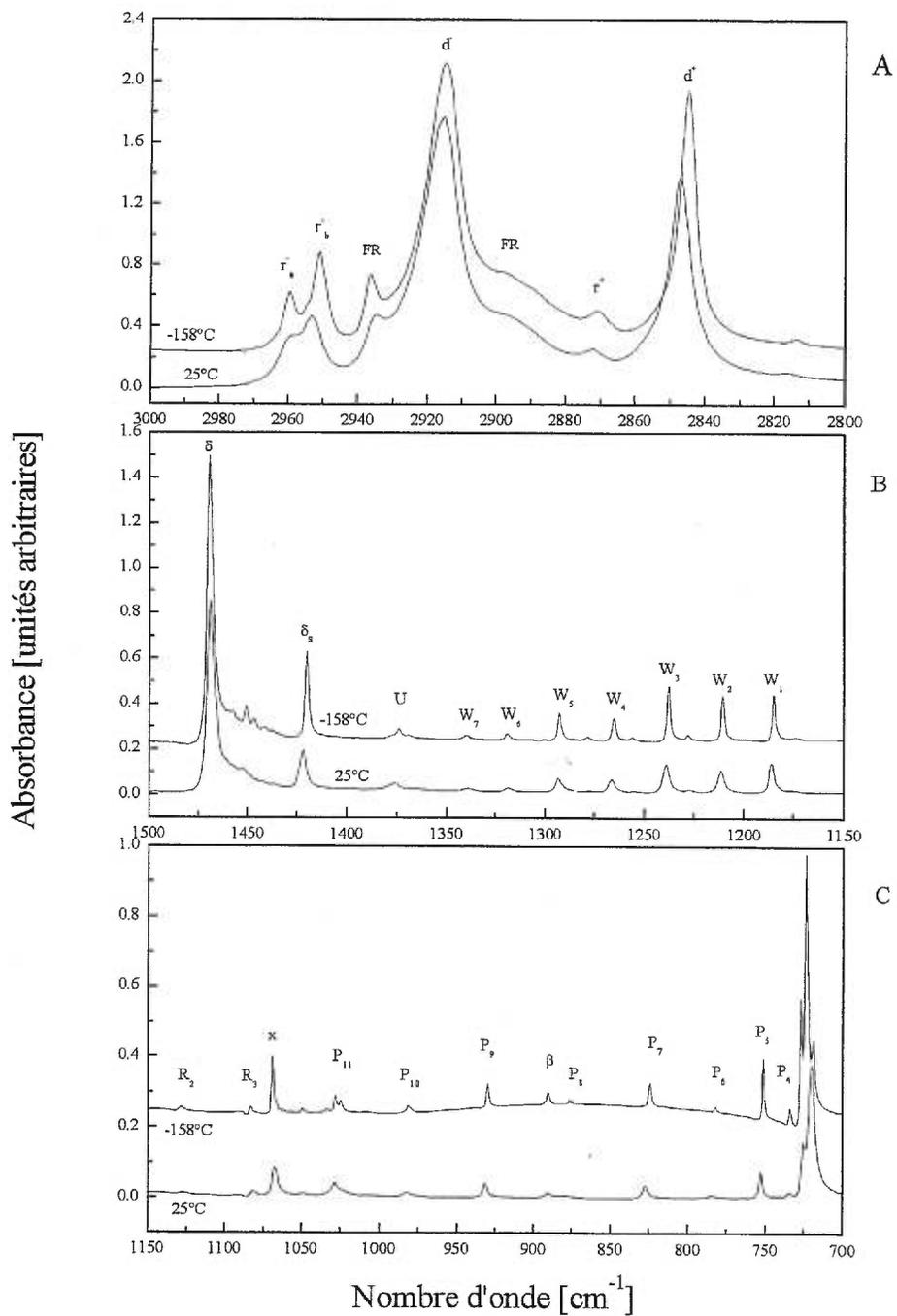


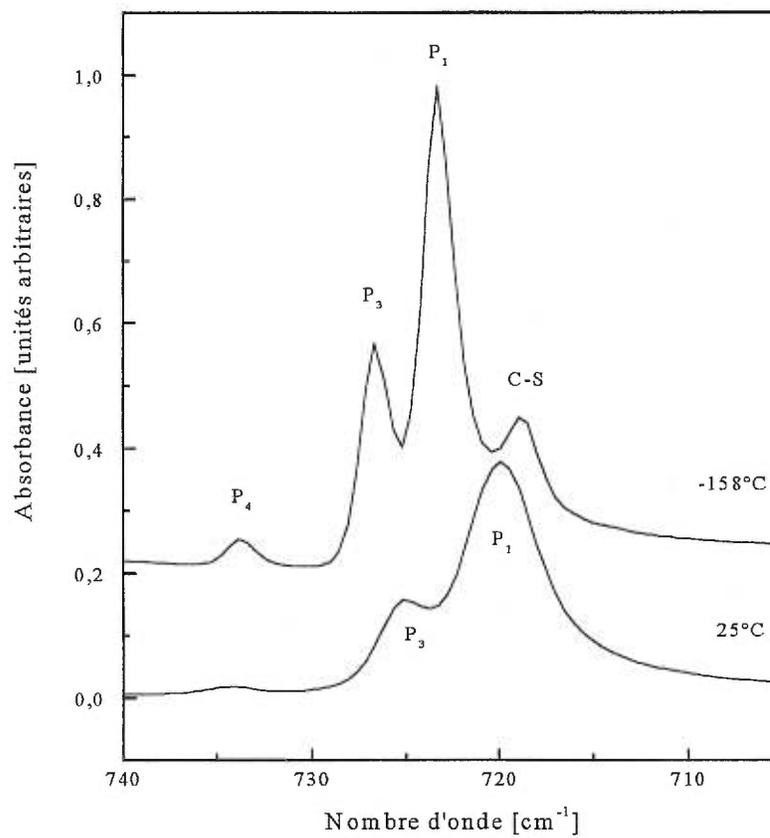
Figure 4.7

Spectres infrarouges (mode transmission) de AgSC₁₂ à -158 °C et à la température ambiante.

Ce faible changement suggère une variation subtile dans l'empilement des chaînes et non pas une transition abrupte impliquant un changement d'empilement, comme observé dans les *n*-alcane.¹⁹ La position de la majorité de membres, W_i , de la série de *wagging* de CH_2 diminue de $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$.

Entre les pics W_i on observe des signaux faibles en intensité, dont la position augmente par $0.6\text{-}0.9 \text{ cm}^{-1}$. Ces derniers semblent être les pics de la série purement *twisting* de CH_2 , qui deviennent un peu plus intenses à basse température. Cette série a été observée dans les *n*-alcane.^{26,27} Les pics de la progression d'élongation C-C se déplacent vers des nombres d'onde plus élevés par $\sim 1.2 \text{ cm}^{-1}$.

Tous les membres de la progression de *rocking-twisting* de CH_2 diminuent leurs positions de 0.5 jusqu'à 3 cm^{-1} à $-158 \text{ }^\circ\text{C}$. Il y a tout de même une exception frappante dans cette série : les deux premiers termes, P_1 et P_3 , présentent trois composantes, dont celle située à 723.3 cm^{-1} qui est très intense. Nous avons illustré séparément ces pics dans la Figure 4.8, pour une meilleure clarté. Nous ne comprenons pas actuellement pourquoi ces deux premiers termes, P_1 et P_3 , se déplacent vers des nombres d'onde plus élevés à basse température. Ces pics contiennent le pourcentage le plus élevé de caractère *rocking*, dont P_1 est le mode purement *rocking* du CH_2 . Il semble que ce mode est le plus influencé par le changement subtil dans l'empilement des chaînes à $-158 \text{ }^\circ\text{C}$. L'attachement des chaînes alkyles au zigzag polymère Ag-S doit jouer un rôle important dans ces changements, en diminuant la capacité des chaînes alkyles de modifier complètement leur empilement.

**Figure 4.8**

Spectres infrarouges (mode transmission) de AgSC₁₂ à -158 °C et à la température ambiante dans le domaine spectral de 740 à 705 cm⁻¹.

Afin de vérifier l'attribution de pics P_1 et P_3 dans le spectre à -158 °C nous représentons (Figure 4.9) les positions des membres de la progression *rocking-twisting* de CH_2 versus la phase, φ_k .¹ Les pics suivent la courbe générale, en suggérant que l'attribution soit correcte.

Le troisième pic observé à -158 °C devrait être probablement dû au lien C-S. Sa position (718.8 cm^{-1}) est déplacée vers des nombres d'onde plus petits par rapport à celle mesurée à la température ambiante, comme on verra dans les spectres Raman (*vide infra*).

(ii) Spectroscopie Raman. La spectroscopie Raman offre l'avantage de pouvoir explorer le domaine spectral situé à de faibles nombres d'onde ($< 400 \text{ cm}^{-1}$) et aussi d'observer des pics qui en infrarouge ne sont pas visibles, comme par exemple le mode de vibration de la liaison C-S. Ce dernier avantage sera d'intérêt dans notre étude, donc nous nous concentrerons dans la discussion particulièrement sur le pic correspondant à la liaison C-S.

La Figure 4.10 illustre les spectres Raman de plusieurs composés d'alcanethiolate d'argent dans le domaine $870 - 3000 \text{ cm}^{-1}$. Dans la Figure 4.11 on retrouve aussi les spectres Raman des mêmes composés, mais dans la région spectrale comprise entre 620 et 740 cm^{-1} . Le spectre du composé AgSC_2 , disponible d'une étude antérieure,²⁸ a été ajouté à la série de plusieurs longueurs de chaînes.

L'attribution des différents pics observés est identifiée dans la Figure 4.10, à partir des travaux réalisés sur des monocouches d'alcanethiolates auto-assemblées sur des substrats métalliques.^{3,29-31}

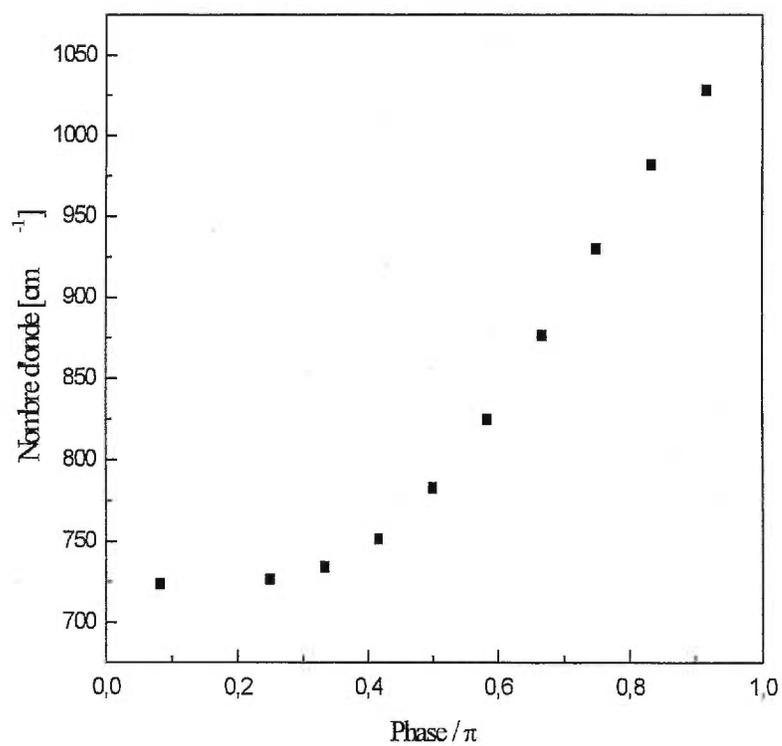


Figure 4.9

La position des membres de la progression *rocking-twisting* (P_k) de CH_2 versus la différence de phase.

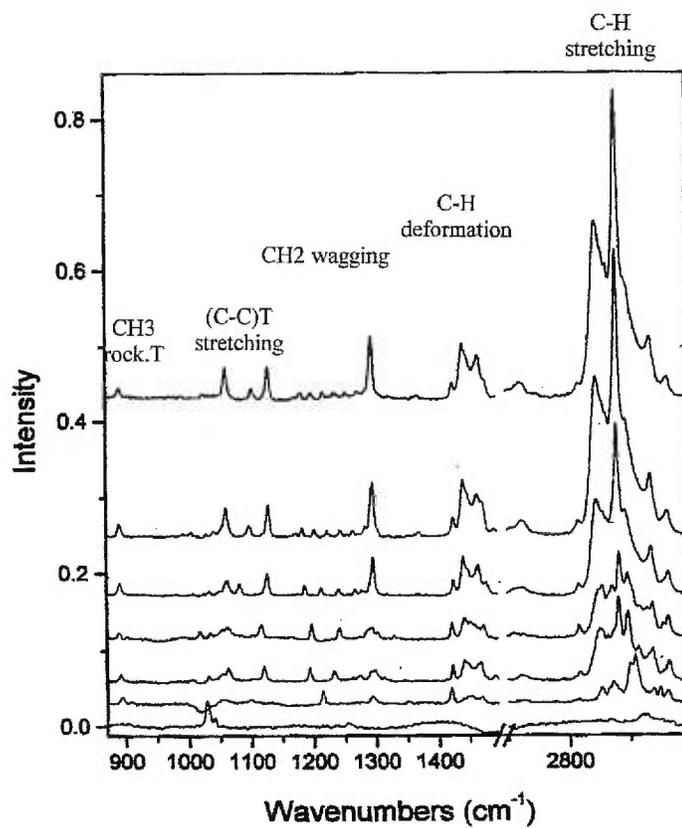


Figure 4.10

Les spectres Raman ($870 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) des différents composés d'alcanethiolate d'argent.

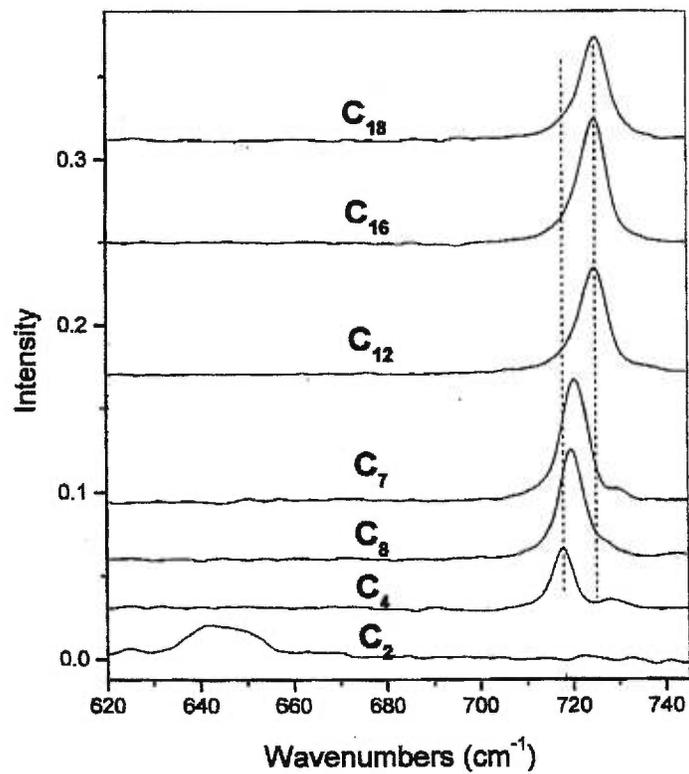


Figure 4.11

Les spectres Raman (620 – 740 cm⁻¹) des différents composés d'alkanethiolate d'argent.

L'observation des pics bien définis, caractéristiques de la progression des modes *wagging* est une indication de la présence des conformères trans dans les chaînes alkyles.³² Ceci est en très bon accord avec les mesures en infrarouge.

La région inférieure à 740 cm^{-1} fournit des informations concernant les premiers atomes de carbone dans la chaîne alkyle. On s'attend à la présence possible de deux pics dans ce domaine, appartenant à l'élongation C-S. Il s'agit du pic à $730\text{-}735\text{ cm}^{-1}$, associé à une conformation trans et du pic à $\sim 650\text{ cm}^{-1}$, associé à une conformation gauche, qui implique les atomes S-C1-C2-C3.³⁰ En réalité on sonde la conformation de la liaison C1-C2 (C1 étant le premier carbone lié au soufre) d'après la position de l'élongation C-S. Lors de la formation de la liaison métal-thiolate, le pic autour de 730 cm^{-1} est déplacé vers des nombres d'onde inférieurs par environ 20 cm^{-1} .²⁹ Cette observation a été corrélée avec un affaiblissement du lien C-S comme suite au transfert de charge engendré par la formation du lien métal-thiolate dans les monocouches auto-assemblées sur des substrats en Ag et Au.³⁰

Pour les composés d'alcanethiolate d'argent on observe (Figure 4.11) que la majorité des chaînes présentent le pic C-S autour de 720 cm^{-1} , forte indication des conformères trans. Et cette observation est vraie même pour AgSC_4 , qui auparavant³ a été associé à des conformères gauches selon le pic C-S. Donc, ceci confirme que nos conditions de synthèse conduisent à des composés ayant des conformères complètement trans pour des longueurs de chaînes comprises entre 4 et 18 atomes de carbone. Par contre, AgSC_2 présente un pic à 640 cm^{-1} , qui dénote

des conformères gauches. Alors, les chaînes trop courtes manifestent des conformères gauches au niveau du lien C1-C2.

Pour les composés dont les chaînes alkyles ont une longueur entre 4 et 18 atomes de carbone, on observe un faible déplacement vers les nombres d'onde plus élevés en passant de AgSC₄ à AgSC₁₈ (de 718 à 723 cm⁻¹). Le déplacement est monotone si on considère l'inversion de l'ordre entre AgSC₇ et AgSC₈. Ceci pourrait être dû à un effet pair-impair dans les chaînes alkyles.

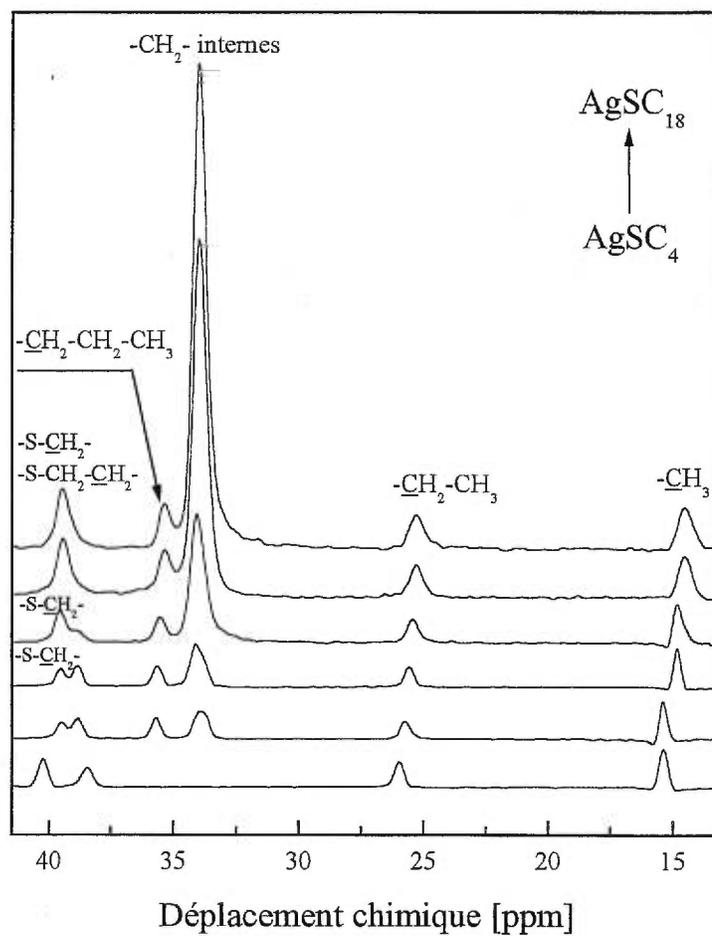
La variation avec la longueur de la chaîne justifierait l'attribution au lien C-S du pic à 718.8 cm⁻¹ observé dans le spectre infrarouge à -158 °C. La diminution de la température a le même effet que la diminution de la longueur de la chaîne à la température ambiante : le déplacement du pic C-S vers des nombres d'onde moins élevés.

La modification de la position du pic C-S pour les longues chaînes, complètement trans, semble être reliée à des effets subtils sur le lien C1-C2, comme suite à de faibles variations dans l'empilement des chaînes alkyles dans les complexes d'alcanethiolate d'argent à température ambiante. Cette possibilité sera explorée à l'aide de la spectroscopie ¹³C CPMAS-NMR dans la section suivante.

Spectroscopie ¹³C CPMAS-NMR. Cette technique offre des informations structurales sur chacun des atomes de carbone au long de la chaîne alkyle. On obtient, ainsi, des détails individuels dans la chaîne, contrairement aux mesures FTIR et Raman, qui conduisent à des informations moyennées sur toutes les positions dans la chaîne.

Dans la Figure 4.12 on retrouve les spectres de ^{13}C CPMAS-NMR pour la série des composés AgSC_n , où $n = 4, 7, 8, 12, 16, 18$. L'attribution des pics, marquée dans la Figure 4.12, est en concordance avec des études sur des systèmes contenant des chaînes alkyles, comme les n -alcanes,³³ et les nanoparticules modifiées par des alcanethiols.³⁴ Pour élucider la position du premier carbone, des expériences sur AgSC_8 enrichi en ^{13}C au premier carbone ont été réalisées (Figure 4.13). Le seul pic étroit obtenu pour le premier carbone enrichi met en évidence l'uniformité dans le lien Ag-S. Le même type de mesure a été effectué sur AgSC_{12} enrichi et les résultats seront discutés dans le Chapitre 5. Alors, le C1 est situé aux valeurs de déplacement chimique les plus élevées comparativement aux autres atomes de carbone. En conséquence, le pic qui varie avec la longueur de la chaîne appartient au C2. On remarque de nouveau la note particulière de AgSC_4 , en ce qui concerne les pics de C1 et C2 : ils sont bien séparés par rapport aux mêmes pics pour les autres longueurs de chaîne.

Le pic correspondant aux méthylènes internes démontre par sa position que pour toutes les longueurs, les chaînes alkyles possèdent un degré d'ordre conformationnel élevé, similaire aux n -alcanes cristallins.³³ C'est tout à fait en accord avec les résultats obtenus par les autres techniques spectroscopiques. L'ordre conformationnel s'étend jusqu'au dernier groupement méthylène dans la chaîne alkyle. Le pic correspondant à l'avant-dernier carbone se situe à des valeurs de déplacement chimique supérieures à 25 ppm, comme observé dans les alcanes solides.³³

**Figure 4.12**

Les spectres de ^{13}C CPMAS-NMR pour la série des composés AgSC_n , où $n = 4, 7, 8, 12, 16, 18$.

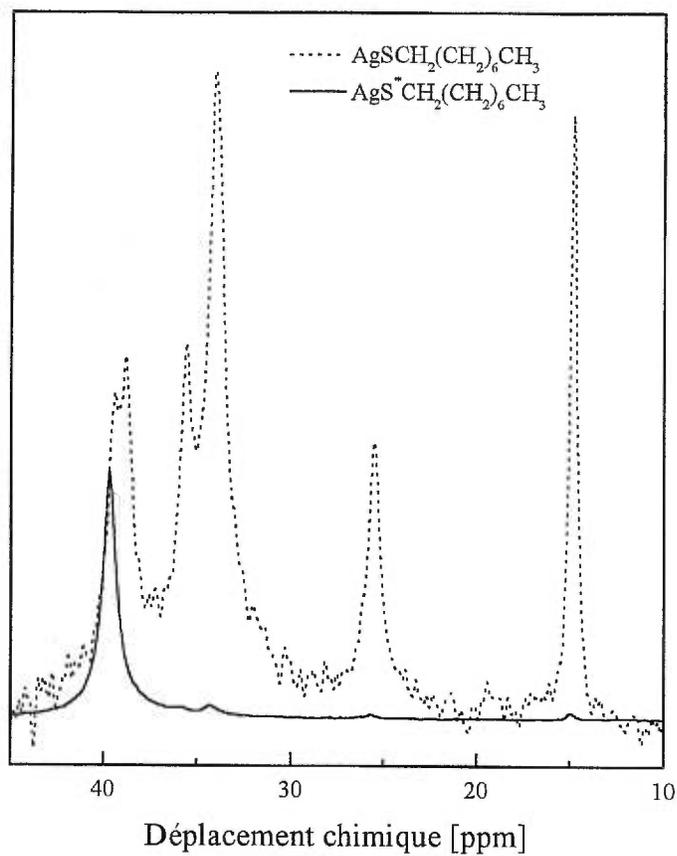


Figure 4.13

Les spectres de ^{13}C CPMAS-NMR de $\text{AgS}^*\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ (ligne continue) et $\text{AgSCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ (en pointillé) à la température ambiante.

Pour les nanoparticules modifiées avec des alcanethiolates, ce pic se trouve seulement à 24.2 ppm, à cause de l'existence de conformères gauches au méthylène terminal (près du groupement CH_3).³⁴

Un faible déplacement du pic appartenant aux CH_2 internes vers les champs plus élevés (*upfield* shift), ou valeurs plus faibles du déplacement chimique, est observé en passant de AgSC_8 à AgSC_{18} . Ce changement subtil pourrait être dû aux faibles modifications dans l'empilement des chaînes alkyles.

Comme exemple il faut rappeler le travail réalisé sur différentes formes cristallographiques des *n*-alcanes solides, où une variation de 1.3 ppm vers des valeurs plus élevées du déplacement chimique a été associée à une modification de la forme orthorhombique ou monoclinique vers la forme triclinique.³³

Conforme à la position des pics de méthylènes intérieurs (34 ppm et plus, avec une différence de 0.1 ppm de AgSC_7 vers les chaînes plus longues) dans la série des composés d'alcanethiolate d'argent on peut considérer ces chaînes alkyles dans un empilement type triclinique, ayant une orientation des chaînes par maille élémentaire, de telle manière que tous les plans des chaînes alkyles sont parallèles.³³ En passant de AgSC_7 vers AgSC_{18} , on observe de faibles changements vers des valeurs plus petites aussi dans les déplacements chimiques des trois derniers atomes de carbone dans la chaîne alkyle, qui sont de l'ordre de 0.3 ppm, 0.5 ppm et 1 ppm pour l'avant-dernier, pour le dernier groupement méthylène et pour le groupement méthyle, respectivement. Ces variations pourraient provenir des différents angles de torsion autour de l'axe principal de la chaîne alkyle pour les différentes longueurs de chaîne. Une chaîne ayant un angle

de torsion nul est celle dont le squelette C-C-C se trouve en même plan avec la normale au zigzag Ag-S. L'ancrage des chaînes alkyles dans le zigzag Ag-S élimine des changements complets dans la forme cristallographique, comme dans les *n*-alcane solides.³³ Il paraît que la seule variation viable consiste dans la modification de l'angle de torsion, en passant de AgSC₇ vers AgSC₁₈. Cet effet semble perturber plus la partie terminale dans la chaîne, conformément à la plus grande valeur observée pour le méthyle par rapport aux groupements méthylènes qui le précèdent dans la chaîne. Donc, l'angle différent de torsion influence l'empilement des groupements terminaux dans la chaîne alkyle.

Pour la fin du chapitre, nous essaierons de tracer un tableau général sur le comportement des composés de différentes longueurs de chaîne alkyle. Lors de la formation des complexes d'alcanethiolate d'argent, tout semble être en parfaite harmonie pour atteindre le degré élevé d'ordre conformationnel observé dans ces composés. La balance thermodynamique entre les zigzags Ag-S et les chaînes alkyles est équilibrée afin d'atteindre la structure d'énergie minimale, la plus stable. Mais il y a un prix à payer. Pour des chaînes alkyles longues, les interactions van der Waals sont prédominantes, de telle sorte que les chaînes sont bien ordonnées et la partie inorganique (zigzag Ag-S) pourrait être stressée. Par ailleurs, pour les composés à chaîne alkyle courte, les interactions van der Waals diminuent en importance. Ainsi, les chaînes se retrouvent plus désordonnées et cette fois, le zigzag Ag-S est moins stressé.

Cet enjeu des interactions dans la structure lamellaire finale des composés d'alcanethiolate d'argent est aussi en corrélation avec l'influence de la

température. Ainsi, nous avons vu que pour les chaînes longues, la diminution de la température a comme effet d'ordonner encore plus les chaînes et de rendre le zigzag Ag-S moins stressé. Ce comportement est attendu, sachant qu'à basse température le système trouvera un nouveau minimum énergétique. Alors, on peut s'attendre que l'augmentation de la température amène des degrés de liberté dans le système, produisant, ainsi, du désordre dans les chaînes et encore plus de stress dans le zigzag Ag-S.

Ces aspects seront découverts dans les chapitres suivants de la thèse.

4.4 Conclusion

Les différentes techniques spectroscopiques utilisées mettent en évidence que les chaînes alkyles se trouvent dans des conformations complètement trans à la température ambiante, indépendamment de la longueur de la chaîne, entre 7 et 18 atomes de carbone. Il faut prendre en note le comportement à part de AgSC₄ par rapport aux autres chaînes; les effets subtils se manifestent différemment pour AgSC₄. Tout de même, il présente des caractéristiques similaires à toute la série des composés d'alcanethiolate d'argent.

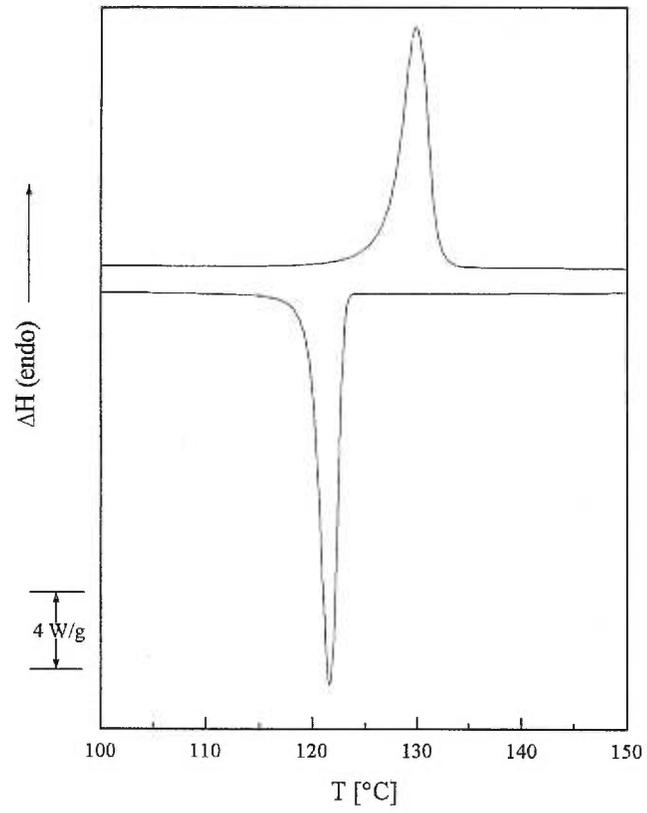
La caractéristique de l'ordre conformationnelle exceptionnelle dans ces composés à structure lamellaire est valable pour toutes les positions dans les chaînes alkyles.

Une structure si bien ordonnée doit se traduire par des propriétés thermiques intéressantes. Ainsi, dans les chapitres qui suivront, nous nous attarderons sur les différents aspects structuraux et dynamiques liés aux transformations engendrées par l'augmentation de la température. À titre

d'exemple, on présente un thermogramme de AgSC_{12} (Figure 4.14) qui sera ensuite analysée en détail lors des chapitres suivants. La compréhension de la transition de phase sera la force motrice du travail présenté dans les prochains chapitres.

4.5 Remerciements

Nous remercions Dr Farid Bensebaa (ICPET-NRC) pour la prise de spectres Raman et le prof. Christian Reber pour avoir mis à notre disposition le spectromètre UV-Vis.

**Figure 4.14**

Thermogramme obtenu pour AgSC_{12} dans un cycle de chauffe-refroidissement à une vitesse de $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.6 Références

- 1) Bensebaa, F.; Ellis, T. H.; Kruus, E.; Voicu, R.; Zhou, Y. *Langmuir* **1998**, *14*, 6579.
- 2) Dance, I. G.; Fitzpatrick, L. J.; Rae, A. D.; Scudder, M. L. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3785.
- 3) Fijolek, H. G.; Grohal, J. R.; Sample, J. L.; Natan, M. J. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 622.
- 4) Fijolek, H. G.; Gonzalez-Duarte, P.; Park, S. H.; Suib, S. L.; Natan, M. J. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5299.
- 5) Dance, I. G. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1487.
- 6) Dance, I. G. *Polyhedron* **1988**, *7*, 2205.
- 7) Dance, I. G.; Fisher, K. J.; Banda, R. M. H.; Scudder, M. L. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 183.
- 8) Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- 9) Walczak, M. M.; Chung, C.; Stole, S. M.; Widrig, C. A.; Porter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2370.
- 10) Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y.-T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152.
- 11) Bensebaa, F.; Ellis, T. H.; Badia, A.; Lennox, R. B. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1995**, *13*, 1331.
- 12) Badia, A.; Cuccia, L.; Demers, L.; Morin, F.; Lennox, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2682.
- 13) Hostetler, M. J.; Stokes, J. J.; Murray, R. W. *Langmuir* **1996**, *12*, 3604.

- 14) Snyder, R. G.; Schachtschneider, J. H. *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 85.
- 15) Maroncelli, M.; Qi, S. P.; Herbert, L. S.; Snyder, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6237.
- 16) Snyder, R. G.; Hsu, S. L.; Krimm, S. *Spectrochim. Acta* **1978**, *34*, 395.
- 17) MacPhail, R. A.; Strauss, H. L.; Snyder, R. G.; Elliger, C. A. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 334.
- 18) Snyder, R. G.; Strauss, H. L.; Elliger, C. A. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 5145.
- 19) MacPhail, R. A.; Snyder, R. G.; Strauss, H. L. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 1118.
- 20) Truong, K. D.; Rowntree, P. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19917.
- 21) Dubois, L. H.; Zegarski, B. R.; Nuzzo, R. G. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1990**, *54/55*, 1143.
- 22) Hagemann, H.; Snyder, R. G.; Peacock, A. J.; Mandelkern, L. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3600.
- 23) Snyder, R. G. *J. Molec. Spectrosc.* **1961**, *7*, 116.
- 24) Casal, H. L.; Mantsch, H. H.; Cameron, D. G. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 2825.
- 25) Nielsen, J. R.; Hathaway, C. E. *J. Mol. Spectrosc.* **1963**, *10*, 366.
- 26) Zerbi, G.; Magni, R.; Gussoni, M.; Moritz, K. H.; Bigotto, A.; Dirlikov, S. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 3175.
- 27) Snyder, R. G. *J. Molec. Spectrosc.* **1960**, *4*, 411.
- 28) Bensebaa, F.; Zhou, Y.; Brolo, A. G.; Irish, D. E.; Deslandes, Y.; Kruus, E.; Ellis, T. H. *Spectrochim. Acta A* **1999**, *55*, 1229.

- 29) Bryant, M. A.; Pemberton, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3629.
- 30) Bryant, M. A.; Pemberton, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8284.
- 31) Evans, S. D.; Freeman, T. L.; Flynn, T. M.; Batchelder, D. N.; Ulman, A. *Thin Solid Films* **1994**, *244*, 778.
- 32) Senak, L.; Moore, D.; Mendelsohn, R. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2749.
- 33) VanderHart, D. L. *J. Magn. Reson.* **1981**, *44*, 117.
- 34) Badia, A.; Gao, W.; Singh, S.; Demers, L.; Cuccia, L.; Reven, L. *Langmuir* **1996**, *12*, 1262.

Chapitre 5

Une bonne connaissance des propriétés thermiques d'un système implique l'étude des modifications subtiles apparaissant avant la transition de phase et des changements plus importants qui existent à la transition de phase. Ainsi, l'article qui constitue ce chapitre traitera les aspects structuraux des changements engendrés par l'augmentation de la température. Cette étude permettra de comprendre les forces qui déterminent le comportement thermique des composés d'alcanethiolate d'argent.

Ainsi, nous avons combiné les techniques de spectroscopie RMN du carbone-13 et infrarouge pour découvrir les détails sur le plan moléculaire, reliés à la transition de phase détectée en analyse enthalpique différentielle. Cette technique détecte une transition de phase de premier ordre. La température de la transition de phase varie très peu avec la longueur de la chaîne alkyle.

La méthode RMN met en évidence des changements subtils dans l'empilement des chaînes alkyles dans le domaine de température compris entre -90 et 25 °C, comme démontré par le faible changement de la position du pic des méthylènes internes (vers de faibles valeurs du champ - *downfield*). À 25 °C, l'excellent ordre conformationnel est présent à toutes les positions de la chaîne alkyle. Ensuite, lors de la chauffe du matériau jusqu'à 125 °C, nous avons observé

un déplacement continu du pic des méthylènes internes (vers des valeurs élevées du champ – *upfield*) de l'ordre de 0.6 ppm, associé au changement de l'ordre du couplage intermoléculaire ou au désordre manifesté par les chaînes alkyles qui se trouvent au bord des feuillets des composés.

La transition de phase est très abrupte à 130 °C, avec une augmentation importante des conformères gauches dans les chaînes alkyles. Les pics qui nous intéressent, aussi bien en spectroscopie infrarouge, qu'en spectroscopie RMN, présentent des déplacements significatifs de l'ordre de 7 cm^{-1} et 4 ppm, respectivement, associés au désordre conformationnel.

Les propriétés exceptionnelles du matériau sont déterminées par la structure polymère, qui permet des interactions étendues de type van der Waals.

*Thermal Behavior of a Self-Assembled Silver n-Dodecanethiolate
Layered Material Monitored by DSC, FTIR, and ¹³C NMR
Spectroscopy^{♦†}*

R. Voicu^a, A. Badia^a, F. Morin^b, R. B. Lennox^b and T. H. Ellis^{a*}

^aDépartement de chimie, Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale Centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada

^bDepartment of Chemistry, McGill University, 801 Sherbrooke Street West, Montréal, Québec, H3A 2K6, Canada

5.1 Abstract

The thermal behavior of a self-assembled silver alkanethiolate layered material (AgSC_n , $n = 12$) has been explored using two spectroscopic techniques : ¹³C CPMAS-NMR (¹³C cross-polarization magic angle spinning NMR) and FTIR (Fourier transform infrared) spectroscopy. The goal was to correlate structural changes monitored by spectroscopy with the phase transition detected by DSC (differential scanning calorimetry). Variable-temperature ¹³C CPMAS-NMR was used for the first time to study silver alkanethiolates in order to obtain conformational and structural information about each of the C positions in the alkyl chain as a function of the temperature.

[♦]Reproduced with permission from *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 2646-2652.

Copyright 2000 American Chemical Society.

In the low temperature domain, a subtle change in the chain packing is observed, as evidenced by the chemical shift of the internal methylenes in the ^{13}C CPMAS-NMR spectra. A remarkable degree of conformational order is observed, which is retained up to 120°C. A sharp phase transition between 125 to 130 °C is associated with conformational changes, from all-*trans* to *gauche* containing bonds, as detected by IR and ^{13}C CPMAS-NMR. The complete reversibility of these structural changes indicates that the alkyl chains remain anchored to the Ag-S backbone above the transition. The key determinants of the thermal behavior of the layered system are the strong Ag-S bonding and the high conformational degree of order conferred by the polymeric character of the compound.

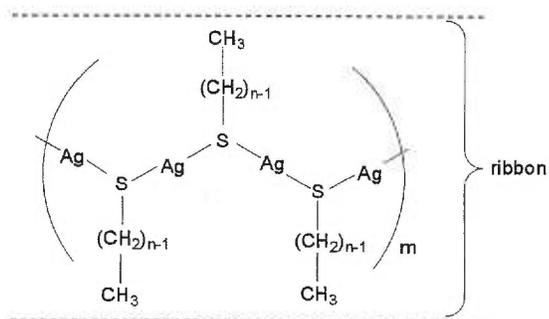
†Presented in part at the 82nd Canadian Society for Chemistry Conference and Exhibition, May 30-June 2, 1999, Toronto, Canada and at the 73rd ACS Colloid and Surface Science Symposium, June 13-16, 1999, Boston, USA.

*To whom correspondence should be addressed : phone (514) 343-6910; FAX (514) 343-7586; e-mail : ellis@chimie.umontreal.ca

5.2 Introduction

The interest in metal-thiolate layered materials is motivated by the consideration of these compounds as model systems for self-assembled monolayers (SAMs). Metal-alkanethiolate bilayers are a highly ordered system at room temperature whose high surface/volume ratio allows them to be studied by a wide range of characterization techniques, such as transmission FTIR, NMR, DSC and powder X-ray diffraction. This system can be seen, perhaps, as being midway between SAMs on planar substrates (2D SAMs)¹ and thiol-capped nanoparticles (3D SAMs)².

Our previous characterization of the layered silver alkanethiolates^{3,4} showed that the hydrocarbon chains have a remarkably high degree of conformational order (*all-trans* conformation) even at room temperature. A diagonal coordination between the silver and sulfur atoms is indicated by the UV-Vis spectra.⁴ It is known in the literature that the silver *n*-alkanethiolates are insoluble, suggesting that high molecular weight polymer chains predominate.^{5,6} Our proposed structure^{3,4} for the silver alkanethiolates starts with a ribbon whose



backbone is made up of a polymeric Ag-S «zigzag».

In the present model, strong coordinative bonds exist between the silver and the sulfur. The «ribbon» in this model has a height equal to two times an extended

chain plus the height of the Ag-S chain, and has been measured by X-ray diffraction.⁴ These silver alkanethiolate ribbons assemble side-by-side via the extensive van der Waals interaction to form a single layer, and these layers stack to yield the final lamellar structure (Figure 5.1). The spacing between ribbons reflects the balance of repulsive interactions between nonbonded silver atoms and attractive interactions between the alkyl chains. It appears that an almost perfect match of distances (Ag-S and Ag-Ag) arises in order that a close packing state between the alkanethiolate chains is obtained.

The temperature dependent behavior of these compounds provides additional insight into the nature of these structural interactions. Previous studies (DSC,⁷ powder X-ray diffraction,⁷ FTIR⁸) suggest that the long-chain silver *n*-alkanethiolates undergo a dominant and reversible transition at *ca.* 130 °C which has been associated with changes in the chain conformational and packing properties. In order to elucidate the molecular origin of these thermally-induced structural changes, we undertook a detailed spectroscopic study by means of variable temperature ¹³C CPMAS-NMR and IR. The ¹³C CPMAS-NMR spectroscopy used here offers an important advantage over the spectroscopic techniques previously used to study the thermal properties of layered alkanethiolates. The distinctly different chemical shifts of the carbons⁴ along the alkyl chain allow the behavior of individual carbons to be followed independently from other parts of the chain, so that the site of the thermally-induced chain conformational changes can be revealed.

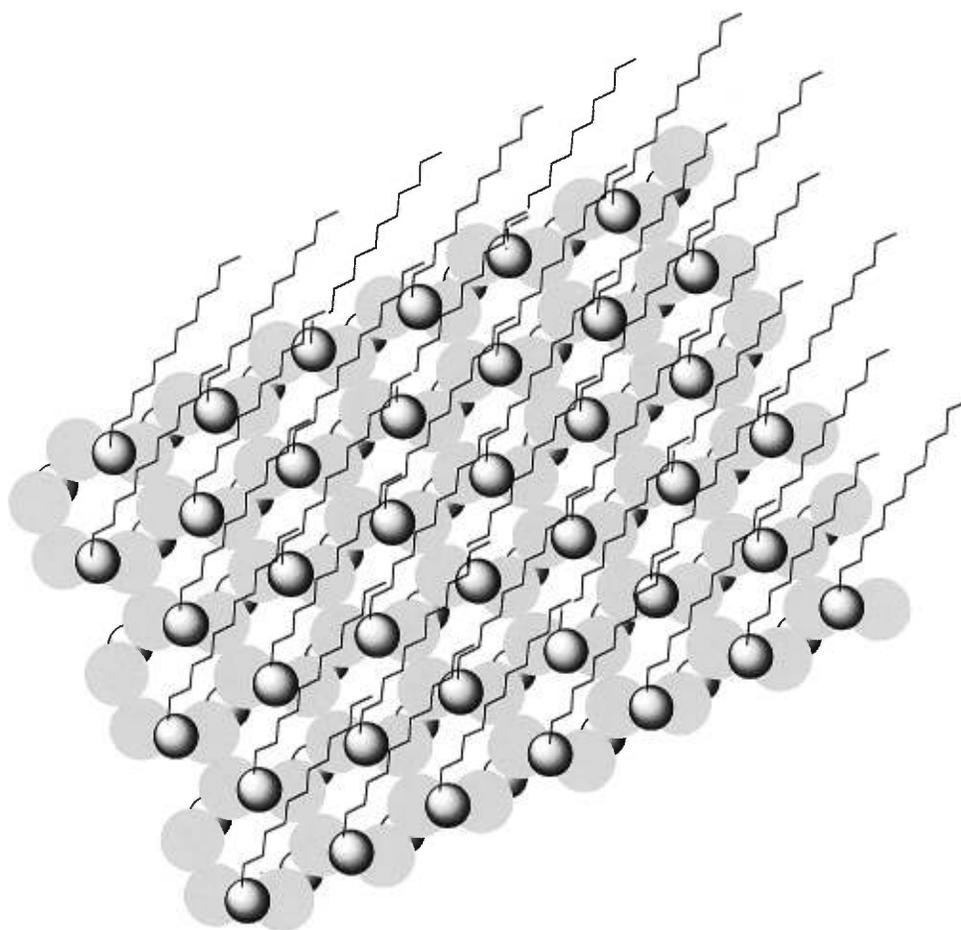


Figure 5.1

Top view of one plane of the silver-alkanethiolate multi-bilayered structure, showing the stacking of the ribbons. The alkyl chains extending to the bottom are not shown (not a perspective view). The grey circles are the Ag atoms, the shaded circles are the S atoms and the tilted alkyl chains are represented by solid lines.

We have synthesized a large number of silver alkanethiolate (AgSC_n , $n = 7, 8, 12, 16, 18$) bilayers and analogous copper bilayers (CuSC_n , $n = 8, 12, 18$).³ AgSC_{12} was chosen as representative of the behavior of the long chain metal alkanethiolates for the variable temperature ^{13}C CPMAS-NMR measurements. In a future publication, we will show that the short chains (AgSC_8) behave somewhat differently.

5.3 Experimental Section

Materials and Reagents. $1\text{-}^{13}\text{C}$ -dodecanoic acid (99 %) was purchased from Cambridge Isotope Laboratories, Inc. The $1\text{-}^{13}\text{C}$ -dodecanethiol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}^*\text{CH}_2\text{SH}$, was synthesized using $1\text{-}^{13}\text{C}$ -dodecanoic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}^*\text{COOH}$, as the starting material, following a published literature procedure.⁹ After purification with a chromatographic column (silica gel, *n*-hexane), the $1\text{-}^{13}\text{C}$ -dodecanethiol purity was confirmed by TLC and ^{13}C NMR spectroscopy. The silver alkanethiolate material was synthesized as previously reported.^{3,4} The *n*-alkanethiols (Aldrich) were used without further purification. All other reagents were acquired from general sources and used as received.

Differential Scanning Calorimetry. DSC experiments were performed on a Thermal Analyst 2900 instrument calibrated by means of an indium standard. Thermograms were run on samples of $\sim 7\text{mg}$ of AgSC_n ($n = 8, 12, 16, 18$) powder in sealed aluminum pans under a purging atmosphere of helium gas at heat-cool rates of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. The temperature was cycled from room temperature up to 150°C and back to room temperature. Several measurements for AgSC_{12} , for example, resulted in a standard deviation of $\pm 0.5^\circ\text{C}$ and $\pm 0.6\text{ kJ mol}^{-1}$ for the maximum

temperature and the enthalpy, respectively. Heat-cool rates lower than 10 °C/min, such as 3 °C/min and 5 °C/min, did not result in significant different results (in terms of other possible phase transitions). When scanned at 3 °C/min, the separation between the exo- and the endotherm is diminished by 2.7 °C with respect to a scan rate of 10 °C/min. The full width at half maximum of the endotherm peak was reduced from 2.7 °C at 10 °C/min to 1.4 °C at 3 °C/min.

Infrared Spectroscopy. The AgSC₁₂ particles were deposited onto a KBr disc from a concentrated toluene suspension. Infrared spectra were acquired using a Perkin-Elmer FTIR Microscope Model 16PC (MCT detector) equipped with a Mettler FP 52 hot stage for variable temperature experiments (25°C-160°C). Spectra were collected in the transmission mode at a resolution of 2 cm⁻¹ with 128 scans. The IR sample was purged with nitrogen and maintained at each temperature for 10 min before a spectrum was acquired. Background spectra of the clean KBr disc were collected at the same temperatures and subtracted from the sample spectra.

NMR Spectroscopy. Two series of ¹³C CPMAS-NMR measurements were performed. Firstly, at Université de Montréal, solid-state 75.47 MHz ¹³C CPMAS-NMR spectra (Figures 5.2 and 5.3) were obtained using a Bruker DSX-300 NMR spectrometer with a 4 mm ZrO₂ rotor. The delay time between pulses was 4 s and contact times of 5 ms were used. The samples were typically spun at 5 kHz and an average of ~ 300 scans were taken. Secondly, the ¹³C enriched samples were studied at McGill University (Figures 5.4 and 5.5) on a Chemagnetics CMX-300 NMR spectrometer with a 7.5 mm Chemagnetics PENCIL probe (the delay time

between pulses was 5 s and contact times of 3 ms were used; the samples were spun at 3.5-5.5 kHz and 16 scans were taken). For the variable temperature CPMAS experiments at Université de Montréal, the temperature was calibrated by means of the known thermal variation of the chemical shift of lead nitrate.¹⁰ At McGill University, the sample temperature was controlled to within ± 1 °C by a Chemagnetics temperature controller. For each silver alkanethiolate sample, an initial spectrum (referenced to glycine at 176.03 ppm) was acquired at 25 °C and then spectra were collected at progressively lower temperatures. The cooled sample was then gradually reheated past 25 °C and spectra were collected at higher temperatures. After heating past the melting transition, the sample was returned to room temperature and a final spectrum was acquired to establish the degree of reversibility of the thermally induced changes.

«Solution» ¹³C NMR experiments (*i.e.* measurements in a liquid spectrometer) were obtained on a Varian NMR spectrometer (75.47 MHz). Variable temperature ¹³C NMR of the AgSC₁₂ powder was carried out using a deuterated benzonitrile coaxial insert as a field/frequency lock. For the variable temperature experiments in the domain of 25°C-140°C, the sample temperature was controlled to within ± 2 °C by a Varian temperature controller.

5.4 Results

DSC. In a previous study, the thermal properties of AgSC₁₂ were characterized by DSC.⁴ The results for layered compounds of different chain lengths (AgSC_n, where n = 8, 12, 16, 18) are tabulated in Table 5.1. The peak maximum temperature of the endothermic transition detected by DSC ranged from

Table 5.1. A comparison of the DSC-derived thermal properties of layered silver alkanethiolates, n-alkanes and lamellar sodium alkylphosphonates.

C_n	$AgSC_n$			$^a n\text{-Alkanes}$			$^b Na(HO_3PC_nH_{2n+1})$		
	T/ °C	ΔH / kJmol ⁻¹	ΔS / JK ⁻¹ mol ⁻¹	T/ °C	ΔH / kJmol ⁻¹	ΔS / JK ⁻¹ mol ⁻¹	T/ °C	ΔH / kJmol ⁻¹	ΔS / JK ⁻¹ mol ⁻¹
8	129.0	19.6	48.7	-56.8	20.6	95.5	139	9.3	22.6
12	131.8	33.0	81.6	-9.6	36.6	139.0	141	25.3	61.0
16	133.5	49.4	121.5	18.2	50.0	172.0	133	39.0	96.0
18	134.1	56.6	139.0	28.2	61.4	203.8	131	59.5	147.4
188				124.5					

^aCRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th ed.; Weast, R. C., Ed. 1989-1990.

^bFrom reference 11.

129°C for $AgSC_8$ to 134°C for $AgSC_{18}$, and are similar to the values already published.⁷

On cooling, an exothermic transition is observed at approximately 10°C below the endotherm maximum. Moreover, the thermal processes were found to be reversible given that $\Delta H_{\text{endo}} = \Delta H_{\text{exo}}$. This behavior was observed with all the layered silver alkanethiolates studied here. Our variable temperature ¹³C CPMAS-NMR and FTIR studies establish that the transitions observed in DSC are due to chain melting and recrystallization (*vide infra*).

Table 5.2. Chemical shifts of HSC₁₂ and AgSC₁₂ at 25 °C.

Carbon i	^a HSC ₁₂	^b AgSC ₁₂
^c 1	24.6	^d 39.6
2	34.3	^e 39.2
3	28.6	Added to the C5-C9 signal
4	29.4	
5-9	29.8	34.0
10	32.1	35.4
11	22.8	25.3
12	14.2	14.7

^aNMR spectrum (75.47 MHz) was obtained in CDCl₃ and was referenced to TMS.

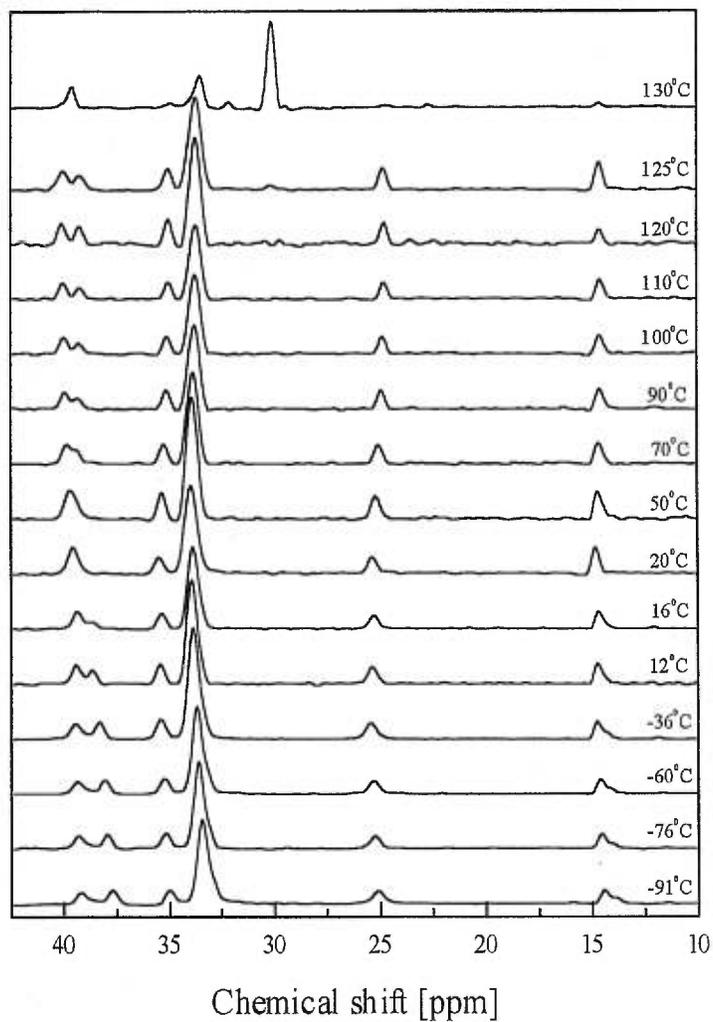
^bThe ¹³C CPMAS-NMR spectrum was referenced to glycine at 176.03 ppm relative to TMS.

^cC1 is the carbon attached to the sulfur and C12 is the terminal CH₃.

^dFrom ¹³C CPMAS-NMR spectra using a C1-¹³C enriched sample.

^eAs a weak shoulder of the 39.6 ppm peak.

¹³C CPMAS-NMR. The solid-state ¹³C NMR spectra of AgSC₁₂ between -91°C and 135°C are shown in Figure 5.2. The peak assignments (Table 5.2) were previously reported.⁴ In the present study, ¹³C enriched samples were used to assign the spectral positions of C1 and C2 in AgSC₁₂. The assignment of these two peaks is reversed when compared with ref. 4 (*vide infra*). An important characteristic of this system is the remarkably high degree of conformational order of the alkyl chains of AgSC₁₂ even at room temperature; the internal methylenes exhibit a resonance at 34.0 ppm, confirming their all-*trans* conformation.

**Figure 5.2**

Variable-temperature ^{13}C CPMAS-NMR (75.47 MHz) spectra of silver dodecanethiolate. A contact time of 5 ms, a delay time of 4 s and ~ 300 scans were used to acquire each spectrum.

The relative populations of *trans* and *gauche* conformations are given by the chemical shift value of the interior methylene carbons. For the *n*-alkanes, these carbons appear at 30 ppm in solution where there are equilibrium populations of *trans* and *gauche* conformations. On the other hand, the methylenes in an all-*trans* conformation observed in the crystalline state have a chemical shift of 33-34 ppm.^{12,13}

Carbons C3 through C12 in AgSC₁₂ exhibit similar thermal behavior, as shown in Figure 5.3. A *downfield* shift ($\Delta\delta$ increases) is observed in the low temperature range, followed by an *upfield* shift ($\Delta\delta$ diminishes) in the high temperature domain. One can divide the thermal behavior into two regimes. Firstly, in the low temperature range we observe a chemical shift that is reminiscent of packing changes previously observed in solid alkanes.^{14,15} This is apparent from the chemical shift of the internal methylenes, which varies continuously from 33.4 ppm ($\Delta\delta \sim -0.6$ ppm) at -91 °C to 34 ppm ($\Delta\delta = 0$ ppm) at room temperature. Secondly, from 25 °C up to 125 °C (below the DSC-detected temperature), the tendency is towards chain disordering,^{11,16} the *upfield* shift in the methylene peak is consistent with this.

At 125 °C (*ca.* 5 °C below the phase transition temperature) the ¹³C NMR spectrum retains a strong peak at 33.6 ppm, corresponding to the all-*trans* conformation of the alkyl chains. However, a very small resonance at 30 ppm marks the occurrence of some *gauche* defects. At 130 °C, we clearly see the appearance of an intense peak at 30.1 ppm, corresponding to a large *gauche* population in the interior of the hydrocarbon chain.^{11,14,15}

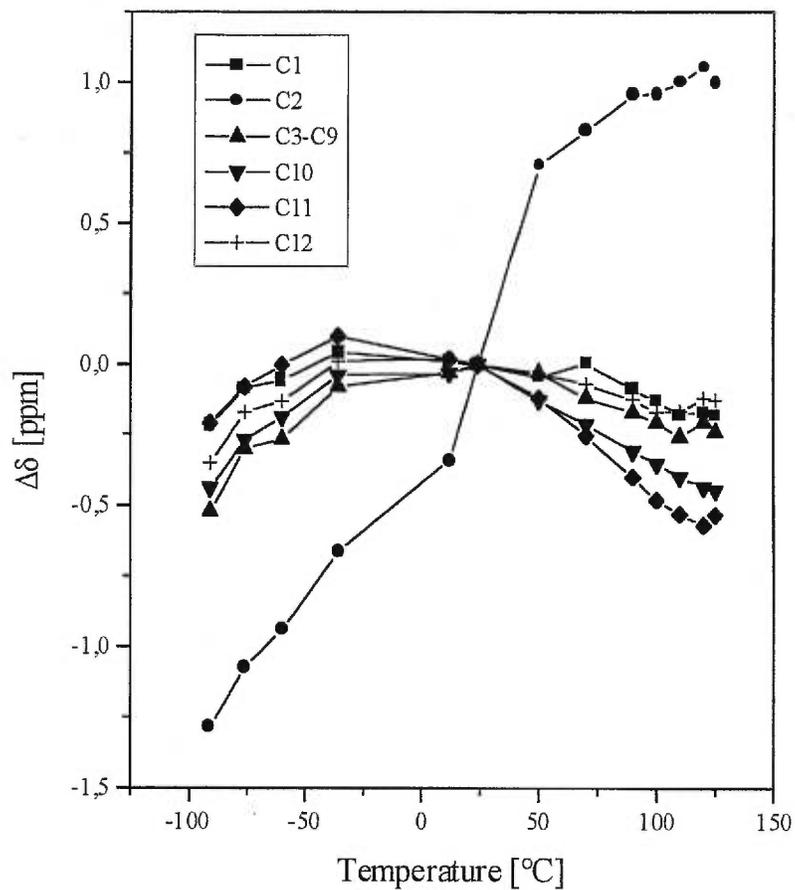


Figure 5.3

Variation of the chemical shift (relative to the value at 25 °C) of each alkyl carbon in AgSC_{12} as a function of the temperature, up to 125 °C. ($\Delta\delta = \delta_T - \delta_{25\text{ °C}}$)

Also, the C12, the C11 and the C10 signals are absent in this spectrum, probably due to the high mobility now existing at the chain end. Under these conditions, the cross-polarization process is no longer efficient for these terminal positions.¹¹ The sharp phase transition is clearly associated with the appearance of *gauche* conformers in the chain and by inference, chain «melting». However, a sharp signal in the C1/C2 region is still observed in the 130°C spectrum, suggesting that the alkyl chains remain anchored to the intact Ag-S backbone. All of the chemical shift values return to their original values upon cooling to room temperature.

The resonance characteristics of the two first carbon atoms (around 40 ppm) show some interesting features. The C1 peak follows a behavior similar to C3-C12 over the whole temperature range investigated. On the other hand, the C2 peak exhibits a continuous and relatively large *downfield* shift ($\Delta\delta$ increases) with increasing temperature. At 130°C, only one peak appears near the 40 ppm region. The variable temperature behavior of the C1-¹³C AgSC₁₂ suggests that this signal is due to C2 (*vide infra*).

¹³C CPMAS-NMR of enriched samples. The spectrum of AgSC₁₂ enriched in ¹³C at C1 is shown in Figure 5.4. The signal obtained from the enriched carbon is sharp and very well defined, suggesting that all the Ag-S bonding sites are homogeneous. This is in contrast to similar experiments, performed on thiolate-capped gold nanoparticles,¹⁷ that showed a very broad signal from the C1 carbon attributable to the polydispersity in the nanoparticle size and the presence of different bonding sites.

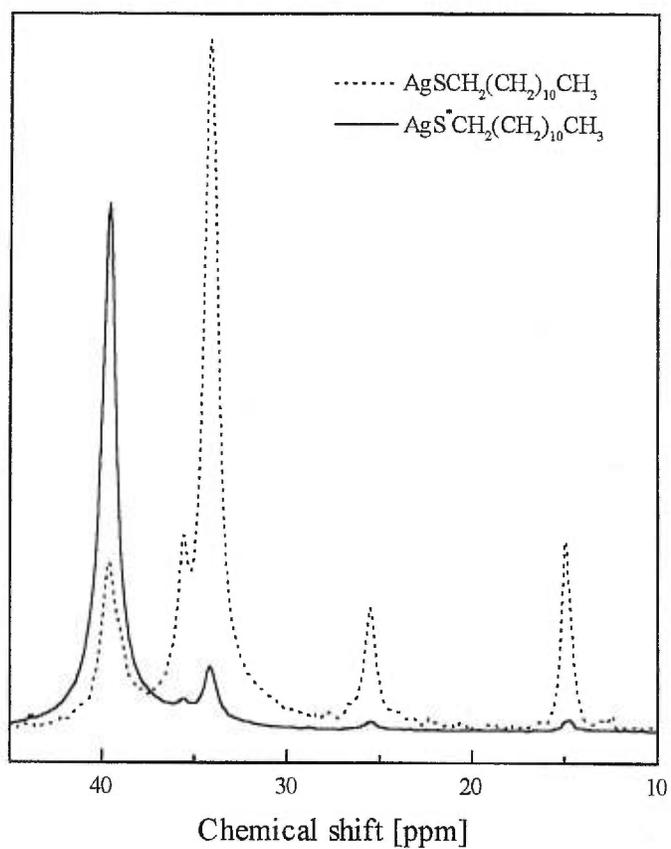


Figure 5.4

The ^{13}C CPMAS-NMR (75.34 MHz) spectra of AgSC_{12} $\text{C}1\text{-}^{13}\text{C}$ enriched (solid line) and un-enriched (dotted line) at the room temperature. A contact time of 3 ms, a delay time of 5 s and 16 scans were used to acquire each spectrum.

The spectra recorded for the C1- ^{13}C enriched sample at several temperatures are given in Figure 5.5. These show that the C1 peak shifts only slightly with temperature between $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Therefore, the peak exhibiting the largest temperature variation in the natural abundance AgSC_{12} sample is assigned to the C2 carbon.

A transition is detected between 130 and $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ in the C1- ^{13}C enriched sample. (This is about $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ higher than that observed in Figure 5.2, most probably because the data were recorded on different spectrometers, with different temperature calibrations.) Above the transition temperature, an intense peak appears at 33.6 ppm . If this signal arises from the C1 carbon, then its chemical environment has changed significantly. This could result from a change in the Ag-S backbone, which is also suggested by a color change (from white to yellow) observed at the phase transition. However, since this peak is very close to the position of the internal methylenes, we cannot completely rule out chain conformation or magnetization transfer effects that may have enhanced the intensity of the non-enriched (internal methylene) peak.

«Solution» ^{13}C NMR. Variable temperature ^{13}C NMR spectra of AgSC_{12} were also recorded in a liquid-state NMR spectrometer. The principal of these experiments is that a signal would be observable only if there is significant chain mobility. The most important spectra in the temperature regime studied (room temperature up to 140°C) are shown in Figure 5.6. No signal is detected up to $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, as expected for a solid.

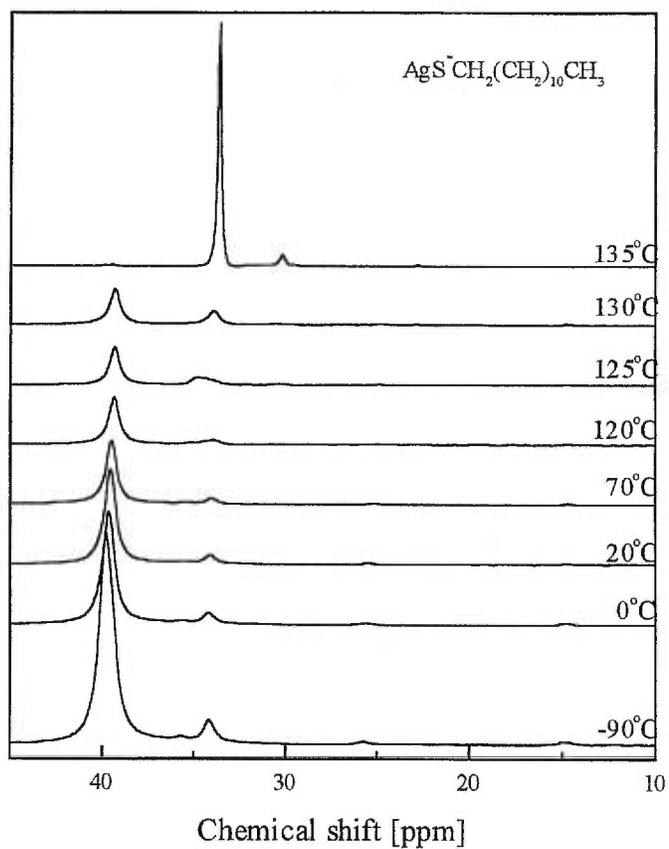


Figure 5.5

Variable-temperature ^{13}C CPMAS-NMR (75.34 MHz) spectra of $\text{C1-}^{13}\text{C}$ AgSC_{12} . A contact time of 3 ms, a delay time of 5 s and 16 scans were used to acquire each spectrum.

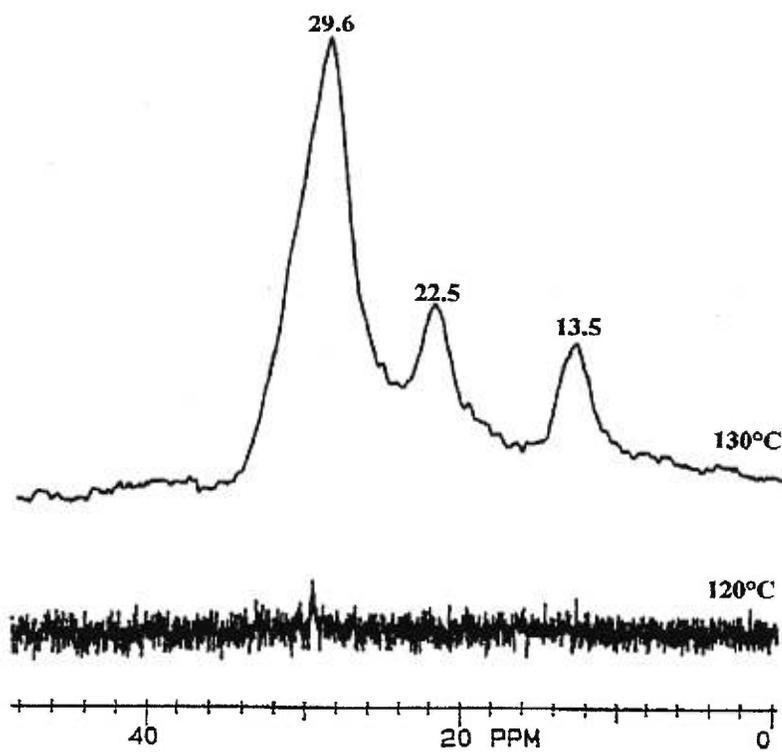


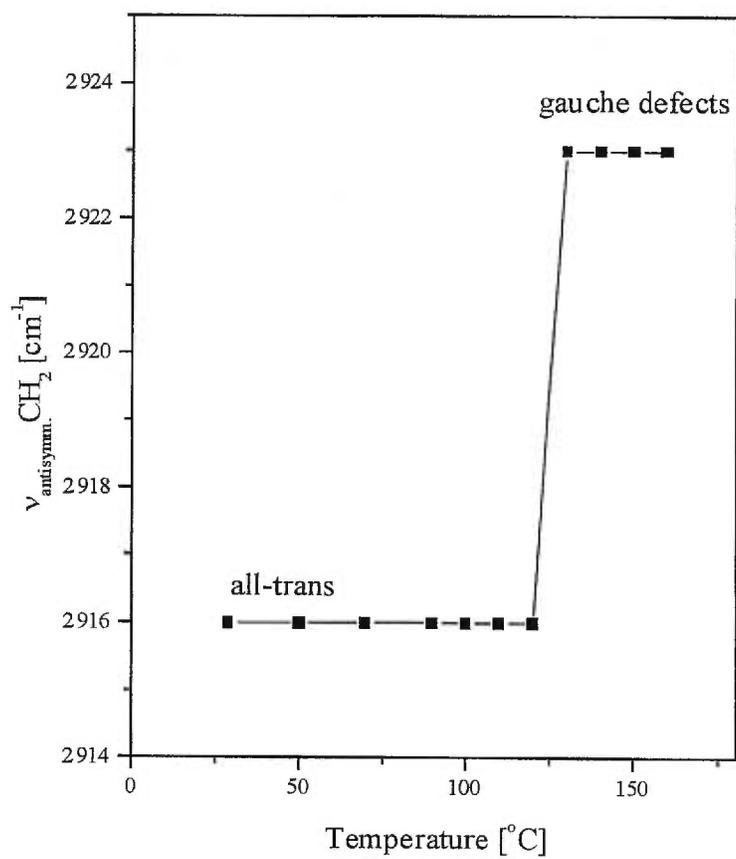
Figure 5.6

Variable-temperature ^{13}C NMR (75.47 MHz) spectra of AgSC_{12} acquired using a liquid spectrometer.

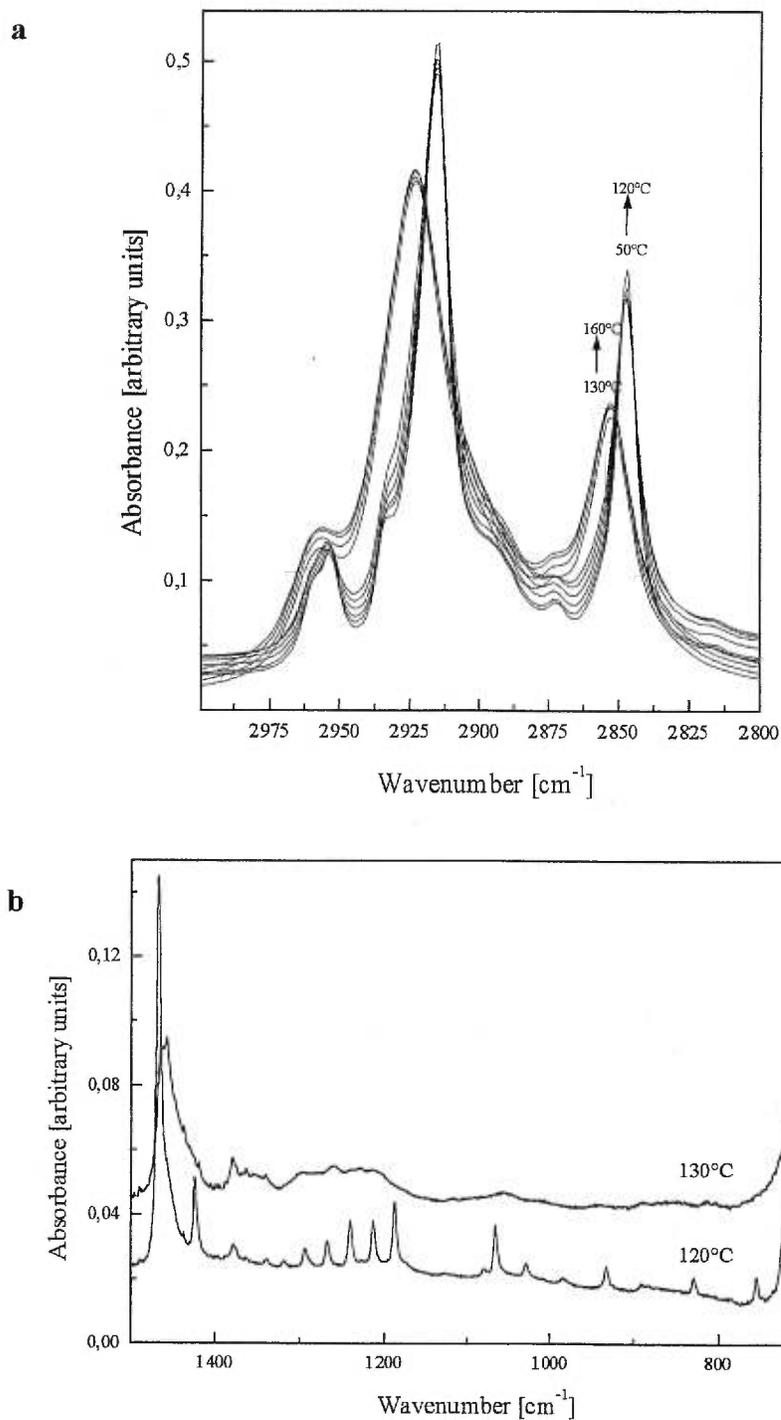
At 130°C, relatively sharp peaks arise at 13.5 ppm, 22.5 ppm and 29.6 ppm, corresponding to C12, C11 and the internal *gauche* methylene conformers, respectively. This clearly indicates that there is higher mobility at these positions above the DSC phase transition temperature. No signal is observed in the C1/C2 region. Again, it is important to note that the temperature range over which these changes occur is narrow.

IR spectroscopy. Infrared spectroscopy is very sensitive to bond conformations. A variable temperature study conducted from 25°C to 160°C yields a sharp transition at ~ 125°C, as indicated by the sudden 7 cm⁻¹ upward shift in the CH₂ asymmetric stretching vibration (Figure 5.7). Spectra of the CH₂ stretching region recorded at different temperatures are given in Figure 5.8a. In the temperature range below 125 °C, all of the sharp peaks in the low wavenumber region (which are characteristic of a highly ordered structure)⁴ remain unchanged. However, these disappear at the phase transition (Figure 5.8b). Further heating of the material up to 160 °C does not induce any additional change in the infrared spectra. The alkyl chains remain disordered. Cooling the sample to room temperature establishes that the observed structural changes are completely reversible.

A recently published variable-temperature FTIR study of silver dodecanethiolate reports a fully reversible conformational transition at ~ 130 °C,⁸ which is in complete agreement with the results presented here. Also reported was the existence of a «premelting» transition starting at 100 °C.

**Figure 5.7**

Peak position of the asymmetric CH₂ stretching mode as a function of the temperature.

**Figure 5.8**

Variable-temperature IR spectra of AgSC₁₂ in the (a) high-wavenumber and (b) low-wavenumber region.

Our own FTIR results reveal a much sharper transition, although a few of our samples also showed increased disorder just below the phase transition. We believe that this may be due to impurity sites.

5.5 Discussion

DSC. The nearly constant transition temperatures (Table 5.1) are reminiscent of other layered systems, such as clays with electrostatically attached surfactant molecules^{18,19} and long-chain metal alkylphosphonates.¹¹ For the layered clays,¹⁸ it was proposed that the ordered all-*trans* conformation observed for the surfactant molecules is largely attributed to the constraining effects of the inorganic layers which force the chains to adopt the ordered conformation. For the metal alkylphosphonates, the independence of the transition temperature on the chain length was proposed to originate from the dominance of the electrostatic metal-phosphonate forces over the chain-chain van der Waals forces.¹¹ Similarly, the Ag-S backbone in silver dodecanethiolate would force the chains to reside in almost the same space up to the chain melting transition. The phase transition parameters (Table 5.1) indicate that the enthalpy of the transition (per mole of AgSC_n units) is very similar to that of analogous *n*-alkanes, whereas the transition temperatures are much higher. In order to predict the thermal behavior of the silver alkanethiolates, which we propose are composed of close-packed polymeric ribbons, a starting point of comparison is the case of extremely long linear alkyl chains. As a general rule, the chain melting transition temperature of alkanes increases non-linearly with the molecular mass, reaching an asymptote at *ca.* 140°C. It is notable that these high transition temperatures occur only in highly

ordered systems, as unannealed *n*-alkanes and low molecular weight polyethylene melt at lower temperatures.¹⁴ On the other hand, when chain folded lamellar crystals of C₁₈₈H₃₃₈ with extended all-*trans* chains are obtained by annealing, the resulting highly crystalline material has a melting point at 124.5°C.¹⁴ Moreover, ultra-high-molecular-weight polyethylene in the all-*trans* conformation (packed in an orthorhombic unit cell), has a melting point at 141 °C.²⁰ We therefore conclude that the high, relatively constant transition temperature of the silver alkanethiolates is a direct consequence of the presence of high molecular weight units.

The enthalpy values (Table 5.1) are given per mole of AgSC_n, rather than per mole of polymeric unit, since we have no measure of the average length of the ribbons. The comparison of the silver alkanethiolate enthalpies and the *n*-alkanes highlights the fact that the transition is characteristic of the melting of weakly interacting alkyl chains. This further suggests that the phase transition does not need to involve the breaking of covalent bonds, despite the high temperature.

Spectroscopy. ¹³C NMR and FTIR spectroscopies together provide a detailed description of the behavior of the silver alkanethiolate layered compound at different temperatures.

Firstly, at low temperatures, the ¹³C CPMAS-NMR spectra show a slight *upfield* shift after cooling below room temperature. Although shifts in this direction are often associated ^{11,16} with disordering, another explanation is possible. The different molecular packing of methylene groups in a *n*-alkane crystalline form having two chains per unit cell results in a slight *upfield* shift compared to the triclinic subcell (where there is one chain per unit cell).^{14,15} We

have not yet detected a low temperature phase transition by DSC, but the ^{13}C NMR data suggests that subtle changes in the chain packing might indeed be occurring. Preliminary FTIR experiments at low temperatures clearly establish that the alkyl chains are even more ordered than at room temperature. This fact is evidenced by the shift of 0.5 and 2.6 cm^{-1} towards lower wavenumbers of the asymmetric and symmetric methylene stretching, respectively. The peaks are narrower at low temperature, further supporting the idea of chain ordering. The peak most sensitive to chain packing (CH_2 deformation) does not split at low temperatures, eliminating the idea of an abrupt transition to an orthorhombic packing. However, an upwards shift of this peak (0.7 cm^{-1}) and important changes to the shape of the P1 (CH_2 rocking-twisting) peak suggest subtle changes in the chain packing, in agreement with the ^{13}C CPMAS-NMR measurements. The pinning of the alkyl chains to the Ag-S backbone probably hinders the complete transformation to an orthorhombic phase at low temperatures.

Secondly, a continuous pre-transition in the 25 – 120 °C domain is observed. The ^{13}C CPMAS-NMR spectra show a continuous upfield change in the C3 to C12 chemical shift in this pre-transition domain. The IR spectra however show that the system is conformationally ordered up to 120 °C. Furthermore, during the ^{13}C NMR experiment in a liquid spectrometer, no signal is detected up to 120 °C, suggesting that there is no significant mobility and/or disordering of the all-*trans* alkyl chains below this temperature. The continuous ~ 0.6 ppm shift of the C3-C9, C10, C11 and C12 peaks could thus be the result of some disorder experienced by chains at or near the edges of AgSC_{12} crystallites. These chains

would be more likely to disorder below the phase transition temperature than chains within domains. In these locations, more free volume is available for the upper part of the chain (toward the methyl group). It is worth noting that the IR measurements are insensitive to this subtle disordering.

Thirdly, the *ca.* 130 °C phase transition is very sharp as evidenced by all of the spectroscopic techniques used in this study. By comparison, the gold thiolate-capped nanoparticles with similar alkyl chain length show a much broader phase transition.²¹ At the phase transition, the backbone of the ribbons apparently remains intact and the alkyl chains remain bonded to a Ag-S backbone, but the population of the *gauche* defects abruptly increases. Several possibilities could be described; none however is experimentally supported yet. It has been proposed that the post-130 °C phase is composed of discs (ring shaped Ag-S backbone with outward-pointing alkyl chains) which stack into a columnar mesophase.^{7,22} The formation of these rings would require a reversible modification of the covalently bonded Ag-S backbone.^{7,22} Such a ring system would have significant axial motion. A second possibility would be that the entire Ag-S backbone undergoes rotation about its axis. A third possibility would consist of a transformation of the backbone from a linear zigzag form to another form, such as a helix.²³ This would require a change in the silver-sulfur coordination; changes in coordination (perhaps di to tri-coordinate) do in fact occur at the transition (supported by the color change observed at the phase transition). Due to the curvature of the backbone, the chains will have the volume required for the observed *gauche* conformations and increased mobility. It is not possible at the present time to be

definitive about the structure of the post-130 °C phase. We are currently undertaking ^2H NMR experiments to probe the dynamics of this phase.²⁴

As a final point, we note that most of our experiments have probed the properties of the alkyl chains, and no information has been directly obtained about the Ag-S backbone. Our ^{13}C NMR results concerning the C2 carbon may indirectly provide some information. As can be seen in Figure 5.1, the hydrogens of the C2 carbon are in a position to interact with the charge distribution in the Ag-S backbone (a β -hydrogen effect). Such an interaction would explain the unique thermal behavior observed for the C2 carbon. It shows that continuous, subtle structural changes are occurring over the entire temperature range (-90°C to 120°C), while the alkyl chains remain in the same all-*trans* conformation. The C2 chemical shift may simply be responding to a thermal expansion, but it is clearly one of the parameters that is most sensitive to small structural perturbations.

5.6 Conclusion

^{13}C solid-state NMR spectroscopy, in combination with IR spectroscopy and DSC have been used to probe the thermal behavior of layered silver *n*-dodecanethiolate. The alkyl chains are found to be in an all-*trans* conformation up to 130°C. At higher temperatures, we observed the appearance of mobile *gauche* conformers. The thermally induced structural changes are reversible. The high degree of order and thermal stability of this system arises from the polymeric structure of the Ag-S backbone, which allows for extensive van der Waals interactions between the alkyl chains.

5.7 Acknowledgments

We thank Prof. Michel Lafleur and Chantal Paré for helpful discussions and Dr Minh Tan Phan Viet and Robert Mayer (Université de Montréal) for their expertise in ^{13}C solid-state NMR measurements. The financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Groupe de Recherche en Physique et Technologie des Couches Minces is gratefully acknowledged. We also thank Prof. G. R. Brown (McGill University) for the use of the variable temperature IR spectrometer.

5.8 References

- (1) Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- (2) Templeton, A. C.; Wuelfing, M. P.; Murray, R. W. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 27.
- (3) Bensebaa, F.; Ellis, T. H.; Kruus, E.; Voicu, R.; Zhou, Y. *Can. J. of Chem.* **1998**, *76*, 1654.
- (4) Bensebaa, F.; Ellis, T. H.; Kruus, E.; Voicu, R.; Zhou, Y. *Langmuir* **1998**, *14*, 6579.
- (5) Dance, I. G.; Fisher, K. J.; Banda, R. M. H.; Scudder, M. L. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 183.
- (6) Dance, I. G.; Fitzpatrick, L. J.; Rae, A. D.; Scudder, M. L. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3785.
- (7) Baena, M. J.; Espinet, P.; Lequerica, M. C.; Levelut, AM. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4182.
- (8) Bardeau, J.-F.; Parikh, A. N.; Beers, J. D.; Swanson, B. I. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 627.
- (9) Badia, A.; Cuccia, L.; Demers, L.; Morin, F.; Lennox, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2682.
- (10) Bielecki, A.; Burum, D. P. *J. of Magn. Resonance* **1995**, *116*, 215.
- (11) Gao, W.; Dickinson, L.; Morin, F. G.; Reven, L. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 3113.
- (12) Earl, W. L.; VanderHart, D. L. *Macromolecules* **1979**, *12*, 762.
- (13) Tonelli, A. E.; Schilling, F. C. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 233.

- (14) Möller, M.; Cantow, H-J.; Drotloff, H.; Emeis, D.; Lee, K-S.; Wegner, G. *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 1237 and ref. therein.
- (15) VanderHart, D. L. *J. of Magn. Resonance* **1981**, *44*, 117.
- (16) Badia, A.; Gao, W.; Singh, L.; Demers, L.; Cuccia, L.; Reven, L. *Langmuir* **1996**, *12*, 1262.
- (17) Badia, A.; Demers, L.; Dickinson, L.; Morin, F. G.; Lennox, R. B.; Reven, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11104.
- (18) Wang, L.-Q.; Liu, J.; Exarhos, G. J.; Flanigan, K. Y.; Bordia, R. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2810.
- (19) Ginzburg, V. V.; Singh, C.; Balazs, A. C. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1089.
- (20) de Langen, M.; Prins, K. O. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*, 195.
- (21) Badia, A.; Singh, S.; Demers, L.; Cuccia, L.; Brown, G. R.; Lennox, R. B. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 359.
- (22) Espinet, P.; Lequerica, M. C.; Martín-Alvarez, J. M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1982.
- (23) Wegner, G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1326.
- (24) Voicu, R.; Badia, A.; Morin, F.; Lennox, R. B.; Ellis, T. H. *Manuscript to be submitted*.

Chapitre 6

Afin d'acquérir une image plus complète sur la transition de phase des composés d'alcanethiolate d'argent, il faudrait obtenir des informations sur la dynamique du système lors des transformations engendrées par la température. Ainsi, l'article qui constitue le chapitre 6 portera sur une étude par ^2H NMR de ces composés, l'outil de préférence pour étudier la dynamique d'un système.

Nous nous sommes intéressés à la dynamique des longues chaînes alkyles des complexes d'alcanethiolate d'argent avant et après la transition de phase. La transition de phase est associée à la « fusion » des chaînes, ce qui implique l'apparition du désordre conformationnel. Des composés d'octadecanethiolate d'argent deutéré à des positions spécifiques ont été étudiés afin de suivre le comportement thermique des différentes parties dans la chaîne alkyle. La spectroscopie RMN du deutérium fournit des informations dynamiques, tandis que la spectroscopie infrarouge informe sur l'ordre conformationnel des chaînes alkyles.

Les résultats mettent en évidence que les chaînes alkyles adoptent la conformation complètement trans, rigide à la température de la pièce. Cette caractéristique est démontrée par la signature typique du spectre du deutérium, qui présente un éclatement quadrupolaire maximal de 242 kHz. À la température de la

transition de phase, nous avons observé dans le spectre infrarouge un déplacement très significatif (entre 9 et 12 cm^{-1}) du pic d'élongation symétrique CD_2 . Il correspond à une augmentation importante des conformères gauches dans la chaîne alkyle. Du point de vue de la dynamique, les spectres RMN du deutérium montrent que le premier atome de carbone manifeste un mouvement restreint, tandis que le reste de la chaîne subit un mouvement complexe, mais pas de type isotrope. L'éclatement quadrupolaire du premier carbone est réduit par un facteur de 7.6 par rapport à la valeur initiale. Différents mouvements sont considérés afin d'expliquer cette réduction. Ces comparaisons indiquent que le modèle s'appliquant aux membranes lamellaires, qui implique des changements conformationnels et des rotations axiales, s'approcherait de la situation du premier carbone dans les complexes d'alcanethiolate d'argent.

La réversibilité de la transition de phase suggère que le zigzag Ag-S reste intact à la transition de phase, mais qu'il possède de nouveaux degrés de liberté, comme les torsions ou les ondulations, qui s'ajoutent aux mouvements des chaînes alkyles.

***Structure and Dynamics of Selectively Deuterated Self-Assembled
Silver *n*-Octadecanethiolate Layered Materials***^{♦□}

R. Voicu[†], A. Badia[†], F. Morin[‡], R. B. Lennox[‡] and T. H. Ellis^{†*}

[†]Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale Centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada

[‡]Department of Chemistry, McGill University, 801 Sherbrooke Street West, Montreal, Quebec, H3A 2K6, Canada

6.1 Abstract

The dynamics of the alkyl chains below and above the chain melting transition temperature of long chain silver *n*-alkanethiolate layered compounds were studied using variable temperature ²H NMR and IR spectroscopies. Two specifically deuterated compounds, silver-*d*₃₅-octadecanethiolate [AgSCH₂(CD₂)₁₆CD₃] and silver-1,1-*d*₂-octadecanethiolate [AgSCD₂(CH₂)₁₆CH₃] were used to identify the behavior of different regions of the chains. The ²H NMR studies provide details about the alkyl chain motion whereas IR spectroscopy provides details of the alkyl chain conformation. A key structural component of these materials is a polymeric -Ag-S- backbone from which the alkyl chains extend outward from both sides. The result is a 2-dimensional, ribbon-like structure.

[♦]Reproduced with permission from *Chemistry of Materials*, submitted for publication. Unpublished work copyright 2000 American Chemical Society.

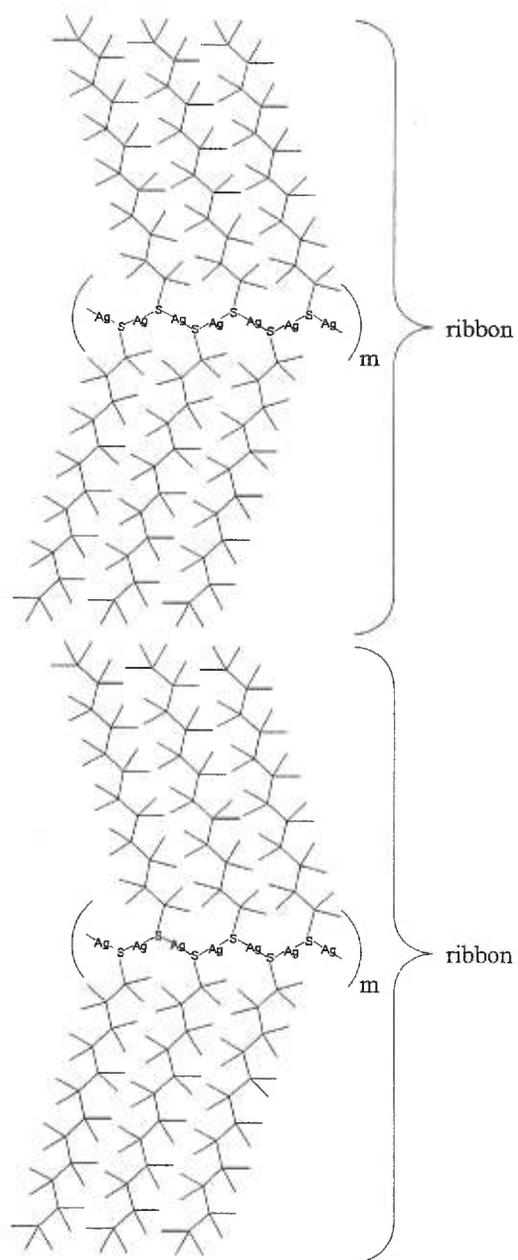
The alkyl chains are highly ordered and adopt an extended all-*trans* conformation, which is maintained up to a few degrees below the phase transition temperature. The occurrence of a significant *gauche* population is observed above the phase transition temperature. The thermally induced structural changes are reversible. Above the phase transition temperature, the alkanethiolate chains experience complex motions. The structure of the post-transition phase is discussed in the context of related systems.

[¶]Presented in part at the 73rd ACS Colloid and Surface Science Symposium, June 13-16, 1999, Boston, USA.

*To whom correspondence should be addressed : phone (514) 343-6910; FAX (514) 343-7586; e-mail : ellis@chimie.umontreal.ca

6.2 Introduction

Silver *n*-alkanethiolate ($\text{AgSC}_n\text{H}_{2n+1}$) compounds form a particularly interesting metal alkanethiolate self-assembled system given that the alkyl chains adopt a highly ordered, layered structure at room temperature.¹⁻¹⁰ We and others have proposed that these materials have a polymeric component to their structure.³⁻⁶ The organization of the materials proceeds in two steps. Firstly, a zigzag motif is created by the diagonal Ag-S coordination (S-Ag-S angle $\sim 180^\circ$ and Ag-S-Ag angle $\sim 100^\circ$)⁵. The result is that the S-bonded alkyl chains extend from either side of this Ag-S backbone. Because the alkyl chains lie in the same plane as the Ag-S backbone, the total $(\text{AgSR})_m$ assembly resembles a ribbon. Van der Waals interactions then cause the ribbons to self-organize, yielding the final lamellar structure (Figure 6.1). These materials exhibit interesting thermal properties, including a pronounced phase transition at *ca.* 130 °C.^{1,3,5,6,10} The strong Ag-S bonds combined with the extensive van der Waals interactions between the alkyl chains in this polymeric complex apparently lead to the thermal stabilization. DSC (differential scanning calorimetry) and ¹³C solid-state NMR studies have demonstrated that the 130 °C transition is largely independent of the alkyl chain length.³ These techniques do not however provide motional information about individual chains nor of the ribbons themselves. Because dynamical information is central to understanding the structural details of these materials, we have used FTIR and ²H NMR spectroscopies to provide a convergent description of the dynamics of this system.

**Figure 6.1**

Schematic representation of the silver alkanethiolate structure.

FTIR and ^2H NMR spectroscopies have been very useful in the determination of the structure and dynamics of lipid membranes,¹¹⁻¹³ polyethylene,¹⁴ rigid-rod polymers with alkyl side groups,^{15,16} and layered alkylammonium compounds.¹⁷ Because FTIR spectroscopy probes a time scale which is less than 10^{-10}s ¹⁸ it is ideally suited to probe the population of different conformers in a given phase. ^2H NMR allows one to probe a much longer time scale than most other spectroscopic techniques, as molecular motions with correlation times of ca. 10^{-7} - 10^{-4}s ¹⁹ can be studied. The dynamics of individual bond segments can thus be investigated when specifically deuterated compounds are used. Specific deuteration is also very useful in FTIR studies, as the labeled methylene groups have characteristic CD_2 vibrational bands in a region of the spectrum which is usually free of other vibrational bands. The conformations of individual chain segments are thus accessible in both FTIR and ^2H NMR experiments in two very different time windows.²⁰

We report here an FTIR and ^2H NMR study of layered silver octadecanethiolates synthesized using two specifically deuterated HSC_{18} chains. One octadecanethiol is deuterated only at the C1 position [$\text{HSCD}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$] and the other octadecanethiol is deuterated at positions 2 to 18 [$\text{HSCH}_2(\text{CD}_2)_{16}\text{CD}_3$]. The resulting analyses provide a detailed and highly complementary description of the temperature-induced transitions in dynamical terms.

6.3 Experimental Section

Materials. $\text{HSCH}_2(\text{CD}_2)_{16}\text{CD}_3$ and $\text{HSCD}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ were available from a previous study.²¹ *n*-Octadecanethiol (98 % Aldrich) was used without further purification. All other reagents were acquired from general sources and used as received. The silver octadecanethiolates were synthesized as previously described.^{1,2} In brief, a toluene solution of the corresponding alkanethiol is added under stirring over an aqueous solution of silver nitrate. The AgNO_3/RSH stoichiometric ratio is 1/1.42. After 2 hours, the two phases are separated and the organic phase is washed three times with water. The organic phase containing the solid is then centrifuged three times, rinsed with toluene and the resulting white to pale yellow solid is dried under vacuum. The purity of the silver octadecanethiolate was assessed using FTIR and DSC (*vide infra*).

Differential Scanning Calorimetry. DSC experiments were performed on a Thermal Analyst 2900 instrument calibrated for temperature and enthalpy by means of an indium standard. A typical thermogram was acquired on ~ 5 mg AgSC_{18} powder in sealed aluminum pans under an atmosphere of helium gas using heat-cool rates of 10 °C/min. The samples were submitted to two cycles : a heating cycle from 0 °C to 110 °C followed by cooling to 0 °C, and a second cycle involving heating from 0 °C to 150 °C, followed by cooling to 0 °C. For the completely hydrogenated samples, *e.g.* AgSC_{18} , several DSC measurements resulted in an average value for the maximum temperature of 132.1 ± 1.4 °C. For the present study, DSC has been primarily used as a quality control measure of the compounds studied by spectroscopic techniques.

Infrared Spectroscopy. The AgSC₁₈ powder was deposited onto a KBr disc from a concentrated toluene suspension. A uniform film was obtained after toluene evaporation. Infrared spectra were acquired using a Perkin-Elmer FTIR Microscope Model 16PC (MCT detector) equipped with a Mettler FP 52 hot stage for variable temperature experiments (25 °C-150 °C). Spectra were collected in the transmission mode at a resolution of 2 cm⁻¹ with 136 scans and a spectral window of 4000-400 cm⁻¹. The IR sample was purged with nitrogen and maintained at each temperature for 15 min before a spectrum was acquired. Background spectra of a clean KBr disc were collected at the same temperatures and subtracted from the sample spectra. The purity of the completely hydrogenated samples, *e.g.* AgSC₁₈, was confirmed by the FTIR spectra at room temperature.

Solid-State ²H NMR Spectroscopy. Samples for ²H NMR were prepared by packing a shortened 5-mm NMR tube with ~ 100 mg of ²H-labeled AgSC₁₈ powder and sealing the tube with Teflon tape. ²H NMR spectra were recorded on a Chemagnetics 300 MHz spectrometer operating at a frequency of 46.045 MHz. A quadrupole echo sequence (90°_{±x}-τ₁-90°_y-τ₂)²² with transmitter blanking was used and a 500 kHz spectral window was scanned. τ₁ and τ₂ were 40 μs and 20 μs, respectively and the 90° pulse width was 2 μs. Spectra were collected with a pulse delay of 60 s before the transition region and after the phase transition, a delay of 2 s or 250 msec was used for AgSCH₂(CD₂)₁₆CD₃ and AgSCD₂(CH₂)₁₆CH₃, respectively. Forty-eight transients were acquired for AgSCH₂(CD₂)₁₆CD₃ and 128 for AgSCD₂(CH₂)₁₆CH₃. The FID was left-shifted by the correct number of points so that for each spectrum, the FID was Fourier transformed starting at the echo

maximum. Heating and cooling of the NMR sample was performed using compressed air and a calibrated temperature control unit (Chemagnetics). At each temperature, a 15 min sample equilibration time was allowed before spectral acquisition. For each ^2H -labeled AgSC_{18} sample, an initial spectrum was recorded at 25 °C and spectra were then acquired at higher temperatures. After heating past the 130 °C transition, the sample was cooled back to 25 °C, and a final spectrum was collected to check the reversibility of the process.

6.4 Results

Differential Scanning Calorimetry. The thermal properties of the silver alkanethiolate layered materials were characterized in macroscopic terms by calorimetry.^{1,3} Only one endotherm was detected in the 0 °C – 150 °C heating cycle. The temperature of the transition maxima are as follows : $\text{AgSCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ ($T_m = 131.4$ °C; FWHM = 6.6 °C), $\text{AgSCD}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ ($T_m = 123.1$ °C; FWHM = 6.8 °C), and $\text{AgSCH}_2(\text{CD}_2)_{16}\text{CD}_3$ ($T_m = 127.8$ °C; FWHM = 4.5 °C). Thermal annealing (to 150 °C) has no effect on the width of the endotherms. The enthalpies associated with the AgSC_{18} endotherms are *ca.* 42 kJ/mol. The exotherm transition maxima observed on cooling are 7 °C - 10 °C below those of the corresponding endotherms. The exothermic enthalpies are the same as the endothermic enthalpies. When reheated, each silver alkanethiolate measured exhibits a transition whose enthalpy and peak-maximum temperature is the same as in the first cycle. The fact that this phase transition is reversible also suggests that the material is stable to decomposition (under helium atmosphere) up to at least 150 °C.

^2H NMR Spectroscopy. ^2H NMR spectra of $\text{AgSCH}_2(\text{CD}_2)_{16}\text{CD}_3$ and $\text{AgSCD}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ obtained at different temperatures are shown in Figures 6.2 and 6.3. At room temperature, both compounds exhibit static Pake patterns¹² with a quadrupolar splitting ($\Delta\nu_Q$) of 121 kHz for the CD_2 groups. A second set of peaks corresponding to the methyl group ($\Delta\nu_Q = 40$ kHz) is also observed in the spectrum of $\text{AgSCH}_2(\text{CD}_2)_{16}\text{CD}_3$.

Upon increasing the temperature, the peaks observed for $\text{AgSCH}_2(\text{CD}_2)_{16}\text{CD}_3$ gradually broaden (Figure 6.2). The quadrupolar splitting of the CD_2 peaks decreases from 121 kHz at 23 °C to 106 kHz at 120 °C. Above 75 °C, a peak appears at the center of the spectrum (0 kHz). At 130 °C (*i.e.* at the DSC-determined phase transition temperature of this material, $T_m = 127.8$ °C, *vide supra*), the spectrum has been completely transformed. A single narrow peak which has a broader contribution at its base is observed at 0 kHz.

The temperature dependence of the ^2H NMR spectra of $\text{AgSCD}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ (Figure 6.3) provides an important comparison. Neither the change in $\Delta\nu_Q$ (from 121 kHz at 23 °C to 114 kHz at 115 °C), nor the extent of the CD_2 peak broadening with the temperature are significantly different in the two materials up to ~ 120 °C. However, a marked difference occurs above 120 °C. While the d_{35} - AgSC_{18} shows an isotropic-like peak, the d_2 -C1- AgSC_{18} retains its Pake lineshape above 120 °C, but with $\Delta\nu_Q$ reduced to 16 kHz. Cooling back to room temperature yields the initial spectrum for both compounds, establishing that the thermally-induced changes are reversible.

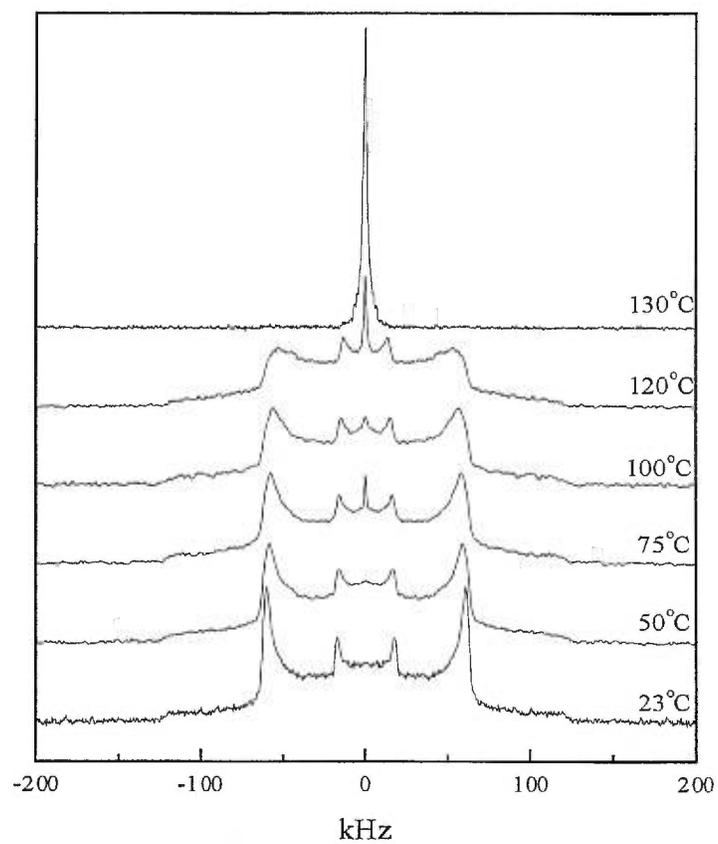


Figure 6.2

^2H NMR (46.045 MHz) spectra of $\text{AgSCH}_2(\text{CD}_2)_{16}\text{CD}_3$ acquired at different temperatures.

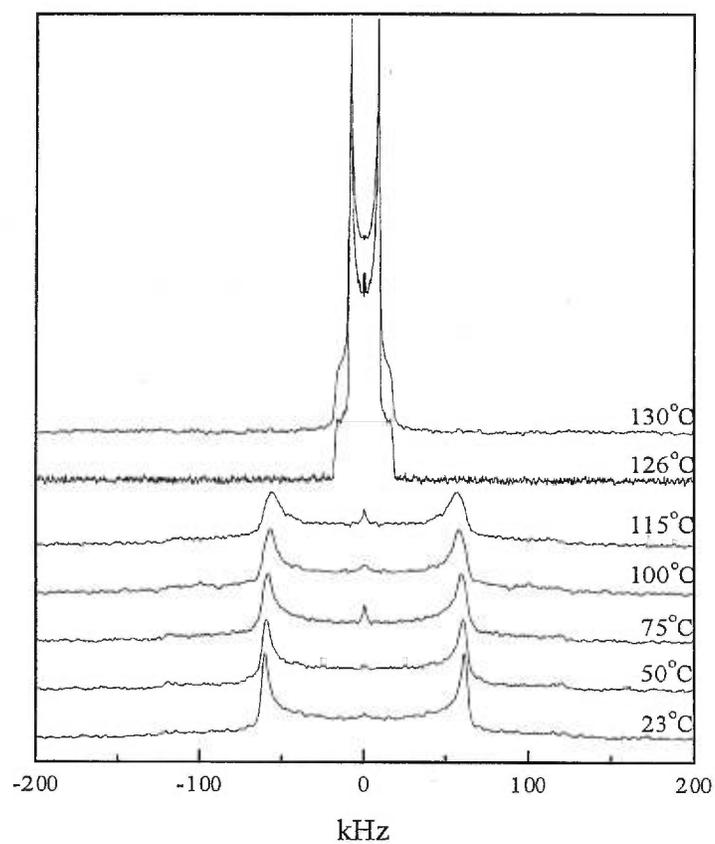
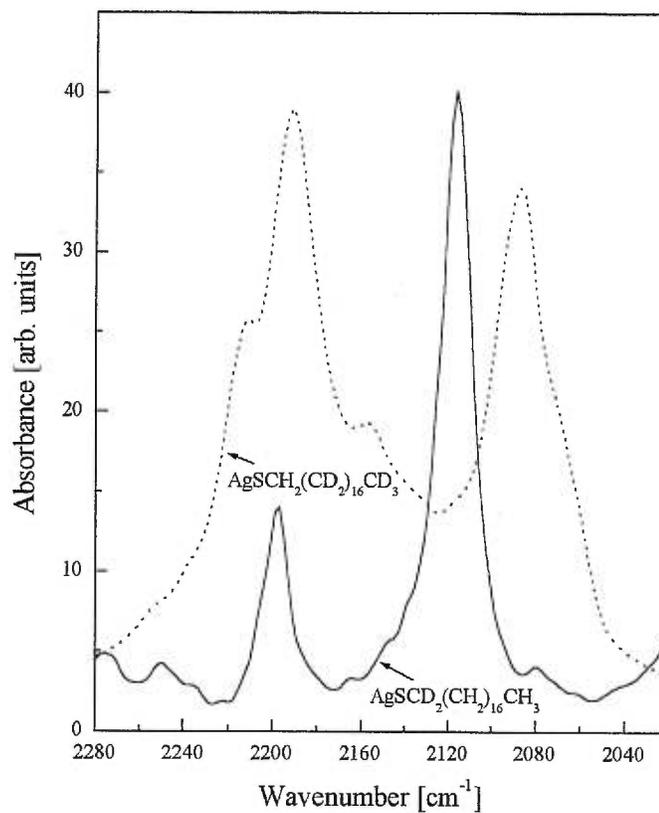


Figure 6.3

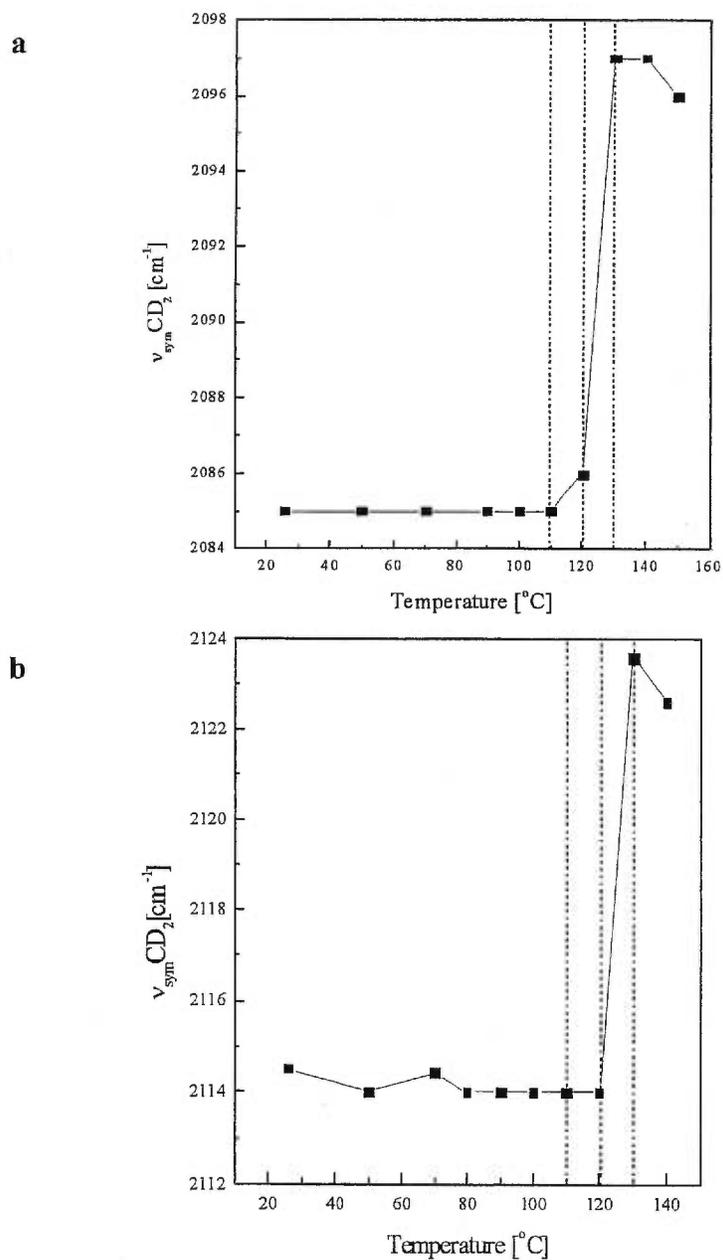
^2H NMR (46.045 MHz) spectra of $\text{AgSCD}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ acquired at different temperatures.

FTIR Spectroscopy. The CD₂ stretching region of deuterated chains exhibit a higher energy peak ($\sim 2200\text{ cm}^{-1}$) assigned to the CD₂ asymmetric stretch ($\nu_{\text{asym}}\text{CD}_2$) and a lower energy peak ($\sim 2100\text{ cm}^{-1}$) assigned to the CD₂ symmetric stretch ($\nu_{\text{sym}}\text{CD}_2$).²³ Figure 6.4 presents a comparison of this spectral region for the two silver layered compounds at 25 °C. The spectrum of AgSCH₂(CD₂)₁₆CD₃ is more complex than that of AgSCD₂(CH₂)₁₆CH₃, as in addition to the two CD₂ stretching modes one also observes the stretching modes of the CD₃ group (symmetric CD₃ stretch at 2156 cm⁻¹ and asymmetric CD₃ stretch at 2210 cm⁻¹). The position of the symmetric CD₂ stretch shows that the first methylene is shifted when compared to the rest of the chain. This mode occurs at 2115 cm⁻¹ in AgSCD₂(CH₂)₁₆CH₃ and at 2086 cm⁻¹ in AgSCH₂(CD₂)₁₆CD₃. Figure 6.5 tracks the thermal behavior of the symmetric CD₂ stretching vibration of AgSCH₂(CD₂)₁₆CD₃ and AgSCD₂(CH₂)₁₆CH₃. For AgSCH₂(CD₂)₁₆CD₃ (Figure 6.5a), an abrupt shift of 12 cm⁻¹ in the peak position of the symmetric CD₂ stretch is observed upon heating from $\sim 115\text{ °C}$ to 130 °C and the inflection point corresponds to $\sim 126\text{ °C}$ (DSC-detected maximum temperature = 127.8 °C). While there is no change in the position of the symmetric stretch of AgSCD₂(CH₂)₁₆CH₃ up to 120 °C, there is a shift of 9 cm⁻¹ between 120 °C and 130 °C (Figure 6.5b). The IR-detected transition temperature for this compound is $\sim 125\text{ °C}$, in excellent agreement with the DSC-measured maximum temperature of 123 °C. These thermally induced changes in the alkyl chain conformation are reversible, given that on cooling, the initial room temperature spectra are obtained for the two compounds.

**Figure 6.4**

Transmission IR spectra of AgSCD₂(CH₂)₁₆CH₃ (solid line) and AgSCH₂(CD₂)₁₆CD₃ (dotted line) at 25 °C.

Note: The peaks were normalized in order to have full scale intensity.

**Figure 6.5**

Peak position of $\nu_{\text{sym}}\text{CD}_2$ as a function of temperature for a) $\text{AgSCH}_2(\text{CD}_2)_{16}\text{CD}_3$ and b) $\text{AgSCD}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$. The uncertainties in the given peak position values are a) 0.3 cm^{-1} and b) 0.1 cm^{-1} . The dotted lines are used as a guide for the eyes.

6.5 Discussion

FTIR spectroscopy provides a ‘snapshot’ (on a time scale less than 10^{-10} s)¹⁸ of the relative *trans* and *gauche* equilibrium bond populations as a function of the temperature. The room temperature spectra of the two deuterated materials show that the first methylene behaves differently than the other methylene groups in the chain. In our previous IR study,¹ a plot of the normalized intensity of the CH₂ stretching modes with respect to the number of methylene groups in the alkyl chain suggested that there is a frequency shift for the first three methylenes in the silver alkanethiolates. The present study is consistent with this observation. Labeling of the first methylene yields a shift of 29 cm⁻¹ (towards higher wavenumber) for the CD₂ symmetric stretch, in comparison with the rest of the chain. A similar tendency is also observed when comparing the two deuterated bulk thiols. The presence of the electronegative S atom seems to induce changes in the vibrational constant of the first methylene stretching mode.

Moreover, the two deuterated silver alkanethiolate materials are in an all-*trans* conformation below the phase transition, as evidenced by the position of the CD₂ stretching modes. At room temperature, the $\nu_{\text{sym}}\text{CD}_2$ positions at 2086 cm⁻¹ for AgSCH₂(CD₂)₁₆CD₃ and at 2114 cm⁻¹ for AgSCD₂(CH₂)₁₆CH₃ are lower than the same vibrational mode in the gel phase of the deuterated phospholipid bilayer membranes.²⁴

Naumann *et al.*²³ have reported that the symmetric CD₂ stretching peak position of deuterated phospholipid bilayers supported on spherical microbeads exhibit a shift to higher wavenumbers (as the temperature is increased) that is a

direct function of the average number of *gauche* conformers per alkyl chain. Our measurements (Figure 6.5) clearly show that there is a sharp increase in the *gauche* bond population at the DSC-detected phase transition. Furthermore, the smaller change in the CD₂ stretching vibration noted for the transition of AgSCD₂(CH₂)₁₆CH₃ (*i.e.* 9 cm⁻¹) than for AgSCH₂(CD₂)₁₆CD₃ (*i.e.* 12 cm⁻¹) suggests that there are fewer *gauche* conformations in the alkyl chain near the sulfur. This is consistent with the chain being tethered to the Ag-S backbone.

Unlike IR spectroscopy, the time scale¹⁸ of ²H NMR is long enough to give rise to an appreciable averaging of the molecular motions.¹³ The time scale probed by ²H NMR spectroscopy provides insight into the motional processes involved in the phase transition process. Qualitative information about the mechanisms and time scales of molecular motion at a particular chain segment can be determined from an analysis of the lineshape and the linewidth of the ²H NMR spectra. The signature of rigid C-²H bonds is a quadrupolar splitting ($\Delta\nu_Q$) value of *ca.* 130 kHz between the peak maxima ($\theta = 90^\circ$), and twice this value between the steps at the wings ($\theta = 0^\circ$) of a powder (Pake) pattern.²⁵ A decreased $\Delta\nu_Q$ results from molecular motions that are fast on the NMR time scale.^{25,26}

We begin by discussing the spectra of AgSCH₂(CD₂)₁₆CD₃ (Figure 6.2). Firstly, the powder pattern indicates that, at room temperature, the silver octadecanethiolate is essentially rigid on the NMR time scale. This direct measurement of the restricted alkyl chain mobility complements the structural information obtained from our previous ¹³C NMR³ and IR spectroscopic experiments¹, as well as the IR spectra presented in this work, which showed that

the alkyl chains are entirely in an all-*trans* conformation at room temperature. As expected, the quadrupolar splitting of the CD₃ group ($\Delta\nu_Q = 40$ kHz) is three fold less than that of the CD₂ groups, because of the rapid internal motion about the C₃-axis.^{17,18,26} This value is consistent however with the orientation of the C-CD₃ bond being static in the time scale of this experiment, which is on the order of the inverse of the full spectral linewidth of 250 kHz.^{17,18,26} It is important to note that the Pake doublets characteristic of the CD₂ and CD₃ groups are well defined. The fact that only one CD₂ doublet is observed in the *d*₃₅-AgSC₁₈ suggests that there is not a mobility gradient along the alkyl chain and that the mobility that does exist is limited.^{11,27}

Upon heating to 120 °C, a gradual broadening of the Pake pattern is observed with an associated change in $\Delta\nu_Q$ to 106 kHz (at 120 °C). Broadening of the peaks can lead to a shift of the maxima, as modeled by de Langen and Prins, which is the result of small angle reorientations of methylene groups about a rigid alkyl chain axis.¹⁴ Furthermore, when the temperature exceeds 75°C, a narrow peak at 0 kHz becomes evident in the presence of the persistent rigid Pake pattern. This feature could be due to the melting of the chains localized at domain boundaries, or the contribution from a low level of impurities. The key point however is that the motion of the alkyl chains is highly limited right up to the transition temperature. When the temperature is further increased to 130 °C, (exceeding the DSC transition temperature of 127.8 °C), the spectrum shows dramatic changes and a Pake pattern is no longer observed. The sharp peak observed at 0 kHz (Figure 6.2) can arise if there is a rapid exchange between

gauche and *trans* populations.²⁰ However, the broader component observed at the base of this sharp peak establishes that the alkanethiolate chains are undergoing complex, but not pure, isotropic motions at 130 °C.

In a complementary experiment, we explored the temperature dependence of the C1 position using AgSCD₂(CH₂)₁₆CH₃ (Figure 6.3). As expected from the AgSCH₂(CD₂)₁₆CD₃ results, the AgSCD₂(CH₂)₁₆CH₃ spectra exhibit a Pake pattern from room temperature to 115 °C. Unlike AgSCH₂(CD₂)₁₆CD₃ however, AgSCD₂(CH₂)₁₆CH₃ retains a Pake pattern above its phase transition temperature as shown in the 126 °C spectrum. The $\Delta\nu_Q$ of this spectrum is however reduced by a factor of 7.6 compared to the room temperature spectrum. The fact that the Pake doublet is retained at these high temperatures establishes that, while the C1 position experiences motion, it has significantly less motional freedom than does the rest of the alkyl chain.

Motions of the ribbon itself, changes in the ribbon geometry or breakdown of the ribbon into mobile, small molecular weight entities could be the source of the large change in the $\Delta\nu_Q$. These different possibilities can be discussed in the context of structurally-related systems.

For example, ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) exhibits similar T_m values to the compounds studied here.¹⁴ A double reorientation model has been proposed for the hexagonal phase of UHMWPE studied under high pressure and high temperature (4900 bar, 503 K) conditions.¹⁴ Under these conditions the polyethylene chains undergo rapid reorientation about the chain

axis, while the chain axis reorients locally, leading to a $\Delta\nu_Q$ reduced by a factor of 2.5.¹⁴

Discotic liquid-crystalline polymers in the columnar mesophase¹⁵ have similarities²⁸ to a proposed columnar phase (studied at 170 °C by X-ray diffraction) of AgSC₁₈⁶ and Cu(I)SC₁₀.⁷ The columns in this description consist of stacks of discs which are separated by 0.5 nm.⁶ Because each «disc» is an (AgSR)_n ring,⁶ such a structure must result from bond reorganization, going from a semi-infinite ribbon to a collection of individual molecules. The most prominent motion in the monomeric discotics, composed of heptyloxy-substituted triphenylenes,^{15,29} is rotation of the discs about the column axis (axial motion). The ²H NMR spectrum of the mesophase of heptyloxy-substituted triphenylenes deuterated in the 1-position of the heptyloxy side groups exhibits a motionally-narrowed Pake pattern. This narrowing reflects the combined axial motion,²⁹ and libration motion (involving torsional motion about a tetrahedral axis)³⁰ of the methylene chains. The $\Delta\nu_Q$ value is reduced by about a factor of 2 in this case.

Another relevant system is the lamellar model membrane formed when a methacrylate is attached to a lipid head group via a spacer.²⁶ The ²H NMR spectra of the liquid-crystalline phase resembles a motionally averaged Pake pattern, exhibiting a 10-fold reduction in $\Delta\nu_Q$ compared to the room temperature, gel phase.²⁶ In this system, the complex molecular mobility was modeled using a simple 6-site jump model involving chain conformational changes and axial rotation of the lipid molecules.²⁶

Given these comparisons, it is interesting to then ask-what is the post 130 °C structure that can explain the observed $\Delta\nu_Q$ reduction by a factor of 7.6? Two limiting possibilities can be considered, but it is difficult to be definitive at this stage. One possibility is that the semi-infinite Ag-S backbone remains intact (*i.e.* there is no Ag-S cleavage) but the ribbon-ribbon interactions become disrupted above T_m . This would introduce new, but limited, degrees of freedom to the ribbon where perhaps some twisting and undulations of the ribbon occur in combination with the alkyl chain motion. Alternatively, the Ag-S backbone might undergo a structural reorganization to form rings.⁵ (In fact, 12-member rings are known for silver-thiolate compounds for which the alkyl chains have been replaced by more bulky ligands.⁵) The stacking of these or related rings could form the discotic columnar phase suggested by Baena *et al.*⁶, but the dynamics would have to be more complex than that observed in analogous discotic systems.²⁹ The distinction between these 2 models cannot presently be resolved with the ^2H NMR and FTIR data. The reversibility of the phase transition suggests, but does not prove, that the intact ribbon model is viable. Future work involving temperature-dependent X-ray diffraction might help to distinguish between these models.

6.6 Conclusions

The combined study of two specifically deuterated silver octadecanethiolate layered compounds using variable temperature ^2H NMR and IR spectroscopy provides a clearer picture of the chain motions occurring in these materials at the DSC-detected phase transition of *ca.* 130 °C. The static Pake pattern observed in the room temperature spectra demonstrates that the layered

silver alkanethiolate structure places the alkyl chains in rigid, extended all-*trans* conformation. At the phase transition temperature, there is a significant frequency shift in the IR spectrum corresponding to a significant increase in the *gauche* bond population. While the rest of the alkyl chains exhibits isotropic-like motion at T_m , the C1 atom experiences a more restricted motion.

6.7 Acknowledgments

The authors wish to thank Prof. Michel Lafleur and Chantal Paré (Université de Montréal) for helpful discussions and for providing the dePaking software. The financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (T.E and R.B.L), and the Groupe de Recherche en Physique et Technologie des Couches Minces (T.E and R.V.), is gratefully acknowledged. We also thank Prof. G. R. Brown (McGill University) for the use of his FTIR microscope and hot stage.

6.8 References

- (1) Bensebaa, F.; Ellis, T. H.; Kruus, E.; Voicu, R.; Zhou, Y. *Langmuir* **1998**, *14*, 6579.
- (2) Bensebaa, F.; Ellis, T. H.; Kruus, E.; Voicu, R.; Zhou, Y. *Can. J. of Chem.* **1998**, *76*, 1654.
- (3) Voicu, R.; Badia, A.; Morin, F.; Lennox, R. B.; Ellis, T. H. *Chemistry of Materials (accepted)*.
- (4) Dance, I. G.; Fisher, K. J.; Banda, R. M. H.; Scudder, M. L. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 183.
- (5) Dance, I. G.; Fitzpatrick, L. J.; Rae, A. D.; Scudder, M. L. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3785.
- (6) Baena, M. J.; Espinet, P.; Lequerica, M. C.; Levelut, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4182.
- (7) Espinet, P.; Lequerica, M. C.; Martín-Alvarez, J. M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1982.
- (8) Fijolek, H. G.; Grohal, J. R.; Sample, J. L.; Natan, M. J. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 622.
- (9) Parikh, A. N.; Gillmor, S. D.; Beers, J. D.; Beardmore, K. M.; Cutts, R. W.; Swanson, B. I. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2850.
- (10) Bardeau, J.-F.; Parikh, A. N.; Beers, J. D.; Swanson, B. I. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 627.
- (11) Davis, J. H. *Biochim. Biophys. Acta* **1983**, *737*, 117.
- (12) Smith, R. L.; Oldfield, E. *Science* **1984**, *225*, 280.

- (13) Blume, A.; Hubner, W.; Muller, M.; Bauerle, H. D. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 964.
- (14) de Langen, M.; Prins, K. O. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*, 195.
- (15) Spiess, H. W. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1294.
- (16) van Genderen, M. H. P.; Pfaadt, M.; Moller, C.; Valiyaveetil, S.; Spiess, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3661.
- (17) Jurga, S.; Macho, V.; Huser, B.; Spiess, H. W. *Z. Phys. B-Condensed Matter* **1991**, *84*, 43.
- (18) Bloom, M.; Thewalt, J. *Chem. Phys. Lipids* **1994**, *73*, 27.
- (19) Jelinski, L. W.; Dumais, J. J.; Engel, A. K. *Macromolecules* **1983**, *16*, 492.
- (20) Cameron, D. G.; Casal, H. L.; Mantsch, H. H.; Boulanger, Y.; Smith, I. C. *P. Biophys. J.* **1981**, *35*, 1.
- (21) Badia, A.; Cuccia, L.; Demers, L.; Morin, F.; Lennox, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2682.
- (22) Davis, J. H.; Jeffrey, K. R.; Bloom, M.; Valic, M. I.; Higgs, T. P. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *42*, 390.
- (23) Naumann, C.; Brumm, T.; Bayerl, T. M. *Biophys. J.* **1992**, *63*, 1314.
- (24) Cameron, D. G.; Casal, H. L.; Mantsch, H. H.; Boulanger, Y.; Smith, I. C. *P. Biophys. J.* **1981**, *35*, 1.
- (25) Spiess, H. W. *Adv. Polym. Sci.* **1985**, *66*, 23.
- (26) Ebelhauser, R.; Spiess, H. W. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1208.

- (27) Davis, J. H.; Jeffrey, K. R.; Bloom, M.; Valic, M. I.; Higgs, T. P. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *42*, 390.
- (28) Hsu, T.-C.; Hüser, B.; Pakula, T.; Spiess, H. W.; Stamm, M. *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 1597.
- (29) Kranig, W.; Boeffel, C.; Spiess, H. W. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4061.
- (30) Hirschinger, J.; English, A. D. *J. Magn. Reson.* **1989**, *85*, 542.

Chapitre 7

Le comportement des composés à chaîne alkyle courte par rapport à la transition de phase

7.1 Introduction

Les composés d'alcanethiolate d'argent présentent une transition de phase qui est principalement indépendante de la longueur de la chaîne alkyle, comme nous avons déjà démontré grâce aux résultats obtenus par DSC (Chapitre 5). Ainsi, pour les complexes d'alcanethiolate d'argent, $\text{AgSCH}_2(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}_3$, où $n = 7, 8, 12, 16, 18$, le maximum de la température de transition de phase varie seulement de 5 °C (de 129 °C à 134 °C) en passant de $n = 7$ à $n = 18$. Dans les chapitres 5 et 6, nous avons étudié les détails structuraux et dynamiques de la transition de phase pour des composés présentant des chaînes alkyles longues ($n = 12$ et 18). Est-ce que les chaînes alkyles plus courtes subissent un comportement similaire lors de l'augmentation de la température? Afin d'obtenir la réponse à cette question, nous nous attaquons à l'étude spectroscopique du comportement thermique de AgSC_8 par FTIR, Raman ainsi que par ^{13}C NMR à température variable. AgSC_8 a été choisi comme représentant des composés avec chaînes alkyles courtes. À l'aide de détails sur le plan moléculaire obtenus par ces techniques, nous essayerons de comparer le comportement des différentes longueurs de chaîne alkyle par rapport à la transition de phase.

7.2 Partie expérimentale

Matériaux et réactifs. Les composés AgSC_8 et AgSC_{12} ont été synthétisés conformément à la méthode décrite dans le Chapitre 1 (section 1.2.1). Le $1\text{-}^{13}\text{C}$ -octanethiol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6^*\text{CH}_2\text{SH}$ (nécessaire pour la formation du complexe d'argent $1\text{-}^{13}\text{C}$ -octanethiolate), a été obtenu à partir de l'acide $1\text{-}^{13}\text{C}$ -octanoïque, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6^*\text{COOH}$, en suivant la même procédure que celle présentée dans le Chapitre 5.

Spectroscopie infrarouge. Pour l'acquisition des spectres infrarouges, on utilisait un spectromètre Perkin-Elmer FTIR Microscope Model 16PC (détecteur MCT) équipé avec un accessoire Mettler FP 52 pour des expériences à température variable (25 °C-160 °C). Les spectres étaient obtenus en mode transmission à une résolution de 2 cm^{-1} . 128 balayages étaient enregistrés dans le domaine spectral de 4000 à 400 cm^{-1} . Les poudres d'alcanethiolate d'argent étaient déposées sur des disques en KBr à partir des suspensions concentrées en toluène. Un film uniforme était obtenu par l'évaporation du solvant. Le trajet optique du faisceau infrarouge était purgé à l'azote et l'échantillon était maintenu 10 min à chaque température avant la prise du spectre. Les spectres de référence (disque propre de KBr) enregistrés à chaque température étaient soustraits des spectres de l'échantillon.

Spectroscopie Raman. Pour la prise de spectres Raman à température variable (25 °C-150 °C), un accessoire Linkam THMS 600 (contrôleur de température) a été utilisé. Les spectres ont été enregistrés dans le domaine 3000 à 200 cm^{-1} sur un système microscope Raman Renishaw-2000 équipé avec un

détecteur type CCD. Un laser He-Ne ($\lambda = 632 \text{ nm}$) a été utilisé comme source d'excitation.

Spectroscopie ^{13}C NMR. Les spectres de ^{13}C CPMAS-NMR (75.47 MHz) à l'état solide ont été obtenus à l'Université McGill sur un spectromètre Chemagnetics CMX-300 avec un porte-échantillon Chemagnetics PENCIL de 7.5 mm. Le délai entre les impulsions a été de 5 s et le temps de contact de 3 ms. La rotation des échantillons a été effectuée typiquement à 3.5-5.5 kHz et ~16 acquisitions ont été enregistrées en moyenne. La température a été maintenue à une précision de $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ par un contrôleur de température Chemagnetics.

7.3 Résultats et Discussion

Infrarouge. La Figure 7.1 illustre la région de nombres d'onde élevés des spectres infrarouges de AgSC_8 à différentes températures. À la température ambiante, comme attendu, le composé présente de l'ordre conformationnel élevé. La position des pics d'élongation asymétrique et symétrique de CH_2 à 2916 cm^{-1} et 2847 cm^{-1} , respectivement, attestent l'existence des conformères complètement trans dans les chaînes alkyles.¹⁻³

On n'observe pas de changement dans les spectres avant $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Entre $90 \text{ }^\circ\text{C}$ et $120 \text{ }^\circ\text{C}$ on peut remarquer un élargissement léger des pics et un déplacement graduel vers des nombres d'onde plus élevés des pics d'élongation. Le plus grand changement apparaît entre $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et $130 \text{ }^\circ\text{C}$, quand la position des pics augmente de $4\text{-}5 \text{ cm}^{-1}$. Par spectroscopie infrarouge, on détecte un point d'inflexion à $127 \text{ }^\circ\text{C}$, température qui est en très bon accord avec le maximum ($129 \text{ }^\circ\text{C}$) de la température de transition de phase obtenu par DSC (Chapitre 5 – Tableau 5.1).

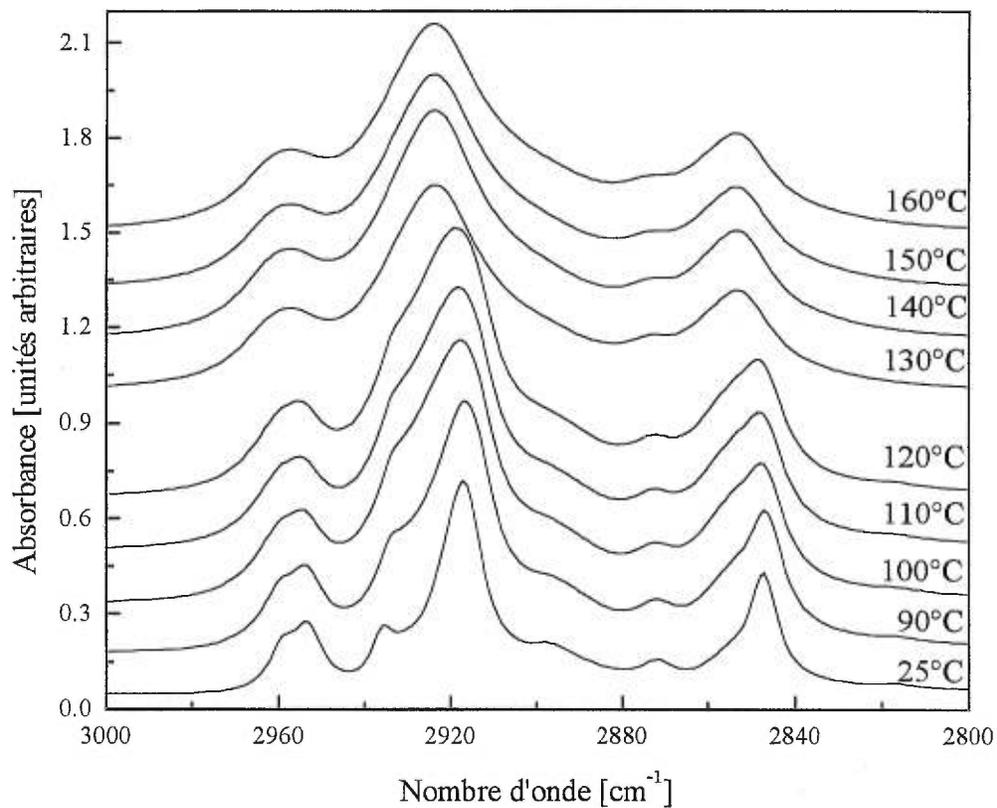


Figure 7.1

Spectres infrarouges de AgSC₈ à température variable dans la région des nombres d'onde élevés.

Entre 130 °C et 150 °C, il n'y a pas de modifications dans les spectres.

Pour mieux illustrer les différentes étapes dans le comportement thermique du pic d'élongation asymétrique de CH₂, nous avons représenté (Figure 7.2) la position de ce pic en fonction de la température.

Le premier palier met en évidence la stabilité de l'ordre conformationnel initial des chaînes alkyles. Le déplacement graduel de 2916 cm⁻¹ vers 2919 cm⁻¹ entre 90 °C et 120 °C peut être attribué à une prétransition. Le déplacement de 3 cm⁻¹ représente presque la moitié du changement total de la position du pic entre 90 °C et 130 °C. Des expériences ont démontré que les effets de couplage intermoléculaire ou le mouvement de torsion des chaînes alkyles peuvent expliquer des déplacements de l'ordre de 1 à 3 cm⁻¹, sans qu'il y ait pour autant apparition du désordre conformationnel (conformères gauches).⁴ L'existence de cette prétransition constitue la différence la plus frappante par rapport au comportement thermique de composés ayant des chaînes alkyles plus longues. Il apparaît que les chaînes courtes commencent graduellement à modifier leur structure à des températures inférieures aux composés à chaînes longues, probablement à cause des interactions van der Waals moins importantes dans le premier cas, qui fait en sorte que des changements dans le couplage intermoléculaire peuvent apparaître. La balance des interactions dans les composés à courte chaîne décide leur comportement.

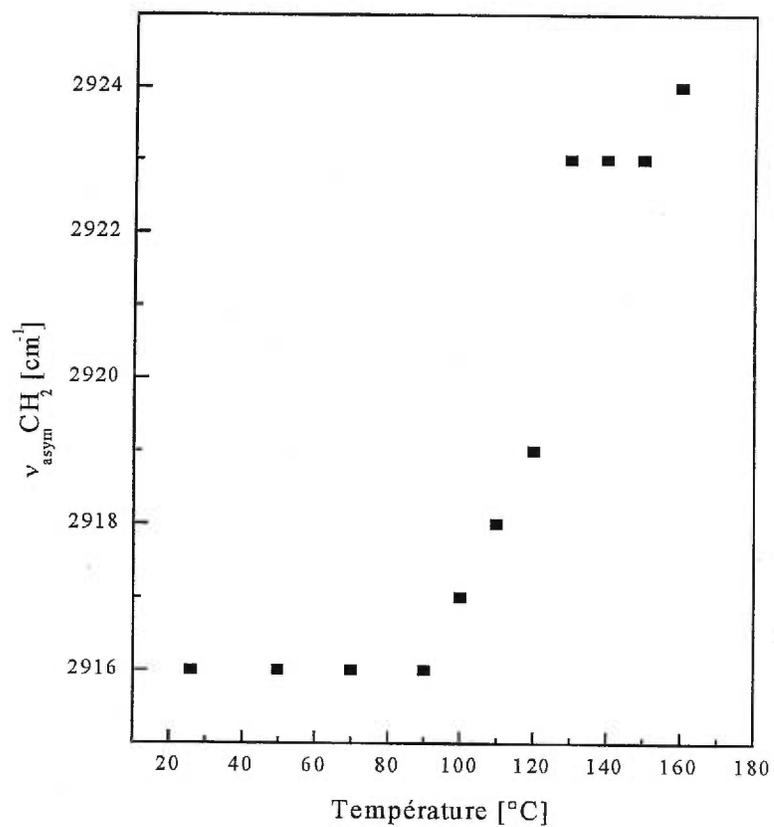


Figure 7.2

La variation thermique de la position du pic d'élongation asymétrique de CH₂ pour AgSC₈.

Si l'on compare la largeur des pics à différentes températures, on constate que les pics entre 90 °C et 120 °C ont presque la même largeur que les pics des spectres à températures de 130 °C et plus. Ceci peut indiquer que la prétransition a une structure de type mélange entre les deux phases (avant et après la température de transition) du composé, ou une structure hybride. Comme il n'y a pas de signature caractéristique dans le spectre, on ne peut pas distinguer entre les deux possibilités. À la température de la transition de phase ($T_m = 129$ °C par DSC – *vide supra*), comme attendu, on observe une augmentation dans la population de conformères gauches dans un intervalle étroit de température. La transition de phase est abrupte, comme pour les composés avec des chaînes longues d'alkyle.

Le domaine spectral compris entre 1500 et 700 cm^{-1} ne comporte pas de grands changements pendant la chauffe de l'échantillon jusqu'à 120 °C. Les progressions de bandes sont observées jusqu'à cette température. La seule modification mise en évidence avant 120 °C est un faible déplacement (de 2 cm^{-1}) de la position du pic à 1469 cm^{-1} , correspondant à la déformation des méthylènes. Lors de la transition de phase, le spectre change complètement à 130 °C et les progressions ne sont plus présentes (Figure 7.3). Le spectre à 130 °C est très semblable à celui obtenu pour AgSC₁₂ à la même température (voir Chapitre 5). Les bandes qui y existent toujours sont très larges, à cause du désordre (conformères gauches) existant dans les chaînes à la transition de phase.

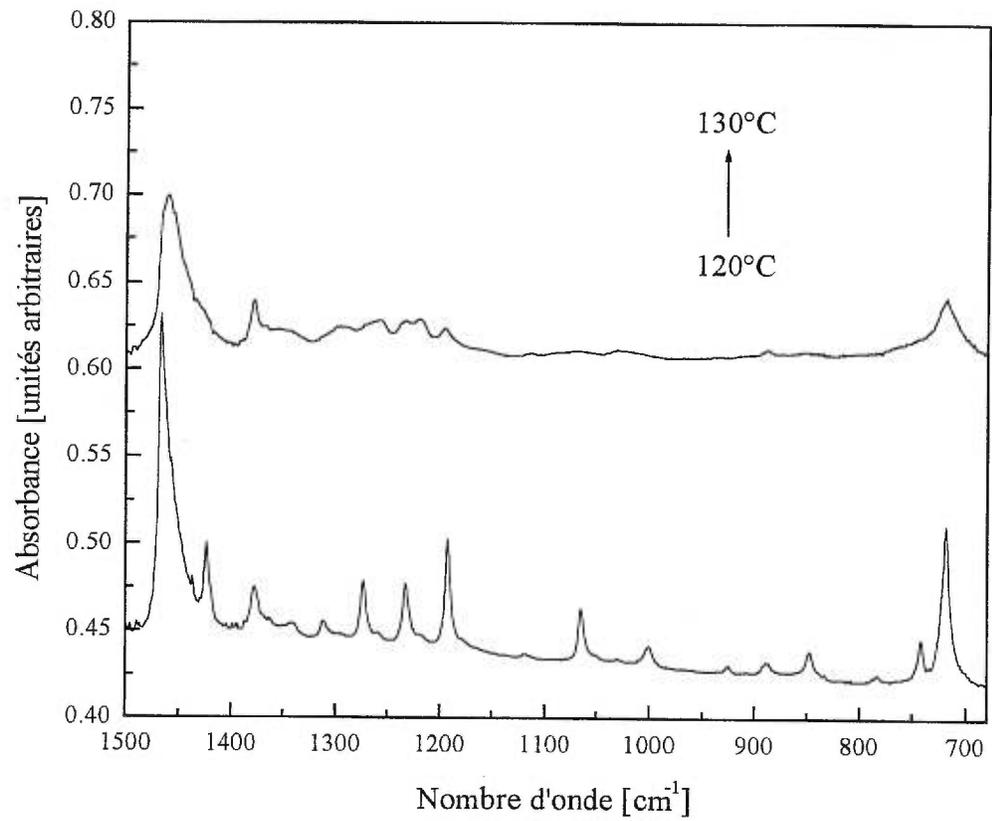


Figure 7.3

Spectres infrarouges de AgSC₈ avant et après la transition de phase dans la région 1500 - 700 cm⁻¹.

Des changements en ce qui concerne les bandes caractéristiques du groupement CH_3 dénotent des modifications pour les interactions $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ entre les différents rubans. Ainsi, le pic du mode U est déplacé de 1376 cm^{-1} à 1379 cm^{-1} et celui du mode β , de 890 cm^{-1} à 888 cm^{-1} quand la température augmente de $120\text{ }^\circ\text{C}$ à $130\text{ }^\circ\text{C}$. Le même comportement a été observé pour les *n*-alcanes.⁵

Le spectre obtenu en refroidissant l'échantillon présente les mêmes caractéristiques que le spectre initial, à température de la pièce. Donc, la transition de phase est réversible. Les composés d'alcanethiolate d'argent à chaînes longues présentaient le même comportement.

Raman. Les spectres Raman à température ambiante sont identiques à ceux présentés dans le Chapitre 4.

En fonction de la température, le comportement est celui prévu, comme déjà observé en spectroscopie infrarouge. Ainsi, on aura des informations sur les carbones situés près du soufre.

Pour bénéficier de la complémentarité de la spectroscopie Raman vis-à-vis de celle de l'infrarouge, nous nous intéresserons surtout à la région spectrale caractéristique du mode de vibration C-S. Le point de départ est commun pour les deux composés, AgSC_8 et AgSC_{12} : la position du pic C-S indique des conformères trans pour le lien C1-C2, où C1 est l'atome de carbone lié au soufre. Nous suivrons séparément l'évolution de ce pic avec la température pour les deux composés, dans les Figures 7.4 et 7.5, où nous avons illustré les spectres des températures représentatives.

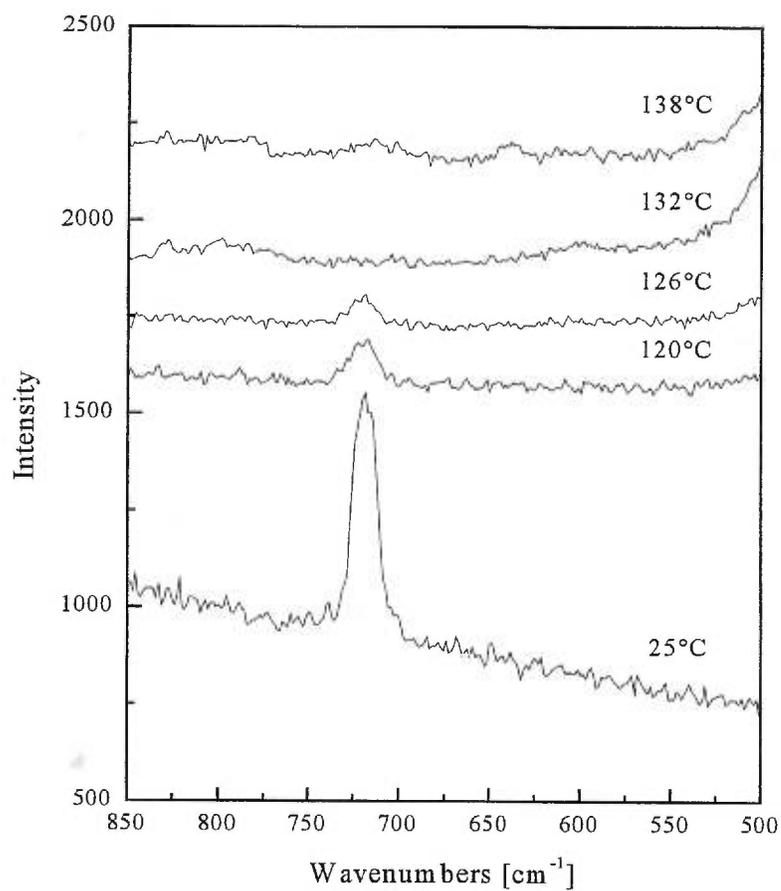
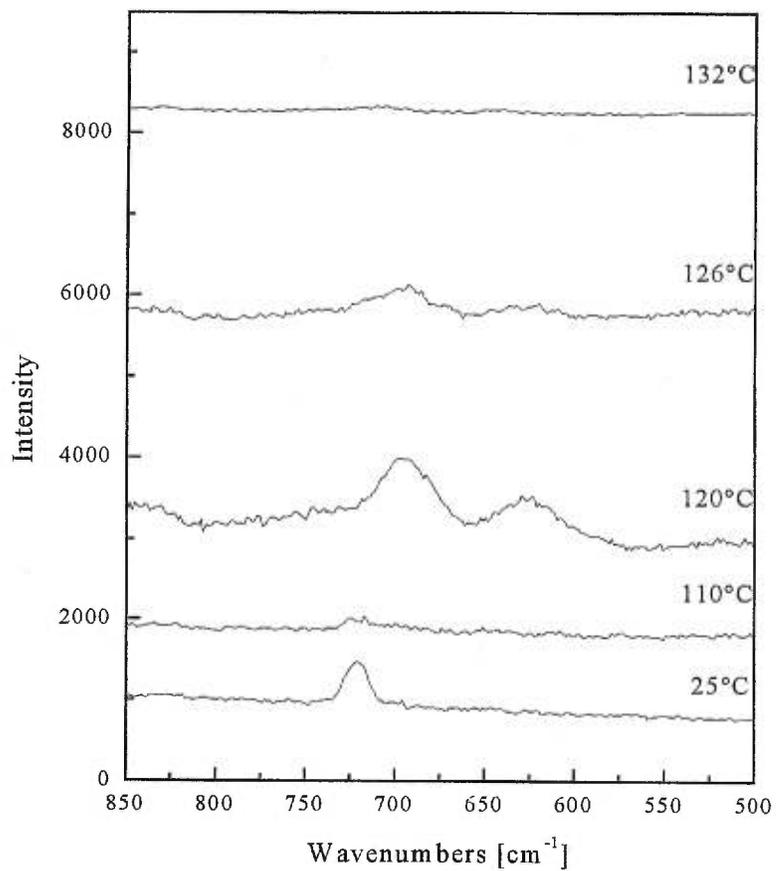


Figure 7.4

Les spectres Raman à température variable pour AgSC₈ dans le domaine 800 - 500 cm⁻¹.

**Figure 7.5**

Les spectres Raman à température variable pour AgSC₁₂ dans le domaine 800 - 500 cm⁻¹.

Pour AgSC₈, seulement le pic trans est observé jusqu'à 126 °C. Après cette température on remarque l'apparition d'un pic de faible intensité situé vers 640 cm⁻¹, correspondant aux conformères gauches du lien C1-C2.⁶ En spectroscopie infrarouge, on avait détecté une prétransition entre 90 °C et 120 °C. Comme en spectroscopie Raman, on observe seulement le pic trans (en effet trans pour le lien C1-C2) du mode C-S jusqu'à 120 °C, on peut conclure que la prétransition est associée avec des changements induits par des modifications de couplage intermoléculaire, qui n'affectent pas la conformation des atomes de carbone près de soufre. Il est probable que les atomes situés vers la fin de la chaîne alkyle (près du groupement CH₃) soient influencés. C'est en accord aussi avec l'idée développée à partir de la Figure 4.4 – Chapitre 4, que les premiers groupements méthylènes ne participent pas au signal vu en infrarouge à 2916 cm⁻¹ (d').

Sur la plage de températures, on observe aussi un déplacement du pic trans du mode C-S vers des nombres d'onde inférieurs (719 cm⁻¹ à la température ambiante jusqu'à 126 °C vers 712 cm⁻¹ à 138 °C). Des changements subtils dans le zigzag Ag-S à la transition de phase pourraient modifier la densité électronique autour du soufre et ainsi influencer la position du pic C-S. C'est comme si l'on réduisait la densité électronique du lien C-S, pour ainsi affaiblir le lien et en conséquence, déplacer sa position vers des nombres d'onde plus faibles.⁷

Il y a tout de même un fait qui intrigue. Il s'agit de la variation de l'intensité des pics. À 132 °C, l'intensité des pics disparaît, pour paraître faiblement à 138 °C. Pour le moment, nous n'avons pas d'explication sur ce

changement. Il peut y avoir des problèmes relatifs à la température réelle, donc il faudra faire des tests.

Pour AgSC_{12} on observe deux pics pour le mode C-S déjà à 120 °C (Figure 7.5), où le spectre présente des modifications majeures sur tout le domaine. Ceci est en contradiction avec les autres mesures spectroscopiques sur AgSC_{12} (Chapitre 5), indiquant que les problèmes existent vraiment en ce qui concerne le dispositif expérimental. Alors, malheureusement, on ne peut pas faire pleinement confiance dans les mesures pour AgSC_{12} . La reprise de ces mesures pour AgSC_{12} met en évidence la présence du pic trans du mode C-S jusqu'à avant la transition de phase (Figure 7.6). La position du pic est la même, 717 cm^{-1} , entre 25 °C et 125 °C. Seulement dans le spectre à 130 °C, à la transition de phase, on observe des changements.

Ainsi, le lien C1-C2 répond par un déplacement du pic trans vers des nombres d'onde inférieurs (vers 708 cm^{-1}) et l'apparition du pic gauche (vers 640 cm^{-1}).

Malgré le fait que pour les composés à longues chaînes alkyles, le zigzag Ag-S est peut-être stressé à cause des interactions van der Waals extensives, il n'y a pas d'influence sur les premiers carbones à des températures inférieures à la transition de phase. La même observation est valable pour les composés à chaînes alkyles courtes, où les interactions van der Waals sont moins importantes et le zigzag Ag-S est moins stressé.

L'intensité de tous les pics observés dans le spectre Raman présente des variations dans leur intensité avec la température pour AgSC_8 (Figure 7.4).

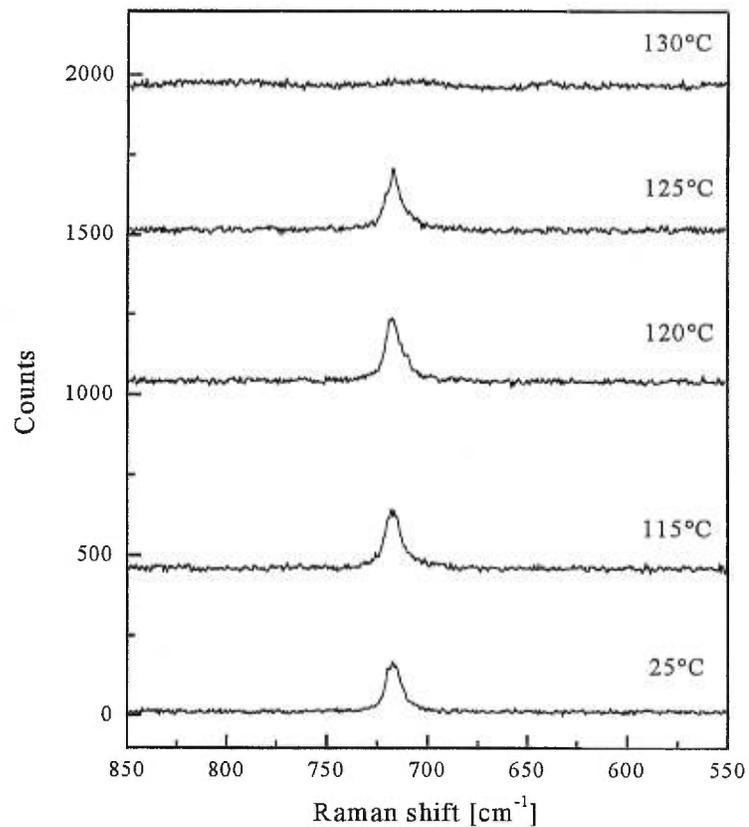


Figure 7.6

La reprise des mesures Raman à température variable pour AgSC₁₂ dans le domaine 800 - 500 cm⁻¹.

Une explication possible serait que l'intensité de la radiation diffusée en spectroscopie Raman est proportionnelle à la variation de la polarisabilité de la molécule, qui elle est directement proportionnelle à l'indice de réfraction de la molécule (équation Clausius-Mossotti).⁸ Ainsi, c'est possible que ce paramètre puisse varier avec la température, engendrant de cette manière des modifications dans l'intensité des pics. C'est fort probable que l'indice de réfraction change pendant la chauffe de l'échantillon. La microscopie optique à température variable a montré l'apparition de la biréfringence (anisotropie de l'indice de réfraction) à des températures proches de la transition de phase pour le complexe d'alcanethiolate d'argent. Ce n'est pas surprenant pour ce type des composés, qui présentent un comportement mésogénique, c'est-à-dire une transition de type solide – cristal-liquide.⁹

Ou tout simplement, on est peut-être devant un artefact expérimental – écart entre la température réelle de l'échantillon et celle affichée, ou à un déplacement de l'échantillon dû à des vibrations mécaniques.

Les transformations sont réversibles pour les deux composés (les spectres enregistrés à la température ambiante, avant et après la chauffe, sont identiques).

¹³C CPMAS-NMR. Afin de vérifier le comportement du premier atome de carbone pendant la chauffe du composé, nous nous sommes intéressés aux mesures de RMN sur le composé AgSC₈ enrichi en ¹³C au carbone lié au soufre (C1-¹³C AgSC₈). Le même type de mesures a déjà été réalisé pour AgSC₁₂ (voir Chapitre 5 – Figure 5.5).

La Figure 7.7 illustre les spectres à température variable de C1-¹³C AgSC₈. On remarque que le pic du C1 présente une variation de son déplacement chimique sur le domaine de températures étudiées. Ainsi, la position du pic se trouve à 40.2 ppm entre -90 °C et 20 °C. À partir de 70 °C, le pic caractéristique du premier carbone subit un déplacement vers des valeurs plus faibles en ppm (valeurs de champ élevé), pour se retrouver à 39.78 ppm entre 100 °C et 135 °C. Ainsi, cette variation de seulement 0.45 ppm démontre qu'il y a une prétransition qui n'affecte pas beaucoup le zigzag Ag-S, donc ni les premiers carbones pour AgSC₈. Ceci est tout à fait en accord avec les mesures de spectroscopie infrarouge et Raman.

Lors de la réalisation des mesures sur les composés enrichis, on a constaté une différence de quelques degrés entre les températures enregistrées sur deux spectromètres différents. Ainsi, le spectre à 135 °C dans la Figure 7.7 pourrait être à presque 130 °C. De cette manière on pourrait comprendre la présence à la limite détectable du signal à 30 ppm, caractéristique des conformères gauches des méthylènes situés à l'intérieur de la chaîne.

7.4 Conclusion

L'étude spectrale met en évidence que AgSC₈ présente une prétransition lors de l'augmentation de la température. C'est la différence la plus importante entre AgSC₈ et AgSC₁₂. Les interactions van der Waals moins importantes pour AgSC₈ se trouvent à la base de l'explication de cette différence. L'enjeu des interactions van der Waals par rapport à la chaîne polymère S-Ag-S dans la structure globale donne naissance à des effets très subtils sur les premiers atomes de carbone.

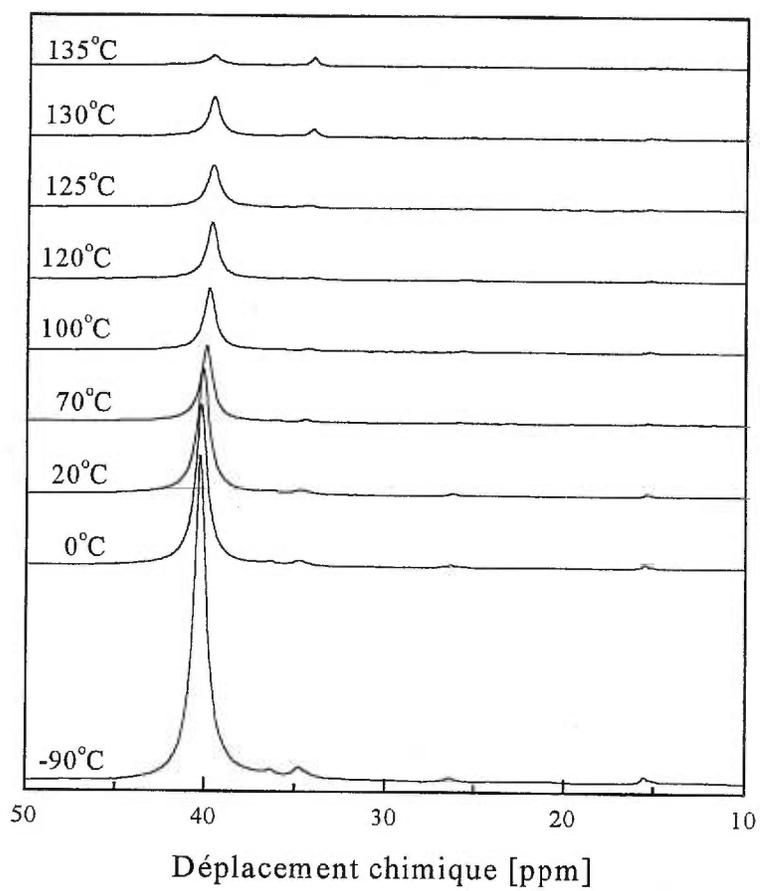


Figure 7.7

Les spectres de ^{13}C CPMAS-NMR à température variable pour $\text{C1-}^{13}\text{C AgSC}_8$.

7.5 Références

- 1) Snyder, R. G.; Schachtschneider, J. H. *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 85.
- 2) Snyder, R. G.; Hsu, S. L.; Krimm, S. *Spectrochim. Acta* **1978**, *34*, 395.
- 3) Macphail, R. A.; Strauss, H. L.; Snyder, R. G.; Elliger, C. A. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 334.
- 4) Kodati, V. R.; El-Jastimi, R.; Lafleur, M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12191.
- 5) Zerbi, G.; Magni, R.; Gussoni, M.; Moritz, K. H.; Bigotto, A.; Dirlikov, S. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 3175.
- 6) Bensebaa, F.; Zhou, Y.; Brolo, A. G.; Irish, D. E.; Deslandes, Y.; Kruus, E.; Ellis, T. H. *Spectrochim. Acta A* **1999**, *55*, 1229.
- 7) Bryant, M. A.; Pemberton, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3629.
- 8) Atkins, P. *Physical Chemistry*, 5th; W. H. Freeman and Company : New York, 1994.
- 9) Baena, M. J.; Espinet, P.; Lequerica, M. C.; Levelut, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4182.

Chapitre 8

Conclusions

L'accès à plusieurs systèmes appartenant à la grande famille des « auto-assemblés » de métal alcanethiolate nous a permis de cueillir des informations générales sur cette catégorie chimique. En effet, nous avons suivi les implications des différentes interactions dans la balance thermodynamique finale des systèmes auto-assemblés. L'enjeu de plusieurs interactions décidera le comportement de ces systèmes.

D'abord, nous avons étudié un représentant du monde 2D. Il s'agit des monocouches mixtes adsorbées sur des surfaces planes d'or. La caractéristique à exploiter était la présence des groupements terminaux actifs électrochimiquement sur un des thiols utilisés. Ainsi, la voltampérométrie cyclique était l'outil électrochimique de préférence pour étudier ces monocouches mixtes. Plusieurs facteurs ont été suivis, comme l'influence de la concentration totale et la composition de la solution des thiols, et le type de prétraitement de la surface d'or. Le tandem voltampérométrie cyclique – spectroscopie photoélectronique par rayons X nous a permis d'améliorer la compréhension sur les facteurs importants pour la formation des monocouches de ferrocénylcanethiolate. Nous avons vu que les sites où l'adsorption est plus forte (comme les sites défaut, par exemple) sont importants pour la stabilité des monocouches de ferrocénylcanethiolate. Ce type de sites favorise l'interaction Au-S, afin de contre-balancer les interactions polaires entre les groupements terminaux et le solvant. Cette observation a une

portée directe sur la fabrication de surfaces modifiées par des monocouches mixtes stables.

La clé de voûte entre les systèmes 2D et 3D de métal alcanethiolate est représentée par les complexes polymères d'alcanethiolate d'argent. C'est un système de grand intérêt dans notre recherche, qui nous a permis de compléter le triangle d'informations annoncé dès le début de la thèse en ce qui concerne la portée des différentes interactions dans l'équilibre de forces, déterminant pour les propriétés de ces systèmes.

Ces matériaux à structure lamellaire se profile comme des systèmes de référence dans la famille des « auto-assemblés » grâce à leur structure. Il est le système le plus ordonné conformationnellement étudié jusqu'à maintenant.

Lors de son étude, nous avons développé une stratégie multi-techniques. En effet, nous avons transformé, avantageusement, sa propriété d'être un composé en volume, qui s'apprête à toute technique de caractérisation à l'état solide (il est totalement insoluble). Ainsi, les techniques spectroscopiques d'infrarouge, Raman, de résonance magnétique nucléaire de ^{13}C et ^2H oeuvrent ensemble pour donner des informations structurales qui se complètent mutuellement. Les résultats sont très clairs : à la température ambiante, les composés présentent un ordre conformationnel remarquable pour toutes les longueurs des chaînes et pour toutes les positions dans les chaînes, avec une note à part pour les chaînes alkyles à quatre atomes de carbone.

La température était utilisée comme un facteur perturbateur. De cette manière, nous avons étudié le comportement thermique du système. Nous avons

vu par calorimétrie différentielle à balayage que les composés présentent une transition de phase à des températures élevées comparativement à des systèmes auto-assemblés 2D et 3D semblables. La grande stabilité thermique est une conséquence directe de la structure très ordonnée et du poids moléculaire élevé de ces composés polymères. Les aspects structuraux et dynamiques de la transition de phase ont été étudiés par des combinaisons pertinentes de techniques spectroscopiques à température variable. L'ordre et le manque de mobilité sont maintenus jusqu'à quelques degrés avant la transition de phase. Le désordre conformationnel (conformères *gauche*) s'installe dans les chaînes alkyles à la transition de phase. Les chaînes manifestent un mouvement complexe, mais qui ne devient pas isotrope. Les liens Ag-S et S-C ne sont pas rompus, assurant ainsi une réversibilité totale des changements induits à la transition de phase. De façon indirecte, nous avons proposé des changements subtils dans le zigzag Ag-S.

La différence observée dans le comportement thermique des composés à longues et courtes chaînes est corrélée avec l'importance des interactions van der Waals dans le rapport des forces, qui est supérieure pour le premier système comparativement au deuxième.

Les réponses fondamentales obtenues à l'aide des composés d'alcanethiolate d'argent amélioreront la compréhension de la communauté scientifique sur les systèmes auto-assemblés de métal alcanethiolate. Ainsi, nous avons clairement démontré que les premiers atomes de carbones dans la chaîne alkyle ont un comportement particulier lors de l'augmentation de la température comparativement aux atomes situés près du méthyle, du point de vue de la

structure/conformation et de la dynamique moléculaire. À la transition de phase, le désordre conformationnel s'installe au niveau des atomes de carbone situés loin de soufre. Par ailleurs, la mobilité augmente drastiquement entre les premiers atomes de carbone et le rest de la chaîne.

L'optimisation des interactions fortes Ag-S et celles de type van der Waals explique les propriétés remarquables des composés d'alcanethiolate d'argent.

Bien sûr que le système central abordé dans cette thèse ouvre d'autres voies de recherche. Comme à la fin de tout projet de recherche, il reste toujours des questions à poser.

Perspectives

Ainsi, la recherche de ces réponses peut constituer d'autres projets de recherche.

Afin d'établir avec plus de précision le comportement direct de la partie inorganique (zigzag Ag-S) dans tout le scénario de la transition de phase de ces composés, il faudra entreprendre des mesures de diffraction des rayons X de poudre et de résonance magnétique nucléaire de ^{109}Ag à température variable.

Par ailleurs, des expériences de résonance magnétique nucléaire sur des composés d'alcanethiolate d'argent enrichis en ^{13}C et marqués avec l'isotope ^2H au niveau du deuxième atome de carbone près du soufre, pourraient clarifier le comportement thermique de cet atome.

Dans l'idée des applications possibles de ce système, il serait intéressant d'entreprendre des expériences qui testeront les propriétés de transport (conductivité éventuelle).

Dans la même direction s'inscrivent les expériences pour obtenir des composés d'argent avec des alcanethiols ayant différents groupements terminaux.

À titre d'exemple, nous présentons des résultats préliminaires sur des matériaux préparés avec des alcanethiols substitués en position ω par $-\text{COOH}$ ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$). Les expériences montrent que les conditions d'obtention sont plus délicates que pour les n -alcanethiols. La stoechiométrie du composé final est sensible au rapport initial $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{15}\text{SH} / \text{AgNO}_3$.

Le tableau 8.1 reprend les résultats d'analyses élémentaires sur les composés finaux pour deux rapports initiaux différents.

Tableau 8.1. Résultats d'analyses élémentaires

Rapport molaire initial $n_{\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}}/n_{\text{AgNO}_3}$	Analyse élémentaire (%)		
	C	H	S
	48.61 (théorique)	7.8 (théorique)	8.10 (théorique)
1.10	48.93	8.10	7.94
1.42	49.64	8.27	7.95

L'erreur relative est plus faible pour un rapport de 1.1. Pour les deux valeurs de rapport initial, le soufre est faiblement inférieur à la valeur attendue pour une formule moléculaire de type $\text{AgS}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$.

La figure 8.1 illustre les spectres infrarouges des composés substitués obtenus pour les deux rapports molaires initiaux. Les spectres sont très semblables.

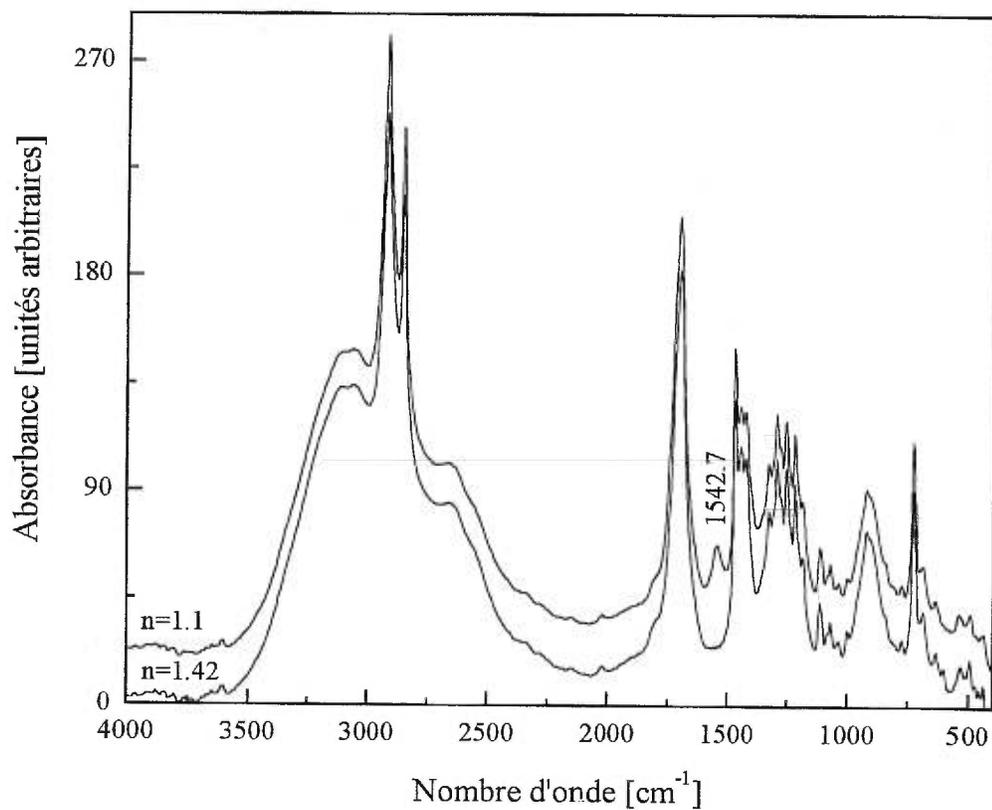


Figure 8.1

Les spectres infrarouges (mode photoacoustique) pour les deux rapports stoechiométriques initiaux ($n = 1.1$ et 1.42 , où $n = \text{HOOC}(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}/\text{AgNO}_3$).

Les pics d'élongation asymétrique et symétrique du CH_2 présentent des valeurs de 2916 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} , respectivement, c'est qui dénote de l'ordre conformationnel dans les chaînes alkyles.

La bande large ayant un maximum vers 3000 cm^{-1} appartient à l'élongation des groupements OH liés par des liaisons d'hydrogène. L'épaulement signalé sur cette bande large à 2654 cm^{-1} est observé régulièrement dans les dimères carboxyliques à cause des harmoniques (*overtones*) et combinaisons des bandes à 1300 cm^{-1} et 1420 cm^{-1} (interaction entre les vibrations d'élongation de C-O et déformation de OH).¹

Une autre preuve pour l'existence des dimères peut être le pic à 912 cm^{-1} . Dans la région $960\text{-}875 \text{ cm}^{-1}$ on retrouve la meilleure signature des dimères carboxyliques, qui est un pic large, d'intensité moyenne attribuable à la déformation hors-du-plan de l'hydrogène dans $\text{OH}\cdots\text{O}$.¹

Le pic intense à 1700 cm^{-1} appartient à l'élongation asymétrique du carbonyle, C=O.

La seule différence entre les deux spectres est l'apparition d'un pic à 1542.7 cm^{-1} pour un rapport stoechiométrique de 1.1. Celui-ci pourrait être lié à la vibration d'élongation asymétrique de CO_2 dans les sels carboxylate.

Les résultats préliminaires montrent que le rapport molaire (n) entre les réactifs influence la coordination du composé final. Pour $n = 1.1$ on retrouve des signatures des groupements CO_2^- , en plus des dimères vues aussi pour $n = 1.42$ dans les composés $\text{AgS}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$.

Même si les résultats préliminaires annoncent des choses plus complexes que pour les composés avec *n*-alcanethiols, il faudra approfondir cette direction, alors la voie est ouverte vers d'autres recherches et perspectives.

Référence

- 1) Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. « Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy », 3rd ed.; Academic Press, Inc. : 1990.