



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Ecole doctorale C2MP

THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'université de Lorraine

Mention Chimie

par

Houa Franck Samuel AHOULOU

Mise en forme et étude des propriétés de complexes photo et redox actifs confinés dans des couches minces de silice organisées et orientées verticalement

Soutenue le 13 décembre 2019

Membres du jury :

Rapporteurs :

Israël MBOMEKALLE
Marie-Laure BOILLOT

Chargé de recherche, LCP, Université Paris-Sud
Directrice de recherche, ICMMO, Université Paris-Sud

Examineurs :

Cédric CARTERET
Valérie MARVAUD
Neüs VILA (*)
Sébastien PILLET ()**

Professeur, LCPME, Université de Lorraine
Directrice de recherche, IPCM, Sorbonne Université
Maître de conférence, LCPME, Université de Lorraine
Chargé de recherche, CRM², Université de Lorraine

Invités :

Alain WALCARIUS
Dominik SCHANIEL

Directeur de recherche, LCPME, Université de Lorraine
Professeur, CRM², Université de Lorraine

(*) : directrice de thèse

(**) co-directeur de thèse

Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement (LCPME)
UMR 7564-CNRS, Université de Lorraine 405, rue de Vandœuvre-54600-Villers-lès-Nancy

Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM²)
UMR 7036 Faculté des Sciences et Technologies de Nancy – Université de Lorraine
BP 70239 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement (LCPME) UMR 7564 et de Cristallographie, de Résonnance Magnétique et de Modélisation (CRM2) UMR 7036.

J'adresse mes premiers remerciements à messieurs Alain WALCARIUS et Dominik SCHANIEL, mes deux directeurs de laboratoires, qui ont bien voulu m'accueillir au sein de leurs locaux afin d'effectuer mes travaux de recherche. Un grand merci en particulier à Alain WALCARIUS pour avoir suivi de près mes travaux, pour son esprit critique et ces remarques constructives qui m'ont sans doutes permis d'avancer considérablement.

Je tiens également à remercier de tout cœur mes deux directeurs de thèse Neüs VILA et Sébastien PILLET pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer cette thèse. Durant cette traversée difficile, ils m'ont été d'une aide indescriptible tant sur le plan professionnel que sur le plan humain. De par leurs patientes et leurs encouragements, j'ai pu obtenir tous les résultats présentés dans ce manuscrit.

J'aimerais remercier madame Marie-Laure BOILLOT et monsieur Israël MBOMEKALLE pour avoir accepté de rapporter ce travail, ainsi que madame Valérie MARVAUD et monsieur Cédric CARTERET pour avoir accepté de l'examiner.

Je tiens à remercier Aurélien RENARD qui a réalisé pour moi des mesures en XPS.

Je remercie Pierrick Durand et Lionel RICHAUDEAU qui ont réalisé pour moi, respectivement, des mesures en DRX et GISAXS.

Je n'oublie pas mes amis Jean-Claude MELDJE, Amal BOURAOUI, Iris SEDJI, Armel KESSE, Ariane FOZING et Sherman JIOKENG pour leurs encouragements et leurs soutiens durant les périodes difficiles de cette thèse.

A tous mes collègues de l'équipe ELAN : Cheryl KARMAN, Wang Jianren, Taisiia SIKOLENKO, Himanshu MAHESHWARI, Joanna ROGINSKA, Wahid ULLAH, Deomila BASNIG, Ning DANG, Guofeng LU et Christelle GHAZALY, j'aimerais vous remercier pour les moments conviviaux que nous avons partagés.

Je tiens à remercier tout le personnel du LCPME et du CRM2 pour la bonne ambiance. Cela a contribué au bon déroulement de cette thèse.

J'aimerais également remercier le Professeur ECRA Elidjé Joseph pour m'avoir hébergé durant mes années d'études universitaires en Côte d'Ivoire. Il a été un exemple et une source d'inspiration pour moi.

Dans un autre registre j'aimerais remercier mes deux potes du « Journal Club » Laura DIDIERJEAN et Marion CHASSAING. Ce fût une belle expérience et un plaisir de travailler à vos côtés.

Il m'est impossible d'oublier ma famille et mon admirable fiancée Bunmi DAVID qui ont été toujours à mes côtés dans les moments les plus difficiles.

Mes derniers remerciements vont à l'endroit de mon frère et ami PARACLET pour ces conseils et son soutien qui m'ont été d'un précieux secours durant cette thèse.

Samuel AHOULOU

Table des matières

Introduction.....	11
Chapitre I : Procédé sol-gel pour l'élaboration de films de silice mésoporeuse.....	17
I. Procédé sol-gel de la silice.....	22
I.1 Hydrolyse et condensation.....	24
II. Silice poreuse ordonnée	28
II.1 La post-fonctionnalisation	34
II.2 La fonctionnalisation par co-condensation.....	35
III. Elaboration de film minces de silice sur des supports solides	36
III.1 Méthode d'auto-assemblage induite par évaporation (EISA)	36
III.2 Méthode d'élaboration de films mince de silice ordonnés et orientés verticalement	38
III.2.1 Croissance épitaxiale.....	38
III.2.2 Méthode de Stöber	38
III.2.3 Méthode d'auto-assemblage assisté électrochimiquement (EASA)	40
Chapitre II: Encapsulation "one pot" du polymère $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans les mésopores de films minces de silice par la méthode EASA.....	43
I. Introduction.....	48
II. Mode opératoire	49
III. Caractérisation des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$	51
III.1 Analyse de la réponse électrochimique du nanocomposite formé par voltamétrie cyclique.....	51
III.2 Caractérisation électrochimique des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ à l'aide de sondes redox.....	60
III.3 Caractérisations de la morphologie des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$	66

III.3.1	Microscopie Electronique à Transmission (MET)	66
III.3.2	Diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS)	69
III.4	Caractérisations par spectroscopie Infrarouge des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$	70
III.5	Analyse de la composition des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ par XPS.....	72
III.6	Caractérisation des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ par spectroscopie UV-vis.....	78
IV.	Utilisation des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ comme médiateur pour la réduction électrocatalytique du peroxyde d'hydrogène	80
IV.1	Réduction électro-catalytique de H_2O_2 par le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ en solution... 80	
IV.2	Réduction électro-catalytique du H_2O_2 par les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$	81
V.	Conclusion	90

Chapitre III: Synthèse in situ du polymère $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans les films de silice, ordonnés et orientés verticalement, par imprégnation successives.....88

I.	Introduction.....	92
II.	Méthodes d'immobilisation	94
II.1	Imprégnation dans les films de silice non modifiée	94
II.1.1	Mode opératoire	95
II.1.2	Réponse électrochimique du nanocomposite $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2$ par voltamétrie cyclique.....	97
II.1.3	Nature des espèces confinées dans les films de silice	101
II.2	Imprégnation du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$ dans les films de silice fonctionnalisés par des groupements sulfonate.....	104
II.2.1	Utilisation du groupement sulfonate	104
II.2.2	Mode opératoire	104
II.2.3	Réponse électrochimique des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ par voltamétrie cyclique.....	107
II.2.4	Caractérisation optique des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$	111

II.2.5	Caractérisation structurale du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ par spectroscopie Raman.....	115
III.	Conclusion.....	118

Chapitre IV: Immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par interactions électrostatiques et covalentes dans les films de silice élaborés par la méthode EASA: étude comparée et applications.....117

I.	Introduction.....	121
II.	Immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par des liaisons covalentes dans des films de silice élaborés par la méthode d'auto-assemblage assistée électrochimiquement (EASA) ...	125
II.1	Synthèse de films de silice modifiée par la fonction azoture	126
II.2	Couplage de la méthode EASA aux réactions de chimie click	126
II.3	Complexation in situ de $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')^{2+}]^{2+}$ dans les films de silice modifiés par le ligand bpy'	127
II.4	Caractérisation des films $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')^{2+}]^{2+}$	131
II.4.1	Caractérisation électrochimique des films $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')^{2+}]^{2+}$ à l'aide de sondes redox.....	131
II.4.2	Caractérisations des films $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')^{2+}]^{2+}$ par spectroscopie Infrarouge.....	133
II.4.3	Organisation de la mésoporosité des films en fonction du taux de fonctionnalisation en azoture	139
II.4.4	Conformation structurale du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')^{2+}]^{2+}$ au sein des films : effet de confinement.....	139
II.4.5	Caractérisation des films $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')^{2+}]^{2+}$ par diffraction des rayons X.....	144
II.4.6	Propriétés électrochimiques des nanocomposites	145
II.4.7	Propriétés optiques des nanocomposites	151

III. Immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par des interactions électrostatiques dans les films de silice élaborés par la méthode d'auto-assemblage assistée électrochimiquement (EASA).....	158
III.1 Synthèse de films de silice fonctionnalisée par le sulfonate	158
III.2 Formation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans les films de silice modifiée par le sulfonate.....	158
III.3 Caractérisations des films de silice modifiée par le sulfonate déposés à la surface de l'ITO..	161
III.3.1 Mesure de la perméabilité des films de silice modifiés par la fonction sulfonate, à l'aide de sondes redox	161
III.3.2 Organisation de la mésoporosité des films de silice en fonction du taux de fonctionnalisation en sulfonate	164
III.3.3 Caractérisation électrochimique du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé par des interactions électrostatiques au sein des films de silice modifiés par le sulfonate	166
III.3.4 Co-immobilisation par interactions électrostatiques des complexes $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans les films de silice modifiée par le sulfonate	174
III.3.5 Conformation structurale du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans les films de silice.....	177
III.3.6 Caractérisation optique du nanocomposite $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé par interactions électrostatiques dans la silice	180
III.4 Etude de la transition de spin photo-induite du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé par des liaisons covalentes dans les films de silice	186
III.5 Etude comparée des approches d'immobilisation (interactions électrostatiques et liaisons covalentes) du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans les mésopores des films minces de silice.....	192
III.5.1 Approche d'immobilisation par liaisons covalentes du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})]^{2+}$	192
III.5.2 Immobilisation par interactions électrostatiques dans les films de silice modifiée par le sulfonate	194
IV. Conclusions	198

Conclusion générale et perspectives.....	196
Références.....	200
Annexes.....	220
Listes des abréviations chimiques.....	227
Méthodes de caractérisations.....	230
Partie expérimentale.....	234
I. Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$	240
II. Synthèse du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{SO}_4)$	240
III. Synthèse du (3-azidopropyl)triéthoxysilane (AzPTES)	240
IV. Synthèse de films minces de silice non modifiés par la méthode d'auto-assemblage assistée par électrochimie (EASA).....	241
V. Synthèse de films de silice fonctionnalisée avec l'azoture et MPTMS	241
VI. Synthèse du 4-[(2-propyn-1-yloxy)]-4'-methyl-2,2'-bipyridine (bpy').....	241
VI.1 Synthèse du 4-(carboxyaldéhyde)-4'-methyl-2,2'-bipyridine	242
VI.2 Synthèse du 4-(hydroxyméthyl)-4'-méthyl-2,2'-bipyridine.....	242
VI.3 Synthèse du 4-[(2-propyn-1-yloxy)]-4'-methyl-2,2'-bipyridine (bpy')	243
Résumé.....	239

Introduction

Introduction

Au fil des années, on assiste de plus en plus à la miniaturisation des composants électroniques. Cette miniaturisation va de façon grandissante de sorte que les dimensions des composants électroniques sont divisées par 1,5 tous les dix ans comme spécifié par la loi de Moore¹. Dans ce contexte, un grand nombre de recherches a été dédié à l'électronique moléculaire qui consiste en l'intégration d'assemblages moléculaires dans des dispositifs électroniques en vue de manipuler leurs signaux électriques, optiques ou magnétiques². De tels systèmes se situent à la limite ultime de la miniaturisation³ et ont un potentiel considéré comme illimité en raison de l'accessibilité des molécules utilisées.

La première approche théorique portant sur l'utilisation de molécules en tant que composants électroniques actifs a été décrite en 1971 par Mann *et al*⁴, mais ce n'est qu'en 1974 qu'Aviram *et al*³ établissaient la relation transport électronique-structure moléculaire. Depuis lors un nombre impressionnant de travaux ont vu le jour^{5,6}. Au nombre de ceux-ci on pourrait citer les travaux de Patoux *et al*⁷ qui ont mis en évidence le couplage électronique à longue distance dans des complexes de ruthénium (II-III) coordonnés à des ligands de type bis (terpyridine) ou bis (cyclométallé). Un autre domaine d'intérêt dans l'électronique moléculaire est celui de la bistabilité moléculaire. Cette fonction des molécules peut conduire à l'élaboration de dispositif à mémoire optiques⁸ ou d'affichage. Létard *et al*⁹ avaient élaboré un dispositif d'affichage à l'aide du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})^-]$, qui appartient à la famille des complexes à transition de spin. Cette famille de complexe présente un énorme potentiel, utile pour des applications en optoélectronique¹⁰, en électronique¹¹, en catalyse et / ou en tant que capteurs.

Plus précisément, on définit la transition de spin comme étant le changement de configuration électronique du cation métallique, de configuration $3d^4$ - $3d^7$, associé aux perturbations externes¹² telles que la température, la pression, l'irradiation lumineuse qui sont appliquées au complexe de coordination. Parmi les différentes sources d'excitation, la température et l'irradiation lumineuse sont les plus utilisées. Lorsque le complexe est excité à une longueur d'onde correspondant à celle de sa bande d'absorption, certains états excités intermédiaires peuvent être peuplés. Ce phénomène est connu sous l'appellation de LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping). Il a été utilisé pour élucider les mécanismes de relaxation ultra-rapide de certains complexes à transition de spin¹³. Osorio *et al*¹⁴ ont montré qu'il était également possible de contrôler électriquement la transition de spin entre l'état bas spin (BS)

et l'état haut spin (HS) du complexe $[\text{Mn}(\text{tpy-O}-(\text{CH}_2)_6\text{-Sac})_2]^{2+}$ immobilisé entre deux électrodes d'or. L'action de la perturbation extérieure va provoquer le passage d'électrons des orbitales t_{2g} vers les orbitales e_g , anti liantes, induisant une augmentation de la sphère de coordination du complexe, une modification de ses propriétés optiques et magnétiques. Le phénomène inverse peut être observé. L'état BS est caractérisé par une sphère de coordination moins volumineuse que celle du complexe à l'état HS. Les complexes à transition de spin existent sous forme de complexes mononucléaires, de polymères (1D, 2D et 3D) ou de complexes binucléaires.

La majeure partie des recherches portant sur la transition de spin est effectuée sur les complexes de Fe(II) ($3d^6$) car le passage de l'état BS (diamagnétique) à l'état HS (paramagnétique), vice versa, induit un contraste plus important des propriétés magnétiques. Selon les valeurs de l'énergie du champ cristallin ($10 Dq$) et de l'énergie d'appariement (P) des électrons au sein des orbitales $3d$, les complexes de coordination de Fe(II) peuvent adopter les configurations suivantes :

- ✓ $10Dq > P$: complexe à l'état BS
- ✓ $10Dq < P$: complexe à l'état HS
- ✓ $10Dq \sim P$: complexe à transition de spin. C'est seulement donc dans cette situation qu'il est possible d'observer une transition de spin en perturbant le système.

La nature d'une transition de spin dépend de plusieurs facteurs intra- et intermoléculaires. Les facteurs intermoléculaires sont regroupés sous le terme de 'coopérativité' qui correspond à la façon dont l'information de la transition de spin est communiquée à travers le cristal. Dans un cristal de molécules mononucléaires, plusieurs interactions dont les liaisons hydrogènes, les forces de Van-Der-Waals, le π -stacking peuvent véhiculer cette information. Plus le cristal est coopératif, plus la transition est brutale. Cette dernière est obtenue en faisant varier la température tout en mesurant les propriétés magnétiques¹⁵. La présence d'une hystérèse thermique au voisinage de la température ambiante est vivement souhaitée pour la conception de dispositifs pratiques. Nous montrons les allures les plus caractéristiques des différents types de transition.

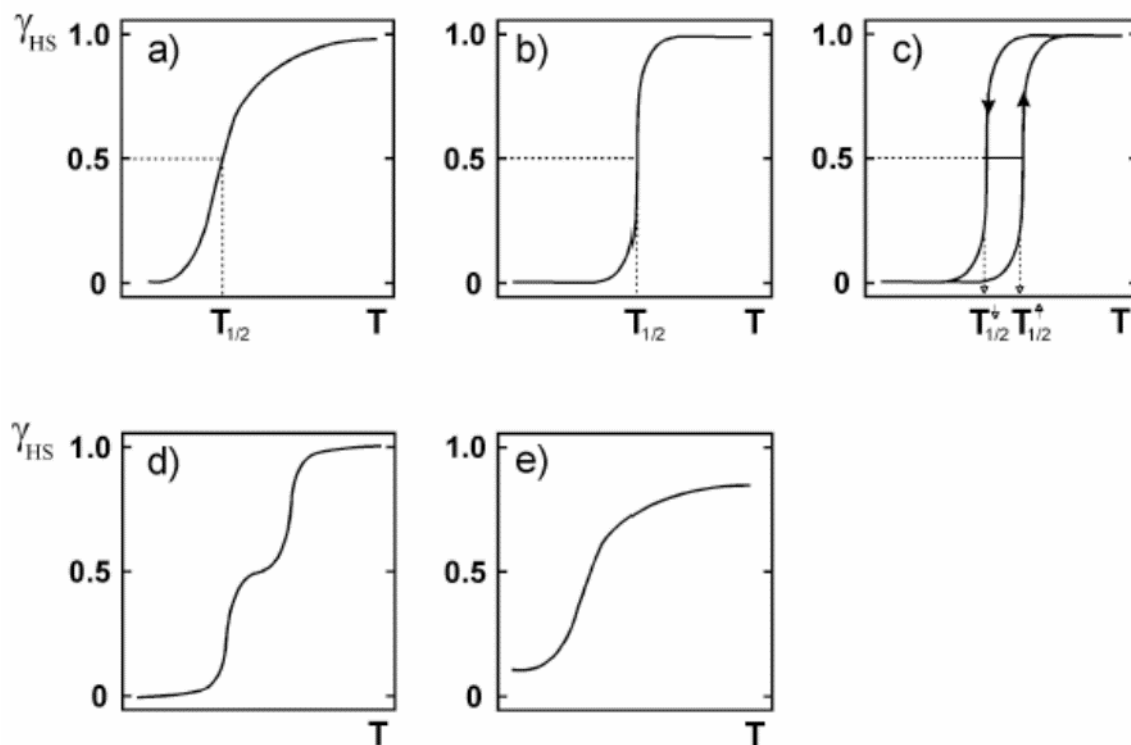


Schéma 1 : Courbes typiques de la transition de spin en fonction de la coopérativité, a) transition graduelle, b) transition abrupte, c) hystérèse thermique, d) transition en deux étapes, e) transition incomplète.

Dans le cadre de nos travaux, nous avons retenu deux types de complexes. Il s'agit du complexe mononucléaire $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dont la transition de spin est induite par excitation lumineuse et du polymère 1D $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dont la transition de spin est induite par la température et qui présente une large hystérèse thermique. Ces matériaux moléculaires ont un avenir prometteur dans la construction de dispositifs permettant le stockage d'informations. Une telle situation requiert une mise en forme appropriée de ces matériaux à l'échelle nanométrique, à savoir leur miniaturisation puis leur encapsulation dans des matrices hôtes.

Cependant, la miniaturisation des complexes à transition est un défi dans la mesure où celle-ci peut entraîner la perte des propriétés du complexe et qu'il n'est pas facile de contrôler la taille des nanoparticules formées. Giménez-Marqués *et al*¹⁶ ont montré que la réduction de la taille des nanocristaux de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ s'accompagnait d'une réduction de la largeur de leur hystérèse thermique.

➤ Synthèses de nanoparticules à transition de spin

Différentes techniques sont rapportées dans la littérature permettant la synthèse de nanoparticules à transition de spin. Les approches couramment utilisées sont la méthode des micelles inverses et des templates solide comme milieu de confinement.

 Utilisation de template comme milieu de confinement

Les templates couramment utilisés sont les matrices de silice et les membranes d'alumines. L'approche de confinement dans une matrice solide offre l'avantage de contrôler à la fois la forme et la taille des nanoparticules formées. Cette approche a été appliquée à la formation de nanoparticules du KCoFe (8-10 nm), encapsulé dans du xérogel. Dans un premier temps le nitrate de cobalt a été dissout dans du méthanol et additionné dans du tétraméthylorthosilicate. Une solution aqueuse de ferricyanure de potassium 1 :1 Co : Fe, était rajoutée au mélange précédent. Après agitation, le mélange prend une coloration violette foncée, homogène et transparente.

 La méthode des micelles inverses

Les micelles inverses sont obtenues par dispersions de gouttelettes sphériques d'eau dans de l'huile cela en solubilisant de l'eau dans la partie polaire des micelles inverses. On parle alors de "water pool" pour indiquer le cœur aqueux des gouttelettes, dans lequel peuvent être solubilisés de nombreux solutés hydrosolubles. Une microémulsion eau dans l'huile est optiquement transparente et thermodynamiquement stable dans un solvant apolaire stabilisé par une interface composée sous forme de film. Forestier et al ont élaborés des nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹⁷. Les mesures de microscopie électronique à transmission révèlent que les particules formées avaient une taille moyenne de 69 nm. Elle a été aussi employé à la synthèse de complexe mononucléaire tel que $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ par Valverde-Munoz et al et a conduit à l'obtention de particules de 150-200 nm¹⁸

D'autre part, le milieu dans lequel est confiné le complexe est susceptible de modifier ses propriétés. Tanasa *et al*¹⁹ ont mesuré les propriétés magnétiques du complexe

$[\text{Fe}(\text{Phen})_2](\text{NCS})_2$ encapsulé dans du nujol, l'écicosane et le glycérol. Leurs mesures ont révélé que les propriétés magnétiques du complexe étaient modifiées d'une matrice à une autre. La conservation des propriétés de transition de spin de complexes immobilisés dans des dispositifs à l'échelle nanométrique est donc un défi.

À ce jour, différents types de matrices ont été utilisés pour l'encapsulation de complexes à transition de spin. Le but ici n'étant pas de faire une liste exhaustive, nous en citerons que quelques exemples de la littérature.

Nakamoto *et al*²⁰ ont encapsulé le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ au sein de membranes de nafion. Après la formation du complexe, les membranes étaient transparentes, puis changeaient de coloration (rose) lors du refroidissement révélant que les propriétés thermochromiques sont préservées. La mesure des propriétés magnétiques révélait une hystérèse thermique de largeur 3K. Gellett *et al*²¹ ont également mis en évidence les propriétés électrochimiques du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans des membranes de nafion. Faulmann *et al*²² ont de leur côté encapsulé des nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ dans du Xérogel. Les mesures Raman réalisées ont montré que la structure du complexe était préservée dans le Xérogel. Toutefois, l'hystérèse thermique était décalée, vers les températures élevées, comparée à celle du matériau massif. Nous terminerons avec les travaux de Pillet *et al*²³ avaient confiné, par imprégnations successives, le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^-$ dans des monolithes de silice. Les nanoparticules formées, d'une taille comprise entre 3 et 5 nm, avaient une hystérèse thermique plus large que celle de la poudre de référence, qui était décalée vers de basses températures. De ce qui précède la silice est une bonne matrice hôte car elle préserve les propriétés physiques des complexes immobilisés.

L'élaboration de nanocomposites sous forme de couche mince est plus adaptée pour des applications pratiques²⁴. Différentes techniques ont été développées pour l'élaboration de films minces de complexes à transition de spin. Parmi celles-ci on peut citer :

La méthode de Langmuir-Blodgett

Le principe repose sur la formation d'une monocouche de molécules de nature amphiphile pouvant présenter une monocouche à transition de spin à la surface d'une solution aqueuse. La monocouche formée est par la suite transférée, de part et d'autre du substrat, par immersion de ce dernier dans la solution aqueuse. Les premiers films à transition de spin, élaborés par cette

approche ont été réalisés en 1998 par Soyer *et al*²⁵. Un complexe amphiphilique $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{NCS})_2]$, où L est une bipyridine modifiée, était déposé sur un substrat de CaF_2 chimiquement stable. Les caractérisations infrarouges effectuées sur le film formé révélaient qu'il préservait ces propriétés de transition de spin. Le développement de cette technique est limité par le fait qu'il n'existe pas un grand nombre d'amphiphiles à transition de spin.

La méthode sublimation sous vide

Celle-ci revient à placer le complexe sous vide puis, le chauffer jusqu'à sublimation. Le complexe sous forme gazeuse va alors se déposer à la surface du substrat. Shi *et al*¹¹ utilisaient cette méthode pour déposer des couches minces de $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ d'une épaisseur comprise entre 7 et 530 nm sur des substrats de verre et de silicium. Ils ont prouvé que les propriétés optiques et magnétiques des films d'une épaisseur supérieure à 230 nm étaient quasi-identiques à celles de la poudre de référence. En 2011, Holger et al utilisaient le dépôt sous vide pour former des couches minces de complexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz})_2(\text{phen})]$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz})_2(\text{bpy})]$ sur différents substrats, lesquels présentaient une transition graduelle²⁶.

Cette technique permet d'obtenir des films très purs. Toutefois, elle est très peu utilisée en raison du nombre restreint de complexes à transition de spin qui restent stables en phase gazeuse.

La méthode par dépôt chimique

Cette méthode permet de construire des films minces, couche par couche, par des liaisons successives à la surface de différents types de substrats. Cobo et al¹⁸ se sont inspirés de cette méthode pour déposer le polymère tridimensionnel $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{M}(\text{CN})_4\}]$, (M= Ni, Pd, Pt), sur un substrat en or. La mesure des propriétés magnétiques du complexe formé indique une hystérèse thermique et que celle-ci a lieu au voisinage de la température ambiante.

Le spin coating

La technique la plus utilisée pour la croissance de films minces fonctionnels est le spin coating. Elle consiste à déposer une goutte de la solution contenant le complexe à transition de spin sur un substrat en rotation, laquelle va se propager rapidement et favoriser son évaporation. Cette méthode est simple, mais se trouve limitée par la faible solubilité des complexes à transition de spin dans la plupart des solvants communément utilisés. Tissot *et al*²⁷ l'ont appliqué avec succès pour l'élaboration de film mince de silice contenant le complexe $[\text{Fe}(\text{mepy})_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$. De tels films, élaborés par la procédé sol-gel, ont un avenir prometteur dans les dispositifs à mémoire optique²⁸, de stockage d'information.

Dans ces travaux, nous nous intéresserons à l'élaboration de couches minces de silice, déposées sur une électrode transparente (ITO), modifiées par les complexes $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$. La problématique sera de trouver l'approche la plus simple permettant d'immobiliser ces complexes au sein des mésocanaux du film de silice, orientés perpendiculairement à l'ITO, tout en veillant à conserver leurs propriétés. Le but ultime ici est d'élaborer des nanocomposites qui soient redox et photo actifs. Pour cela, nous suivrons trois grandes approches qui sont : l'encapsulation one pot, l'imprégnation successive et la combinaison de la chimie click à la méthode d'auto-assemblage assistée électrochimiquement (EASA).

Cette thèse est divisée en quatre grandes parties dont la première est consacrée aux différentes méthodes d'élaboration de matériaux de silice. Nous passerons en revue les différentes avancées depuis la découverte du procédé sol-gel jusqu'à la synthèse de couches minces de silice. Nous expliciterons également dans cette partie la méthode que nous avons adoptée pour la synthèse de nos films de silice ainsi que les raisons qui ont justifié notre choix.

La deuxième partie sera dédiée à l'encapsulation dite one pot du polymère $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans les films de silice. Celle-ci consiste à additionner différentes concentrations du complexe au sol de départ utilisé pour l'élaboration des films de silice. Nous mettrons en évidence l'influence de cette approche sur la nature du complexe encapsulé et le rôle de celui-ci dans la croissance du film en tant que template ou co-template.

La troisième partie sera consacrée à la synthèse in situ du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ par imprégnations successives dans les films minces de silice non modifiés dans un premier temps, puis dans les films de silice modifiés par la fonction sulfonate. Ces différentes matrices nous permettront d'élucider le rôle joué par le contre-anion dans la formation du complexe de même que les différents facteurs prenant part à la transition de spin au sein du film. Ainsi, nous

pourrons déduire les bonnes conditions pour l'encapsulation de ce dernier, et des complexes en général, au sein des mésopores.

Le quatrième chapitre a pour objet de faire une étude comparée des propriétés du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé par liaisons covalentes et interactions électrostatiques dans les films mésoporeux de silice. Les propriétés photo actives du nanocomposite formé seront par la suite mises en évidence par spectroscopie d'absorption transitoire en excitant la bande de transfert de charge métal-ligand. Compte tenu de la résolution de notre appareil, seul le temps de relaxation de l'état HS vers l'état LS sera considéré. Quant aux propriétés redox, elles seront évaluées par voltamétrie cyclique.

Nous concluons ces travaux en rappelant les principaux résultats obtenus durant cette thèse et en proposant des perspectives pour de futurs travaux.

Chapitre I

Procédé sol-gel pour l'élaboration de films de silice mésoporeuse

I.	Procédé sol-gel de la silice.....	22
I.1	Hydrolyse et condensation.....	244
II.	Silice poreuse ordonnée	288
II.1	La post-fonctionnalisation	344
II.2	La fonctionnalisation par co-condensation.....	355
III.	Elaboration de film minces de silice sur des supports solides	366
III.1	Méthode d'auto-assemblage induite par évaporation (EISA)	366
III.2	Méthode d'élaboration de films mince de silice ordonnés et orientés verticalement 388	
III.2.1	Croissance épitaxiale.....	388
III.2.2	Méthode de Stöber	388
III.2.3	Méthode d'auto-assemblage assisté électrochimiquement (EASA)	40

Chapitre I

Procédé sol-gel pour l'élaboration de films de silice mésoporeuse

Le procédé sol-gel, abréviation de solution-gélification, peut se définir comme l'ensemble des processus conduisant à la formation de gels à partir d'une solution²⁹. Les premiers travaux impliquant le procédé sol-gel ont été initiés par Ebelmen *et al*³⁰ lorsqu'ils utilisaient le tétraéthoxysilane (TEOS) pour élaborer des gels de silice. Leurs travaux révélaient que l'hydrolyse acide du TEOS conduisait, sous certaines conditions, à la formation d'un matériau vitreux (SiO_2). Le procédé sol-gel a pendant longtemps été utilisé pour le traitement, l'élaboration de matériaux vitreux, de céramiques et de films minces³¹. Cependant, le développement réel de ce procédé n'a débuté qu'à la première conférence internationale, tenue en 1983, sur le traitement de vitres et de céramiques à base de gels. A cette conférence il fut établi les bases du traitement chimique des matériaux dérivés du procédé sol-gel. Le développement de ce procédé était motivé par plusieurs facteurs dont la grande pureté et l'homogénéité des produits obtenus, les températures de synthèses relativement faibles comparées à celles des procédés classiques. La difficulté majeure du procédé sol-gel était d'élaborer des matériaux sans fissures. Cela était liées au rétrécissement des matériaux, intervenant lors de l'étape de séchage.

I. Procédé sol-gel de la silice

Un gel de silice est un réseau tridimensionnel rigide constitué de polymères inorganiques dont la taille moyenne est supérieure au micromètre. Aussi, présente-t-il des pores interconnectés avec un diamètre inférieur à la longueur des polymères. Ce réseau tridimensionnel est obtenu à la suite de l'hydrolyse et la condensation simultanée de précurseurs d'alcoolates de type $\text{M}(\text{OR})_x$, où R est un groupement alkyle (Me, Et...).

Roy *et al*³² ont montré qu'il était possible d'élaborer un nouveau type de céramiques oxydées, d'une grande homogénéité chimique, en intégrant des métaux de transition tels que Al, Ti, Zr dans les précurseurs alcoolates utilisés. Le précurseur couramment utilisé dans le procédé sol-gel est le TEOS. L'hydrolyse de ce dernier débute lorsqu'il est ajouté dans l'eau³³. Il se forme alors des groupements silanols (SiOH) et des groupements (SiOR), produits de l'hydrolyse partielle du TEOS. Une hydrolyse complète du TEOS conduirait plutôt à la formation de l'acide

silicique (SiOH)₄. Toutefois, on ne parvient pas à hydrolyser totalement le TEOS car la condensation entre les groupements SiOH et SiOR débute bien avant pour conduire à l'obtention de groupements siloxanes (Si-O-Si)³⁴ (schéma 1).

Stöber *et al*³⁵ ont montré que l'utilisation d'ammoniac comme catalyseur pour l'hydrolyse du TEOS permettait de contrôler à la fois la taille et la morphologie des poudres de silice formées (formes sphériques). L'hydrolyse du TEOS peut se faire en milieu neutre, en présence d'un catalyseur acide ou basique. Selon la nature du catalyseur, le mécanisme d'hydrolyse et de condensation du TEOS est différent de même que les propriétés du gel formé.

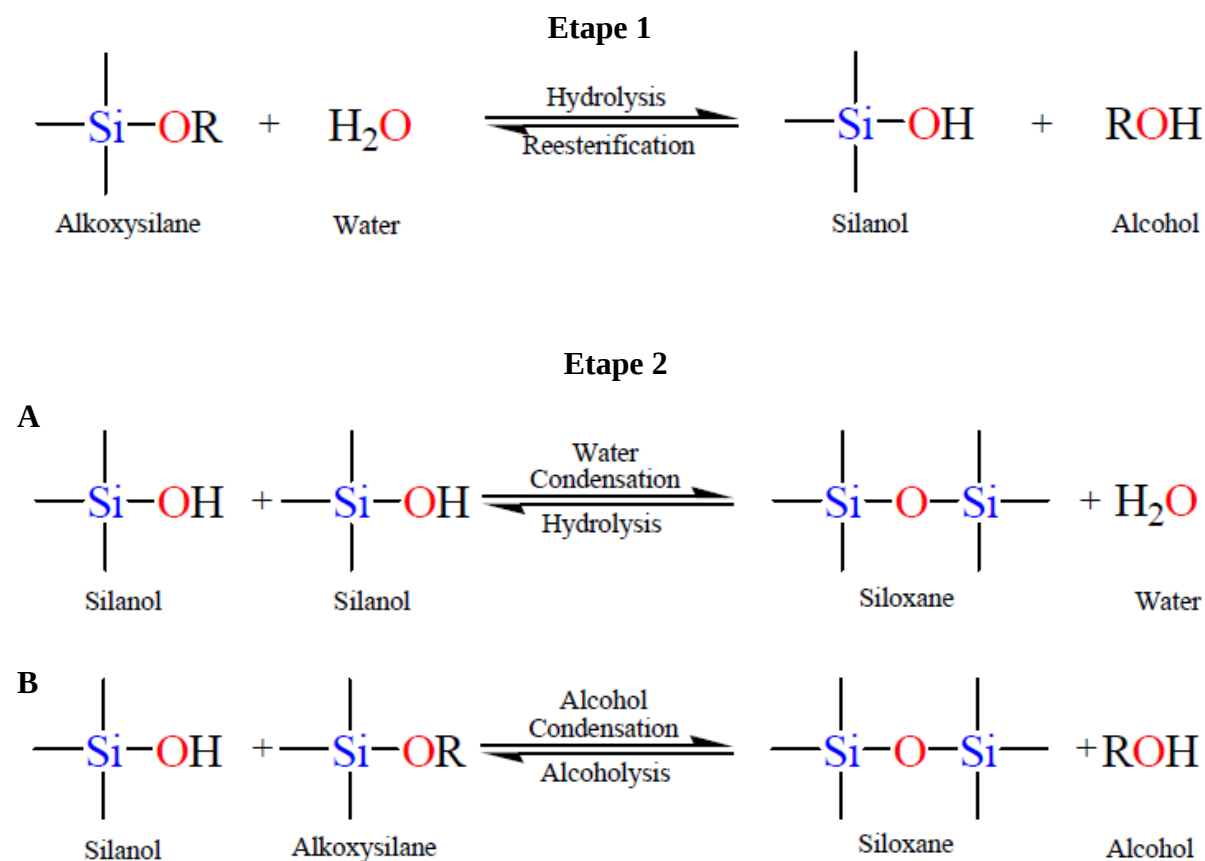


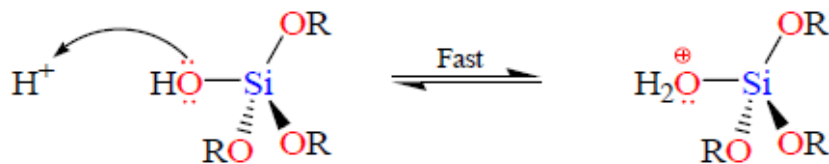
Schéma 1: Etapes successives du procédé sol-gel

I.1 Hydrolyse et condensation

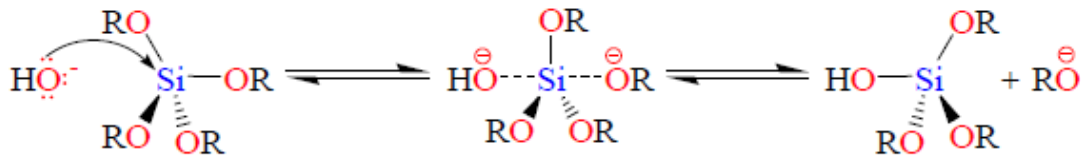
On distingue deux principaux mécanismes d'hydrolyse selon la nature du catalyseur utilisé: un mécanisme de substitution nucléophile dans le cas d'une hydrolyse basique et un mécanisme de substitution électrophile pour une hydrolyse acide³⁴.

✓ Mécanisme de l'hydrolyse

Hydrolyse acide

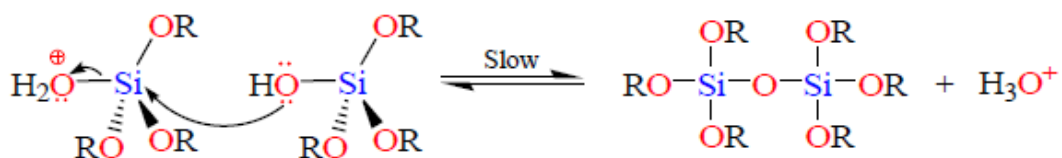


Hydrolyse basique

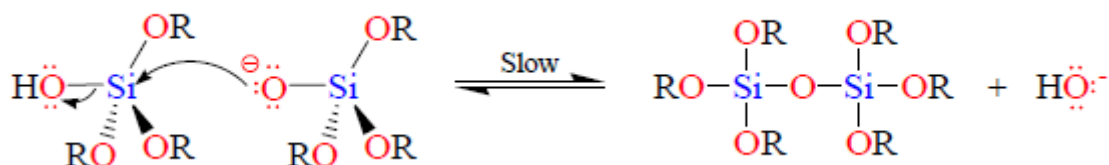


✓ Mécanisme de condensation

Condensation acide



Condensation basique



Les produits de cette réaction sont l'eau et l'éthanol. L'eau étant indispensable aux réactions d'hydrolyse, sa régénération implique que les réactions d'hydrolyse peuvent toujours se poursuivre. Le mécanisme des réactions d'hydrolyse catalysées par un acide débute par la protonation d'un groupement –OR lié au Si, suivie de sa substitution par un groupement –OH. La cinétique d'hydrolyse en milieu acide est lente et conduit généralement à la formation de polymères linéaires relativement courts. On relève qu'une fois qu'une unité monomérique est hydrolysée, il est difficile de l'hydrolyser à nouveau. Les polymères formés vont par la suite s'emmêler entre eux, ce qui va induire la gélification de la silice³⁶.

Par contre, dans des conditions basiques, l'hydrolyse, plutôt rapide, est initiée par une attaque directe d'un ion hydroxyle (OH^-) sur le silicium (Si). Ici, la première hydrolyse d'une unité monomérique facilite la seconde hydrolyse de la même unité. Cela va conduire à la formation des groupements ramifiés sous formes de clusters qui ne sont pas inter pénétrables avant le séchage de la silice. Plusieurs auteurs ont décrit une structure fine constituée de polymère linéaire dans le cas où l'on avait un catalyseur acide. Cependant, lorsque l'hydrolyse est induite par un catalyseur basique, le gel obtenu a une structure plutôt dense constituée de particules colloïdales et des larges pores³⁶. Les colloïdes sont des particules ayant un diamètre compris entre 1 et 100 nm.

La présence de catalyseur influence bien la cinétique d'hydrolyse. Dans ces conditions en absence de catalyseur, les réactions d'hydrolyse sont assez lentes. La nature des groupements alcoolates sur le précurseur de silice a aussi une influence sur la cinétique d'hydrolyse. D'une manière générale, la cinétique d'hydrolyse est d'autant plus lente que la chaîne alkyle du précurseur de silice est longue et volumineuse²⁹. Pour exemple, le temps d'hydrolyse du TEOS est supérieur à celui du tétramétoxysilane (TMOS). Aelion *et al*³³ ont montré que la réaction d'hydrolyse du TEOS est linéairement proportionnelle à la concentration d'HCl et de base. D'autres facteurs tels que le pH (Fig. 1) ou encore le volume d'eau dans le sol de départ³⁷ influencent également la cinétique d'hydrolyse. En présence d'un catalyseur acide, l'hydrolyse

sera lente et la condensation rapide. A l'opposé, l'hydrolyse sera rapide en milieu basique et la condensation lente.

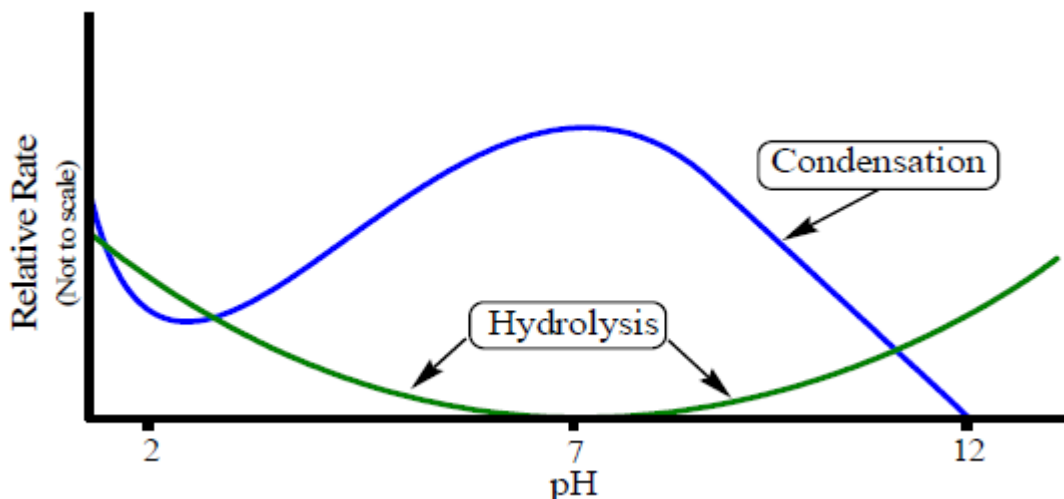


Figure 1: Effet du pH sur la cinétique d'hydrolyse et de condensation

Une hydrolyse rapide et une condensation lente favoriseraient donc la formation de polymères linéaires tandis qu'une condensation rapide et une hydrolyse lente conduiraient à la formation de polymères épais et ramifiés³⁶.

Le produit résultant de la condensation de la silice est un gel amorphe appelé alcogel. Il est constitué d'une phase solide et d'une phase liquide (solvant piégé dans le gel) qui peut être éliminé aisément durant la phase de séchage. La méthode d'élimination du solvant des pores de la silice a une grande influence sur les propriétés finales du matériau. On distingue deux types de gels, de propriétés différentes, selon le mode d'élimination du solvant des pores de la silice³⁸:

- ✓ Lorsque le solvant est éliminé dans des conditions hypercritiques, il se forme un aérogel. Les aérogels sont de faible densité et présentent de bonnes propriétés isolantes lorsqu'ils sont encapsulés entre deux vitres. Le diamètre des pores des aérogels, compris entre 10 et 50 nm, est semblable à celui des gels préparés par les techniques colloïdales.

- ✓ Les xérogels sont obtenus en chauffant le gel de silice à 500°C sous flux d'oxygène pendant quelques heures. Ils ont une densité supérieure à celle des aérogels et contiennent plus de micropores. Les xérogels peuvent être utilisés comme conducteurs ioniques, précurseurs dans l'élaboration de films et de céramiques etc...

Le gel est défini comme sec lorsque l'eau adsorbée est totalement éliminée. Pour des gels d'un diamètre de pores inférieur à 20 nm, de fortes tensions capillaires peuvent apparaître et entraîner d'importantes fissures dans le matériau. Il est possible d'éviter ces fissures en ajoutant des surfactants au sol de départ. Un sol est une dispersion de particules colloïdales dans un liquide. Il faut relever qu'il est plus aisé de sécher par simple évaporation les films minces plutôt que ceux qui sont épais³⁹. La Figure 2 donne une vue généralisée du procédé sol-gel.

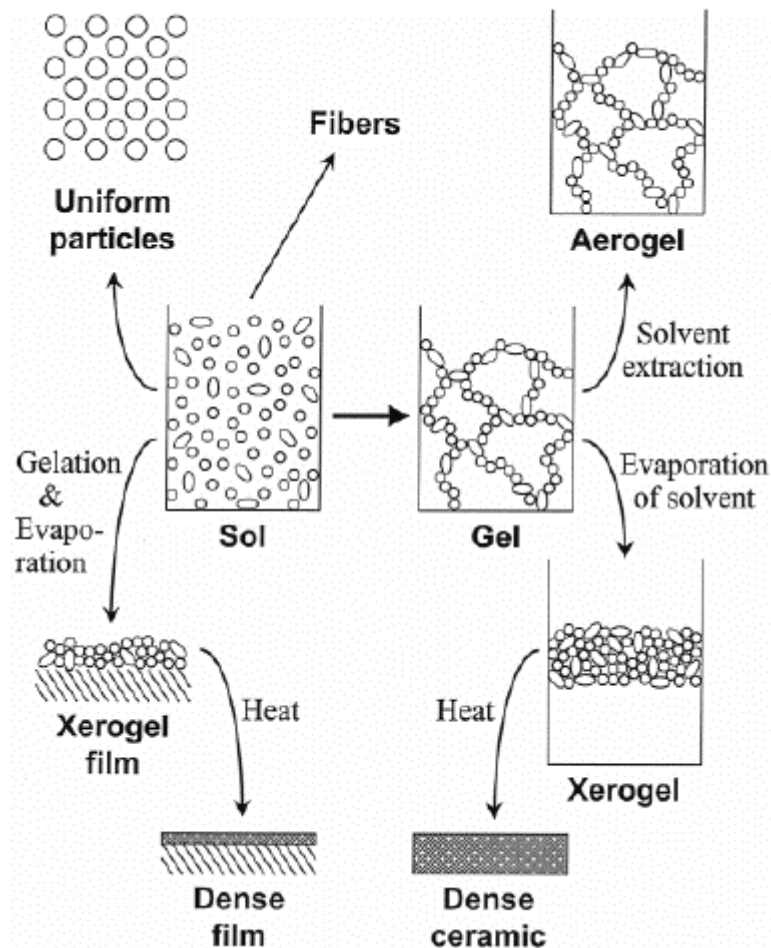


Figure 2: Vue d'ensemble du procédé sol-gel⁴⁰

II. Silice poreuse ordonnée

Un matériau est dit poreux s'il possède de petits trous, qu'ils soient ordonnés ou pas. Selon la classification définie par l'IUPAC⁴¹, les matériaux poreux peuvent être regroupés en trois catégories en fonction du diamètre de leurs pores⁴² (Fig. 3).

- Pour un diamètre de pore inférieur à 2 nm ces matériaux sont dits microporeux;
- On parle de matériaux mésoporeux lorsque le diamètre est compris entre 2 et 50 nm
- Lorsque le diamètre est supérieur à 50 nm les matériaux sont dits macroporeux.

En raison de leurs grandes surfaces, les matériaux poreux suscitent un grand intérêt dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption, de la séparation chimique et sont parfois utilisés pour l'élaboration de capteurs.

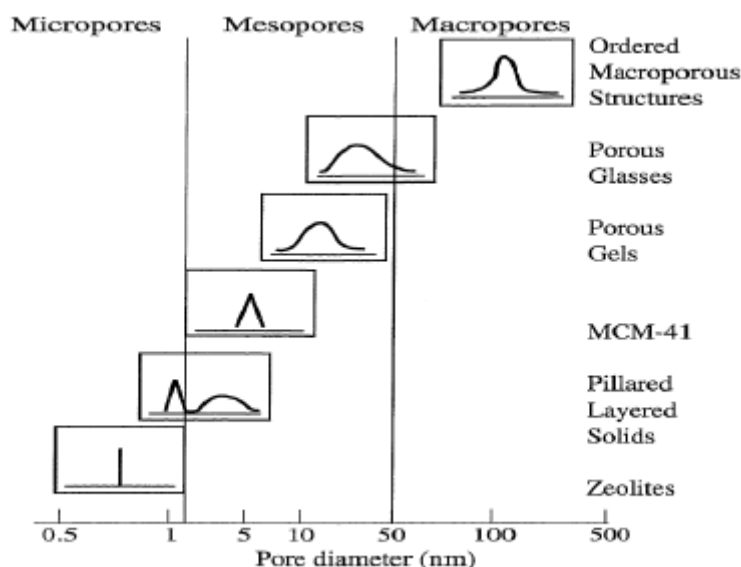


Figure 3 : Illustration de la distribution de la taille des pores de certains matériaux poreux⁴³

Les zéolites, famille de cristaux microporeux d'aluminosilicates, sont parmi les premiers matériaux poreux ayant suscité de nombreuses convoitises pour leurs applications en catalyse et dans la séparation chimique. Découverte en 1756 par le scientifique suédois Cronstedt, elles sont classées dans la famille des silices minérales. L'intérêt croissant pour ce type de minéraux a véritablement débuté au 19^e siècle lorsque l'on découvrait que ceux-ci, après traitement, permettait de séparer l'azote et l'oxygène de l'air. Par conséquent, il pouvait être utilisée dans

la conception de dispositifs permettant de produire de l'oxygène pure⁴⁴. En 1932, McBain introduisit la notion de tamis moléculaire lorsqu'il s'aperçut que la chabazite, une espèce minérale, adsorbait de manière sélective les molécules d'un diamètre inférieur à 5 Å. Depuis lors, la notion de tamis moléculaire est utilisée pour définir tout type de matériaux présentant des propriétés d'adsorption sélective basée sur la taille ou la forme des molécules adsorbées.

Pendant longtemps, le petit diamètre de pores des zéolites représentait leur atout du fait qu'il leur permettait même de séparer des molécules en phase gazeuse. Cependant, suite à certains besoins des industries pétrolières, tels que la décomposition de longues molécules d'hydrocarbures, les propriétés des zéolites s'avéraient inefficaces, en raison de leurs pores inférieurs à celui des hydrocarbures. Dans ces conditions, l'élaboration de matériaux d'un diamètre de pores plus grand (de l'ordre du nanomètre) permettrait de solutionner le problème. De plus, en dépit de leur importance pour la recherche scientifique, les zéolites ne sont pas très stables et ont une faible acidité. Face à ce constat le besoin d'un nouveau type de matériaux mésoporeux, stables, cristallins, et avec des diamètres de pore supérieurs à celui des zéolites s'impose.

En 1992 un nouveau matériau mésoporeux de silice, le « Mobil Crystalline Materials » 41 (MCM-41), d'un diamètre de pores supérieur à celui des zéolites a été élaboré⁴⁵. L'intérêt pour les matériaux de silice mésoporeux se justifie par leur stabilité chimique, thermique, leur morphologie, un diamètre de pores contrôlable ainsi qu'une surface interne et externe que l'on peut modifier de façon sélective par des fonctions organiques. Elaboré dans un milieu aqueux basique en utilisant un surfactant comme template et le procédé sol-gel, la découverte du MCM-41 a provoqué une recrudescence des recherches dédiées aux matériaux à bases de silice. Cette synthèse s'est effectuée en utilisant comme surfactant le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB). Le surfactant a un rôle d'agent directeur de structure dans la formation du matériau. Contrairement aux zéolites où le surfactant était une simple molécule organique, ici le template résulte de l'auto-assemblage de micelles induit généralement par une interaction électrostatique des espèces en présence. C'est cet assemblage supramoléculaire qui sera par la suite responsable de la formation des pores dans le MCM-41. Plus précisément, l'élaboration de ce dernier est basé sur des interactions électrostatiques entre les charges positives du surfactant et les charges négatives de la silice. Kresge *et al*⁴⁶ ont proposé deux mécanismes possibles à sa formation:

- ✓ Voie 1: Les surfactants forment un arrangement hexagonal avant d'ajouter le précurseur dans le mélange réactionnel.

- ✓ Voie 2: l'addition de la silice à la solution de surfactants entraîne l'auto organisation des micelles avec un arrangement de la silice autour de celles-ci.

Des études plus détaillées⁴⁷ ont confirmé par la suite que le MCM-41 se forme plutôt par la voie 2. Après calcination ou extraction par un solvant, les surfactants sont éliminés de la silice formant ainsi un matériau poreux (Fig. 4).

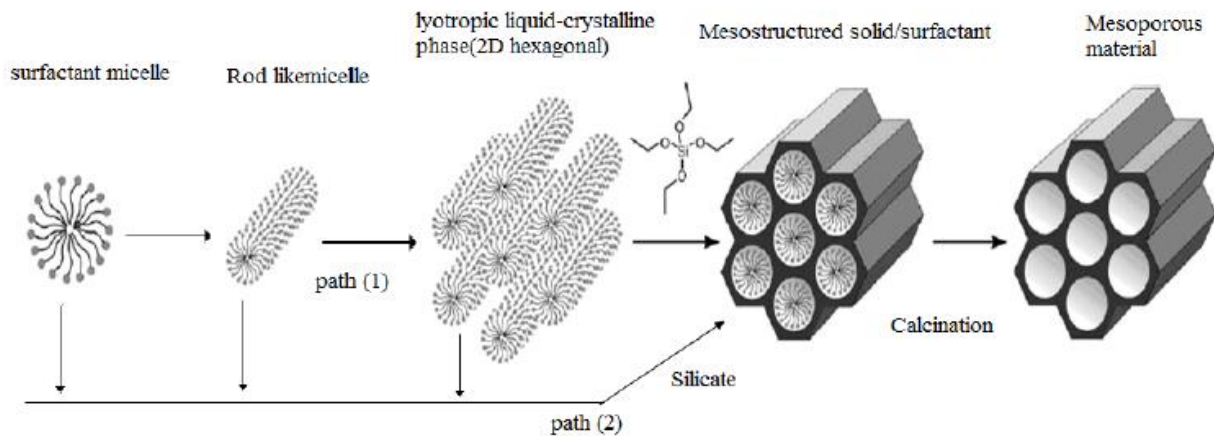


Figure 4: Voie de synthèse possible du MCM-41⁴⁸

Les mesures de diffraction des rayons-X et de microscopie électronique à transmission effectuées sur le MCM-41 ont montré que ces derniers étaient cristallin, de structure hexagonale et constitué de pores cylindriques unidimensionnel⁴⁶ (Fig. 5). En outre, celui-ci possède une large surface spécifique, une bonne stabilité thermique et chimique, une distribution de pores uniformes, un diamètre de pores compris entre 2 et 10 nm selon le surfactant et certaines conditions de synthèse. Di Renzo *et al*⁴⁹ avaient synthétisé, selon un protocole décrit dans un brevet datant de 1971, un matériau de silice qui présentait les mêmes caractéristiques structurales et chimiques que celles du MCM-41. Cependant les auteurs du dit brevet n'avaient pas mis en évidence toutes les propriétés de leur matériau tel que cela a été fait avec le MCM-41.

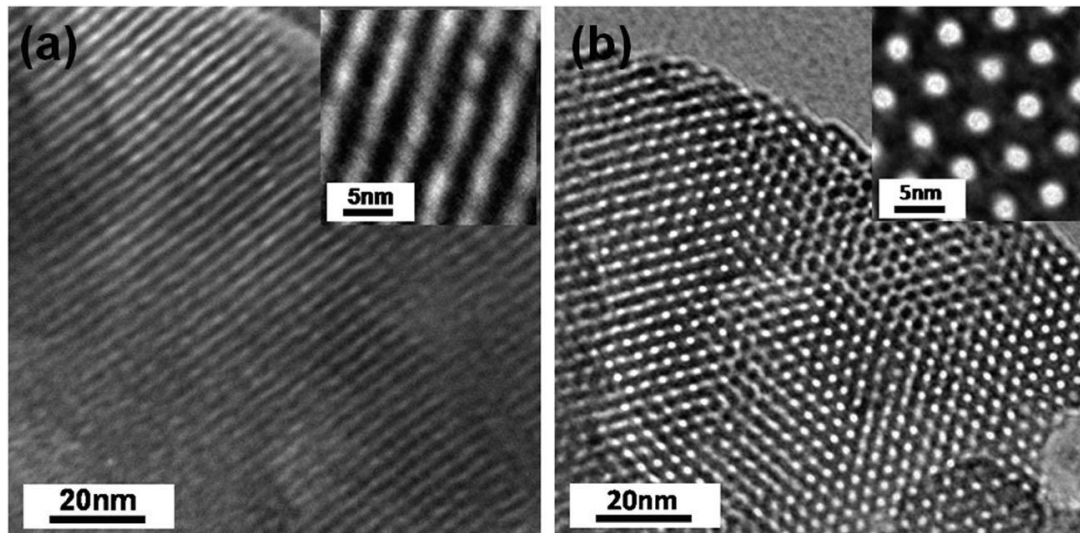


Figure 5: Image haute résolution de microscopie électronique à transmission du MCM-4⁵⁰

La formation des mésophases dans la solution aqueuse dépend de la concentration du surfactant mais aussi de sa nature (longueur de la chaîne carbonée, la tête hydrophile du surfactant et la nature du contre ion si c'est un surfactant ionique). Les interactions à l'origine de la formation des mésophases peuvent être de différentes natures selon le surfactant (anionique, cationique, neutre) (Schéma 2). En dehors des synthèses basées sur des interactions ioniques, l'approche des cristaux liquides a été adaptée à l'élaboration de matériaux poreux en utilisant des surfactants neutres ou non-ioniques⁵¹.

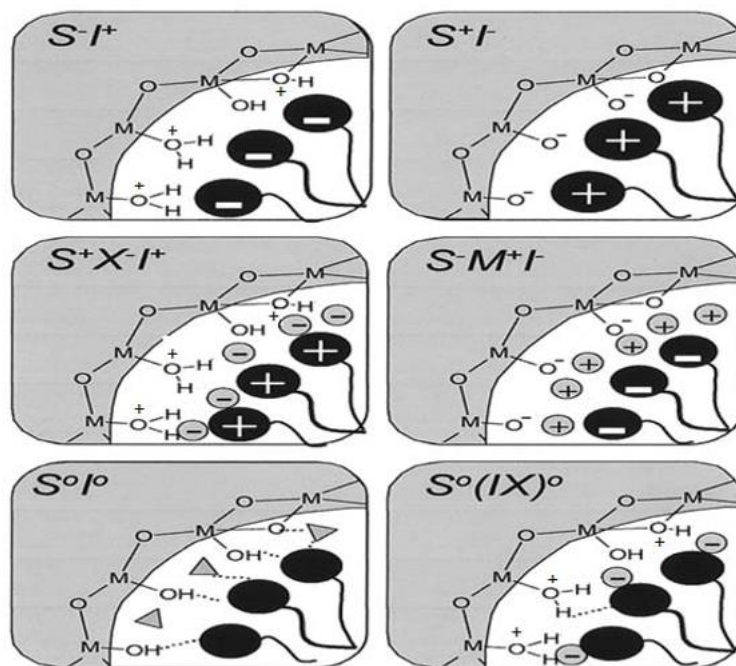


Schéma 2 : Les différents types d'interactions aux interfaces silice-surfactant⁴³

Dans cette dernière approche, le mécanisme proposé est basé sur la formation de liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles de la silice hydrolysée et la tête polaire du surfactant ou éventuellement sur des interactions hydrophobes/hydrophiles⁵¹. L'avantage d'utiliser un surfactant neutre ou non-ionique plutôt qu'un surfactant ionique est qu'il est plus facile d'extraire le surfactant en raison des forces d'assemblage, relativement faible, dû aux liaisons hydrogènes.

Le MCM-41 appartient à une famille de matériau poreux appelé M41S (Molecular sieves 41) dans laquelle on compte le MCM-48 et le MCM-50. Il a été le matériau le plus étudié de cette famille car plus stable et facile à élaborer. Le MCM-48 a une structure cubique tandis que le MCM-50 a une structure lamellaire⁴⁸ (Fig. 6B).

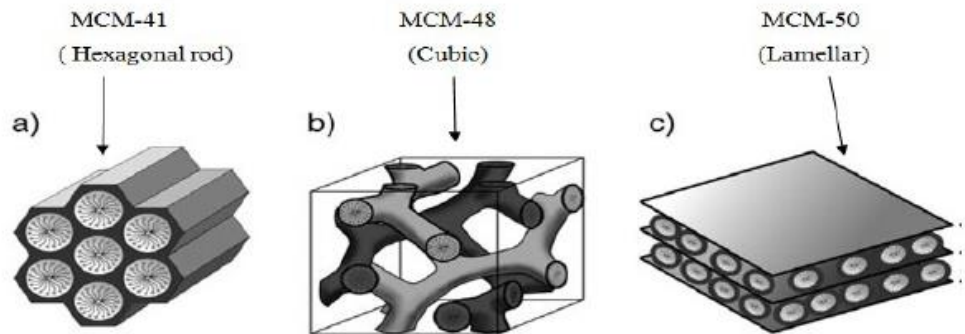


Figure 6: Structures des mésopores des matériaux M41S⁴⁸

Le mécanisme d'élaboration de ces derniers est similaire à celui décrit plus haut. Le MCM-41 peut être synthétisé à partir de concentrations proches de la concentration micellaire critique jusqu'à des concentrations où les cristaux liquides sont formés⁵¹. On définit la concentration micellaire critique (CMC) comme le seuil de concentration au-dessus duquel les micelles commencent à se former de manière spontanée.

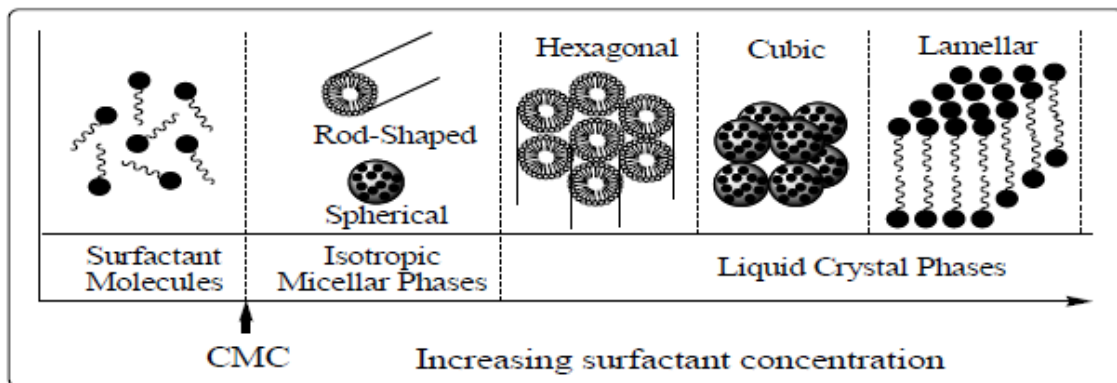


Figure 7: Organisation des micelles de surfactants en fonction de la concentration⁴²

D'une façon générale il est connu que la CMC est d'autant plus faible que la chaîne alkyle du surfactant est longue et que la CMC des surfactants ioniques est supérieure à celle des surfactants non-ioniques. La différence de structure des matériaux M41S est dû au fait que les surfactants eux-mêmes présentent des structures différentes selon leur concentration en milieu aqueux⁴² (Fig. 7). À de faibles concentrations, les surfactants sont sous forme de molécules isolées, qui vont par la suite se regrouper pour former des micelles lorsque la concentration augmente.

Outre le MCM-41, on distingue le SBA-15 (Santa Barbara Amorphous no 15) qui présente un diamètre de pore compris entre 4,6 et 30 nm, une bonne stabilité chimique et mécanique ainsi qu'une structure hexagonale tout comme le MCM-41⁴⁸. L'élaboration de ces nouveaux matériaux, notamment ceux présentant des pores de 30 nm, a été possible grâce à l'utilisation de copolymères triblocs amphiphiliques comme surfactant dans un milieu fortement acide⁵².

L'élaboration de silice mésoporeuse ordonnée a connu une autre avancée remarquable lorsqu'on a découvert qu'il était possible de les fonctionnaliser avec des groupements organiques. La fonctionnalisation de ces derniers a permis d'ajuster les propriétés du matériau formé (l'hydrophobicité, l'acidité, la basicité, de protéger la surface fonctionnalisée des attaques chimiques etc...). Les matériaux mésoporeux fonctionnalisés trouvent d'attrayantes applications en chromatographie, dans l'extraction de cation métallique, en catalyse ou encore favorisent la synthèse de certains complexes de coordination^{40,53,54}. Les matériaux mésoporeux de silice constituent des supports intéressants pour la fonctionnalisation de groupements organiques compte tenu de leur grande surface spécifique, de la distribution étroite des pores et de leur diamètre uniforme. L'intégration de ces fonctions organiques peut se faire sur la surface de la silice, sur les parois des pores ou peut-être tout simplement piégée à l'intérieur de celle-ci. On distingue principalement deux voies de synthèses conduisant à la fonctionnalisation de la silice mésoporeuse⁵⁵.

II.1 La post-fonctionnalisation

Les parois des pores, après extraction du surfactant de la silice mésoporeuse préalablement synthétisée, sont modifiées par des organosilanes (**RnSiX(4-n)**; n=1, 2, 3; X désigne un groupement hydrolysable). Dans ce cas, la silice doit être complètement sèche avant d'entamer l'étape de fonctionnalisation en vue d'éviter l'auto-condensation des organosilanes générée par

la présence d'eau. La fonctionnalisation des parois des pores de la silice est rendu possible grâce à la présence de groupements silanols qui vont favoriser les réactions de silylation⁴². Cette approche de fonctionnalisation post-synthèse n'affecte pas la structure d'origine de la silice mésoporeuse.

II.2 La fonctionnalisation par co-condensation

Il est également possible de synthétiser en une seule étape les films de silice mésoporeuse fonctionnalisée. Cette approche est fondée sur la co-condensation, via le procédé sol-gel, des précurseurs de tétraalkoxysilane et d'organoalkoxysilane. Les parois de la silice peuvent être fonctionnalisées tant par des groupements passifs⁵⁶ que par des groupements réactifs^{57,58}. D'autre part, il est également possible de fonctionnaliser la silice de façon sélective afin de minimiser les réactions de surface. C'est cette approche qu'à adopter de Juan *et al*⁵⁹. Ils ont fonctionnalisé la surface externe du MCM-41, avant d'extraire le cetyltriméthylammonium, par des groupements alkyles. Après extraction du surfactant, ils modifiaient les parois de la silice par le phenylpropyldimethyl-chlorosilane.

Chacune des deux méthodes de fonctionnalisation a son avantage. La fonctionnalisation par co-condensation permet une répartition plus uniforme des groupements organiques fonctionnalisés et un meilleur contrôle de leurs stœchiométries au sein du matériau élaboré. En revanche, la post-fonctionnalisation conduit à des matériaux ayant une structure mieux définie. L'introduction de groupements fonctionnels appropriés dans la silice mésoporeuse a tendance à renforcer ses propriétés mécaniques et chimiques, laissant entrevoir l'élaboration de dispositifs optiques, électroniques et magnétiques à base de silice⁹. Des diverses morphologies que peut adopter la silice, l'une des plus attrayantes est sans doute celle sous formes de films minces déposés sur des supports solides⁶⁰.

III. Elaboration de film minces de silice sur des supports solides

III.1 Méthode d'auto-assemblage induite par évaporation (EISA)

Les premiers films minces de silice ont été élaborés par auto-assemblage des précurseurs de silice, aux interfaces air-eau⁶¹, ou eau-huile⁶², et des surfactants. Toutefois, l'approche la plus répandue et la plus simple reste la méthode d'auto-assemblage induite par évaporation⁶³, EISA de son abréviation anglaise. L'élaboration de films minces de silice par la méthode EISA débute par la préparation d'une solution hydroalcoolique, contenant le surfactant et le précurseur alkoxysilane, déposée sur un support solide. Par la suite, le substrat est retiré de la solution contenant le précurseur de silice. Cela va entraîner l'évaporation du solvant, resté à la surface de l'électrode, qui va induire l'auto-condensation de la silice avec le surfactant pour donner un film mince de silice, mésoporeux et rigide, à la surface de l'électrode (Fig. 8). Les méthodes standard utilisées pour élaborer des films minces sur des supports solides sont le dip-coating, le spray coating ou le spin coating. Les films de silice synthétisés par la méthode EISA peuvent adopter différentes structures. On distingue des structures 2D, 3D et dans certains cas des structures vermiculaires lorsque le film est faiblement ordonné.

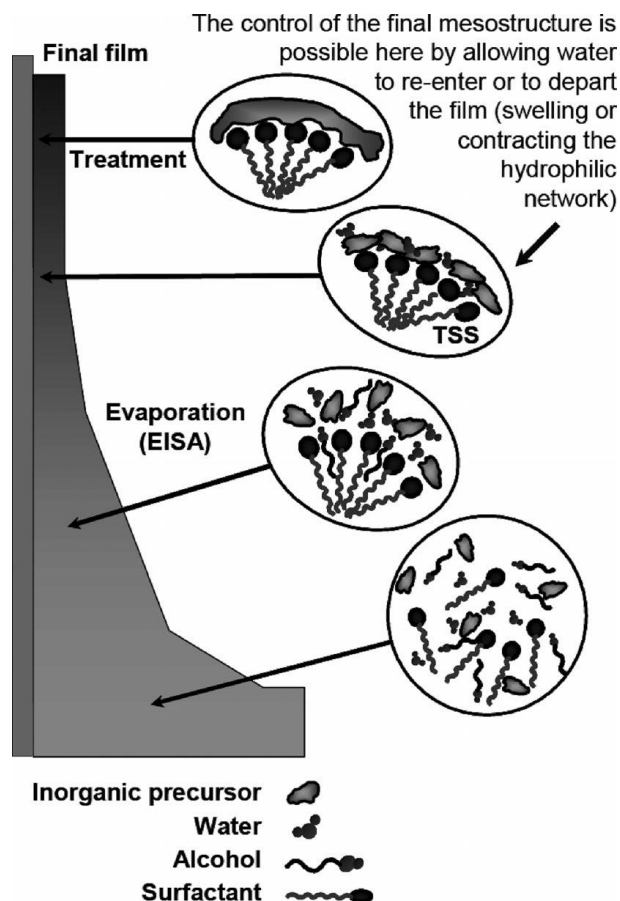


Figure 8: Illustration de l'obtention de films minces mésoporeux de silice par dip-coating en utilisant la méthode EISA⁶⁴

Une contribution effective des films de silice à l'élaboration de dispositifs pratiques nécessite l'accessibilité des pores à la surface du film. Cependant, les films minces de silice 2D, élaborés par la méthode EISA, ont des nanocanaux orientés parallèlement au substrat. Ceci ne facilite pas leurs accès et peut entraîner une restriction du transport de masse^{63,65} au sein du film. Face à ce constat, les films de silice avec des nanocanaux orientés perpendiculairement au support sont susceptibles de garantir le transport de masse au sein du film et offrir un plus grand nombre d'application.

L'élaboration de films de silice à la surface d'une électrode a pour but principal d'améliorer les propriétés de l'électrode. Les films de silice avec des nanocanaux orientés verticalement par rapport au substrat sont fortement demandés dans l'élaboration de dispositifs à l'échelle moléculaire dans le domaine de la catalyse, l'optique et aussi dans la synthèse de nanofils^{66,67,68}.

III.2 Méthode d'élaboration de films minces de silice ordonnés et orientés verticalement

De nombreux efforts ont été déployés en vue de contrôler l'orientation des mésopores des films de silice élaborés par la méthode EISA. Les films de silice de structure 3D en sont l'un des résultats. Ceux-ci ont été élaborés pour la première fois par Zhao *et al*⁶⁹ en utilisant des surfactants cationiques ainsi que la technique dip-coating dans un solvant non aqueux et dans des conditions acides. Ces films de silice uniformes ; d'une épaisseur d'environ 300 nm et un diamètre de pores compris entre 18-25 Å selon le surfactant utilisé, présentent des pores accessibles. La même démarche a été adoptée en utilisant un surfactant non-ionique⁷⁰.

III.2.1 Croissance épitaxiale

Formé à partir de la méthode d'auto-assemblage induite par évaporation, l'orientation de films de silice élaborés par épitaxie à la surface d'un substrat dépend fortement de l'orientation de celui-ci. Cette approche a pour but de minimiser l'énergie à l'interface de la silice et du substrat⁷¹. Richman *et al* ont montré que l'épitaxie appliquée à l'échelle nanométrique pouvait également conduire à l'obtention de films de silice présentant une structure en nid d'abeille dont les pores sont orientés verticalement⁷². Le diamètre des pores de tels films de silice varie entre 10-15 nm.

III.2.2 Méthode de Stöber

L'approche de Stöber⁷³ a permis l'élaboration de film de silice de structure 2D orientée perpendiculairement au substrat. Celle-ci a été réalisée en immergeant le substrat dans une solution contenant le CTAB, le TEOS, l'éthanol et de l'ammoniac. Les films de silice obtenus gardent la même forme et la même taille que le substrat sur lequel ils sont déposés. L'élaboration de films de silice avec des canaux orientés perpendiculairement à l'électrode est également possible par l'utilisation de tensioactifs jumelés⁷⁴. Les tensioactifs jumelés ont une structure correspondant à la jonction de deux tensioactifs ioniques séparés par un bras apolaire de nature variable. D'autres méthodes basées sur l'utilisation de champs magnétiques externes

ont été proposées pour contrôler l'orientation des nanocanaux des films de silice. En effet, il est établi dans la littérature que l'utilisation d'un champ magnétique externe pouvait induire un effet d'alignement dans certains milieux⁷⁵. Lorsque qu'un champ magnétique intense (>10 T) est appliqué à des matériaux de faibles susceptibilités magnétiques, cela engendre l'auto-assemblage, unidirectionnel, des surfactants sous forme de tige. Dans cette approche la solution contenant le précurseur de silice, déposé sur un substrat, sèche en présence d'un champ magnétique. Yamauchi *et al*⁷⁶ ont élaboré des films de silices ordonnés et orientés verticalement (Fig. 9) en appliquant un champ intense de 12 T. La synthèse du film s'est effectuée en utilisant deux surfactants différents : Pluronic P123 (copolymère tribloc symétrique) et le CTAB. La solution contenant le précurseur de silice est par la suite déposée sur un substrat en verre et séchée en présence du champ magnétique de 12 T appliqué dans des directions parallèles et perpendiculaires au support.

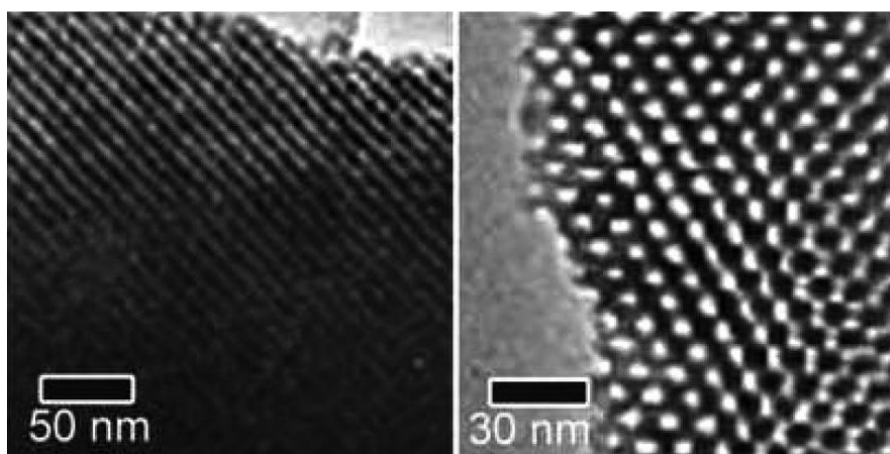


Figure 9: Images de microscopie électronique à transmission de films de silice préparés sous un champ magnétique perpendiculaire au substrat⁷⁶

Malgré ces différentes approches proposées pour contrôler l'orientation des films de silice élaborés de manière à obtenir des nanocanaux perpendiculaires au substrat, un certain nombre d'inconvénients sont à relever. Les techniques associées à la méthode EISA telles que le spin-coating ou le dip-coating sont mieux adaptées aux surfaces plates. En outre, il faut prendre en compte l'orientation parallèle du matériaux mésoporeux de silice synthétisé, le prétraitement des substrats, les processus de fabrication laborieux et les temps de synthèse assez long que cela implique. Au vue de ce constat, la méthode d'auto-assemblage assisté électrochimiquement

(EASA) semble la plus adaptée du fait qu'elle peut être appliquée à des supports de diverses géométries, de sa simplicité, des temps de synthèse assez courts et ne nécessite aucun prétraitement du substrat.

La méthode EASA, est basée sur l'application d'un potentiel cathodique approprié à une électrode trempée dans une solution comprenant les surfactants et les précurseurs de silice hydrolysés. Cette méthode permet d'élaborer des films minces de silice avec des nanocanaux perpendiculaires à l'électrode. Le paragraphe suivant fera l'objet d'une description détaillée de cette méthode que nous avons suivie durant toute notre thèse.

III.2.3 Méthode d'auto-assemblage assisté électrochimiquement (EASA)

Découverte pour la première fois en 2007 par Walcarius *et al*⁷⁷, cette approche est basée sur la combinaison du procédé sol-gel et des surfactants dont l'auto-assemblage aux interfaces solides-liquides est induit électrochimiquement. Concrètement l'on applique un potentiel cathodique à une électrode plongée dans une solution hydroalcoolique contenant les précurseurs de silice (TEOS) hydrolysés et les surfactants cationiques, CTAB par exemple (le ratio cathodique entre la concentration de CTAB et celle du TEOS est de 0,32). L'application d'un potentiel optimal va favoriser la réduction de l'eau présent dans le mélange entraînant ainsi une augmentation locale du pH dû aux ions hydroxyles (OH^-) générés suite à la réduction de l'eau. Cette augmentation locale du pH va induire simultanément l'auto-assemblage des surfactants sous forme d'hémi micelles à la surface de l'électrode ainsi que la polycondensation de la silice autour de celles-ci. L'étape de condensation est catalysée par la présence des ions OH^- proche de la surface de l'électrode. Le potentiel appliqué est fonction de la nature de l'électrode : pour l'ITO (-1,3 V), entre -1,2 V à -1,3 V pour des électrodes d'or ou de cuivre, entre -0,8V et -0,9V pour des électrodes de platine, -1,5 V pour le FTO, -2,2V pour les plaques de carbone vitreux). Cette approche est différente de la méthode EISA dans la mesure où ici, la croissance du film à la surface de l'électrode est induite par voie électrochimique. Il a été clairement établi que l'auto-assemblage des surfactants sous un potentiel appliqué approprié⁷⁸ favorise l'accélération du processus de polycondensation de la silice tout en préservant la structure du film formé. Les films de silice obtenus sont placés dans une étuve à 131°C pendant toute une nuit. Le CTAB présent dans les films de silice peut être retiré soit par calcination, soit par extraction acide (0,1 M EtOH / HCl). Le processus de synthèse est schématisé ci-dessous (Fig. 10)

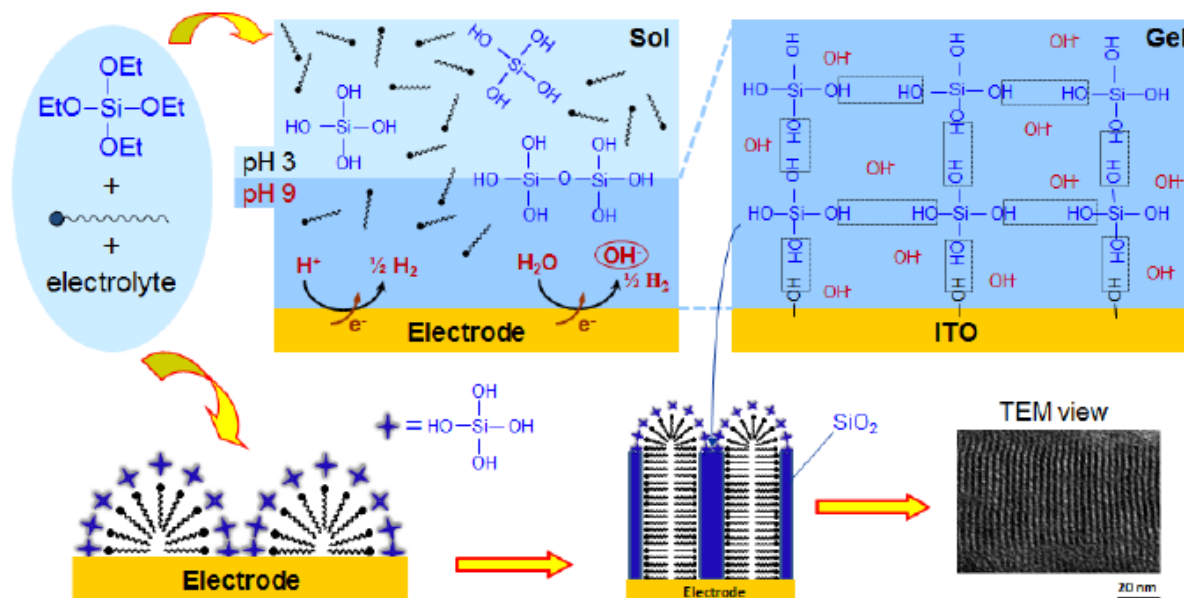


Figure 10 : Illustration de la préparation de films mésoporeux de silice par la méthode EASA

Les films de silice homogènes, orientés verticalement et d'une épaisseur maximale de 350 nm peuvent être élaborés par cette méthode. L'épaisseur des films de silice élaborés par la méthode EASA dépend à la fois de la concentration du TEOS et du temps d'électrodéposition. D'autre part, lors de l'élaboration du film de silice, il arrive qu'il se forme simultanément des agrégats de silice (non désirés) à la surface du film. Un long temps d'électrodéposition favorise une augmentation de ces agrégats qui peuvent entraver l'accès des pores en surface. Le temps optimal d'électrodéposition est de 20 s. Les films de silice d'une épaisseur comprise entre 40 et 100 nm présentent très peu, voir pas d'agrégats.

L'analyse des films de silice par microscopie électronique à transmission, révèle que ces derniers présentent une structure hexagonale, avec une distribution uniforme sur l'ensemble de la surface analysée (vue de haut). De plus la transformée de Fourier (insert) confirme que le film est monocristallin. La preuve de l'orientation perpendiculaire des nanocanaux par rapport à l'électrode est apportée par la coupe transversale qui montre que les canaux gardent leur orientation depuis l'électrode jusqu'à la surface du film (Fig. 11).

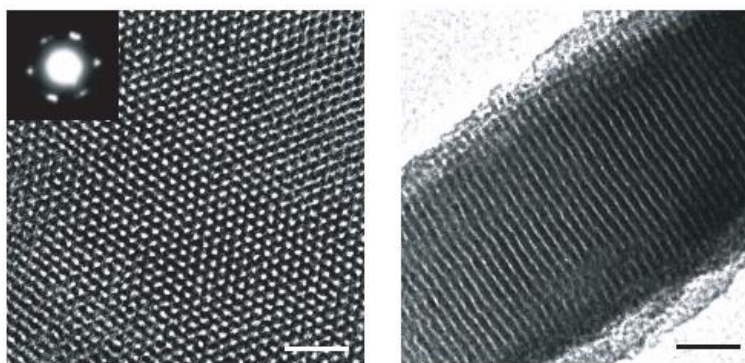


Figure 11 : Images de microscopie électronique à transmission des films de silice mésoporeuse élaborés par la méthode EASA⁷⁷

En addition aux caractérisations précédentes, des mesures de perméabilité ont été réalisées en vue de s'assurer que les films de silice ne présentent aucune fissure et que les espèces électroactives peuvent diffuser en son sein. Ces mesures sont très souvent effectuées en utilisant comme sonde électrochimique le ferrocène diméthanol, ($[Fc(MeOH)_2]$) ou l'hexamine ruthénium ($[Ru(NH_3)_6]^{3+}$)⁷⁹. L'analyse des mesures de perméabilité effectuées en utilisant le $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ montre qu'en présence de surfactant dans la silice, il n'y a aucune réponse électrochimique ; ce qui s'explique par le fait que la sonde utilisée n'est pas soluble dans la phase cristal-liquide du CTAB et donc les espèces électroactives n'arrivent pas à la surface de l'électrode. Cette situation révèle que la surface de l'électrode est totalement couverte par le film et ne présente donc pas de fissure au sein du film formé. Après extraction du CTAB, le $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ diffuse librement au sein du film jusqu'à l'électrode comme en témoigne les voltampérogrammes, bien définis, enregistrés⁸⁰.

Compte tenu des avantages que présentent des films de silice fonctionnalisés, la méthode EASA a été utilisée pour l'élaboration de films hybrides organiques-inorganiques. Ces matériaux hybrides, synthétisés par co-condensation d'un précurseur de silice et d'un organosilane dans le sol de départ, conservent la même morphologie que celle des films de silice non modifiés. Toutefois, il faut préciser que cela n'est vrai que pour une certaine concentration d'organosilanes dans le sol.

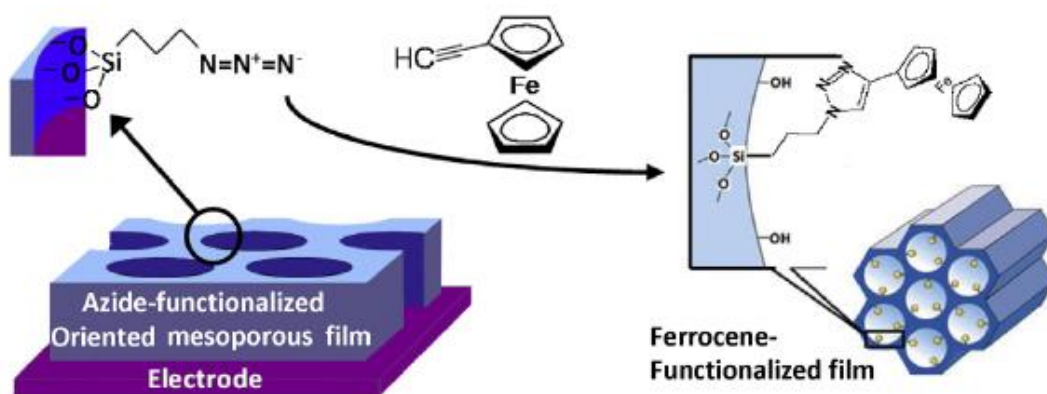


Figure 12 : Illustration de la fonctionnalisation du ferrocène, par chimie click, à des films de silice modifiée avec des groupements azotures⁸¹

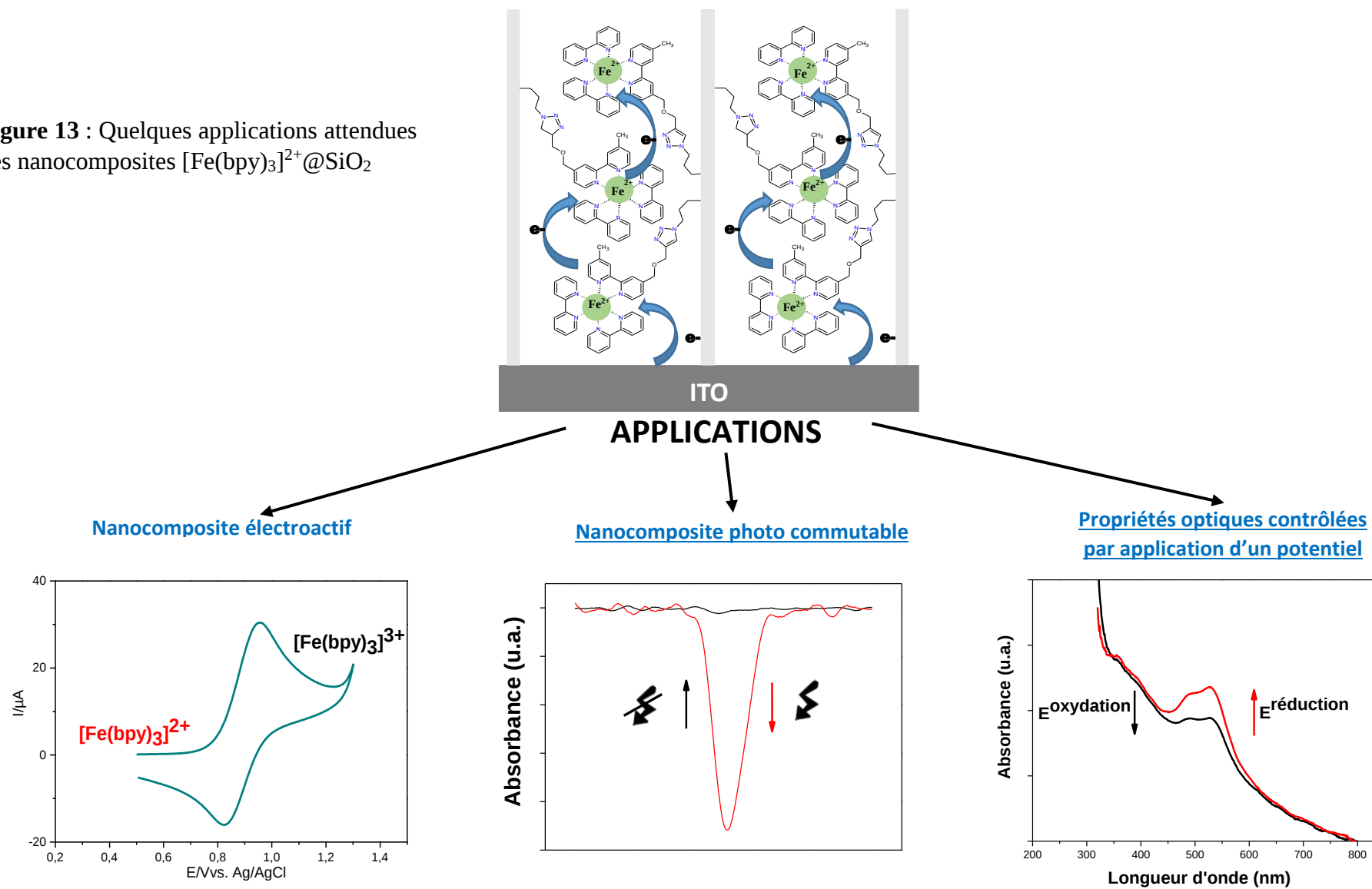
La concentration maximale d'organosilanes, utilisée pour la fonctionnalisation des films de silice, dépend de leurs natures. Par exemple, on estime à 10% celui de l'amine¹¹⁹, 60% celui du méthyle⁵⁶, et 40 % celui de l'azoture⁸¹.

La fonctionnalisation de l'azoture sur les parois de la silice est particulièrement intéressante car elle permet d'attacher de façon covalente, grâce à la chimie click, divers molécules organiques ou complexes de coordination possédant un groupement alcyne. Cela a été appliqué pour la première fois, aux films de silice élaborés par la méthode EASA, en 2014 par Vilà *et al*⁸¹ afin d'immobiliser l'éthynylferrocène. Le processus de synthèse assez simple, est constitué de deux étapes dont la première consiste à élaborer des films de silice fonctionnalisés avec l'azoture par co-condensation. Après extraction du surfactant, les films de silice sont trempés dans une solution comprenant du cuivre I (Cu (I)) et l'éthynylferrocène à l'abri de la lumière pendant 24H (Fig. 12). Hormis ces potentielles applications mentionnées plus haut, les films de silice élaborés par la méthode EASA peuvent être utilisés dans les domaines de l'électrocatalyse, en électronique moléculaire⁸² ou en optique.

En raison de leurs morphologies et de leurs distributions de pores homogènes, l'utilisation de ces films de silice comme matrice pour la synthèse de nanoparticules à transition de spin, pourraient permettre de contrôler la taille de ces derniers. La conception de dispositifs moléculaire fiable et performant requiert une localisation précise des molécules en contact avec l'électrode et autant que possible, une orientation parallèle de celles-ci ainsi qu'une large surface de jonction. En considérant les propriétés des molécules que nous souhaitons immobiliser au sein des films de silices élaborés par la méthode EASA, d'intéressantes

applications peuvent être envisagées. La Figure 13 présente d'éventuelles applications que pourraient avoir les films de silice modifiés par le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Figure 13 : Quelques applications attendues des nanocomposites $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$



Chapitre II

Encapsulation « one pot » du polymère $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans les mésopores de films minces de silice par la méthode EASA

I.	Introduction.....	488
II.	Mode opératoire	499
III.	Caractérisation des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$	51
III.1	Analyse de la réponse électrochimique du nanocomposite formé par voltamétrie cyclique.....	51
III.2	Caractérisation électrochimique des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ à l'aide de sondes redox.....	60
III.3	Caractérisations de la morphologie des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$	666
III.3.1	Microscopie Electronique à Transmission (MET)	666
III.3.2	Diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS)	699
III.4	Caractérisations par spectroscopie Infrarouge des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$	70
III.5	Analyse de la composition des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ par XPS.....	72
III.6	Caractérisation des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ par spectroscopie UV-vis.....	788
IV.	Utilisation des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ comme médiateur pour la réduction électrocatalytique du peroxyde d'hydrogène	80
IV.1	Réduction électro-catalytique de H_2O_2 par le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ en solution.....	8080
IV.2	Réduction électro-catalytique du H_2O_2 par les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$	81
V.	Conclusion	90

Chapitre II : Encapsulation « one pot » du polymère $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans les mésopores de films minces de silice par la méthode EASA

I. Introduction

Inspiré de la nature, l'auto-assemblage moléculaire est omniprésent dans la conception de systèmes biologiques complexes, et a émergé ces dernières décennies comme une élégante approche « bottom-up » pour la conception de matériaux nano structurés⁸³. L'auto-assemblage consiste en l'organisation spontanée de blocs moléculaires ou de nano-objets, en raison des interactions non-covalentes⁸⁴, donnant lieu à une structure bien définie⁸³. Outre l'utilisation largement répandue des surfactants ioniques ou non-ioniques comme template^{85,86}; on relève l'apparition de nouveaux agents structurants. Pour exemple, on peut citer l'utilisation de liquides ioniques pour former des ionogels mésoporeux⁸⁷ ou encore celui de tensioactifs fonctionnalisés pouvant conduire à l'obtention de matériaux hybrides fonctionnels en une seule étape⁸⁸. La silice mésoporeuse fonctionnalisée peut être obtenue par greffage post-synthèse ou par co-condensation en utilisant un organosilane approprié. Toutefois, une approche plus simple pour élaborer ces matériaux fonctionnels pourrait être l'addition de systèmes moléculaires, n'étant pas des tensioactifs, susceptibles de remplir les pores des films de silice, comme des porogènes^{89,90}. La formation spontanée de films mésoporeux de silice ordonnés utilisant des templates qui ne sont pas des surfactants demeure à ce jour un challenge. On note cependant une exception pour la cyclodextrine car elle peut former des agrégats en solution aqueuse⁹¹, lesquelles peuvent s'auto-organiser pour former, avec la silice, des nanostructures fonctionnelles⁹².

Comme révélé récemment par des mesures de cristallographie⁹³, les complexes à base de Fe(II)-triazole forment des polymères linéaires et dans quelques cas des dimères ou de trimères⁹⁴, avec le cation métallique triplement coordonné par des ligands triazoles. En fonction des conditions expérimentales, la synthèse des polymères Fe(II)-1,2,4-triazole, conduit à l'obtention des complexes $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz}^-)]^+$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$. Le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz}^-)]^+$ existe sous forme de deux isomères (Ia et Ib). Lorsque la synthèse est effectuée dans un mélange eau-éthanol, on forme l'isomère Ia alors qu'on obtient l'isomère Ib lorsqu'on utilise exclusivement le méthanol comme solvant. La synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ est semblable à celle de l'isomère Ib sauf qu'on utilise des concentrations beaucoup plus faibles¹⁵. Ces complexes sont tous deux à l'état BS à température ambiante et leur poudre microcristalline présente une coloration rose.

Lorsqu'ils passent à l'état HS, celle-ci devient blanche. Les complexes $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ présentent les mêmes propriétés optiques et diffèrent quelque peu par leurs propriétés structurales (spectre Raman du trz différent de celui du Htrz)⁹⁵. La capacité à isoler et maintenir de tels complexes au sein des mésopores de tels films de silice, orientés perpendiculairement par rapport à l'électrode, pourrait conduire à la formation de fils moléculaires à transition de spin. À ce jour, aucune tentative d'incorporer de tels complexes, par simple ajouts au milieu de synthèse, de façon à ce qu'ils soient immobilisés au sein des mésopores du film formé, n'a été réalisée.

L'objectif de ce chapitre est d'immobiliser le complexe à transition de spin $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ (schéma 1) au sein des mésopores des films de silice, élaborés par la méthode EASA, et évaluer sa possible utilisation comme template ou co-template dans la formation du film.

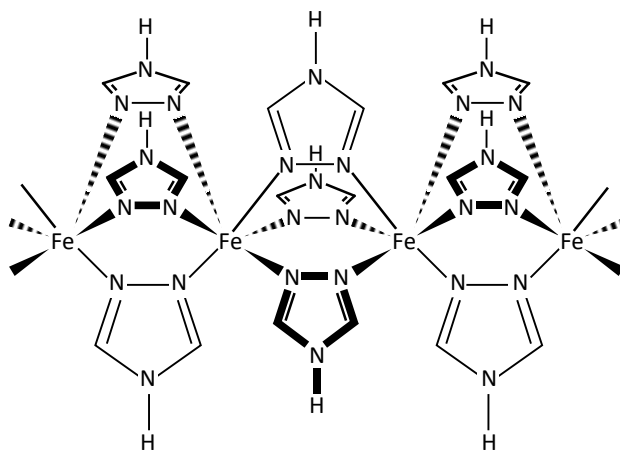


Schéma 1 : Structure chimique du polymère $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ (les charges du cation et les contre anions ont été omis).

II. Mode opératoire

L'élaboration de films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ à la surface de l'électrode a été réalisée par la méthode EASA⁷⁷. Nous avons additionné au sol de départ différentes quantités de complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$, poudre microcristalline synthétisée en suivant le protocole de Kröber *et al*¹⁵, correspondant à des concentrations de 0 à 5 mM.

A 20 ml d'une solution hydro-alcoolique (10 ml H_2O / 10 ml EtOH) contenant 100 mM de TEOS, 32 mM de CTAB et 0,1 M de NaNO_3 (électrolyte support), on a additionné 41,6 mg de la poudre microcristalline $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$. L'électrodéposition du nanocomposite s'est faite de la même façon que celle des films de silice non modifiés, décrite dans la partie expérimentale. La synthèse décrite ici se réfère à 5 mM de complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans le sol de départ (Fig. 1). En adoptant cette approche, on s'attend à ce que le polymère $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ soit encapsulé au sein des mésopores des films de silice lors de leur formation. À l'issue de l'élaboration des films, le CTAB a été extrait par traitement acide (0,1 M HCl / EtOH).

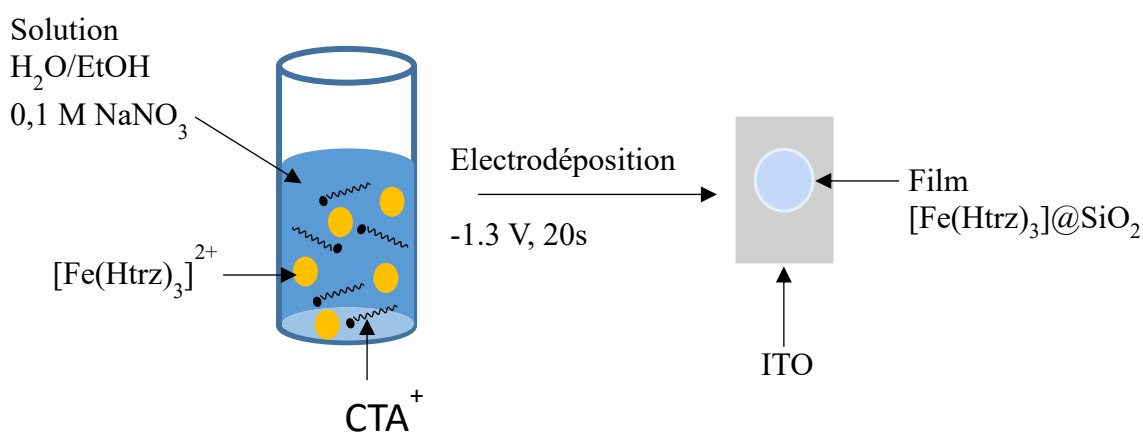


Figure 1 : Schéma de synthèse des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@ \text{SiO}_2$ par encapsulation « one pot »

Une fois élaborés, les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@ \text{SiO}_2$ ont été caractérisés par voltamétrie cyclique, microscopie électronique à transmission (MET), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge (IR), Raman et par spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS).

III. Caractérisation des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$

III.1 Analyse de la réponse électrochimique du nanocomposite formé par voltamétrie cyclique

Les mesures de voltamétrie cyclique ont été effectuées, dans une solution aqueuse 0,1 M NaNO_3 . La figure 2 montre l'évolution des voltammogrammes cycliques des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés avec différentes concentrations de complexe (0,2; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 mM) dans le sol de départ, avant et après extraction du CTAB. On n'observe pas de réponse électrochimique dans le cas des films de silice non-modifiés tout comme dans les films de silice modifiés par la fonction sulfonate (Chap 3, insert fig. 5A). De ce fait, les signaux redox observés sur la figure 2 sont dû à la présence du complexe électroactif immobilisé dans les films de silice. Avant extraction du CTAB, on observe des courbes I-E réversibles à -0.35V (Fig. 2A) pour les nanocomposites préparés en présence d'une concentration de complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ comprise entre 3 et 5 mM. Après extraction du CTAB, celles-ci conservent toujours leur réversibilité (Fig. 2B). Avant ou après extraction du CTAB, l'intensité des signaux voltammétrique augmente progressivement avec la quantité de complexe additionné au sol de départ. Le constat est différent pour les nanocomposites élaborés à partir de solution plus diluée ($[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+} \leq 2 \text{ mM}$). La réversibilité des courbes redox est mal définie ((Fig. 2A) avant extraction du CTAB et quasi-inexistante après élimination du CTAB (Fig. 2B). Cela suggère que le complexe encapsulé dans la silice est partiellement éliminé lors du processus d'extraction du CTAB.

Seulement une faible variation d'intensité a été relevée pour les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés avec des concentrations de complexes supérieures ou égales à 3 mM (avant et après extraction du surfactant). Ces résultats révèlent la stabilité et la bonne incorporation du complexe immobilisé au sein des nanocomposites.

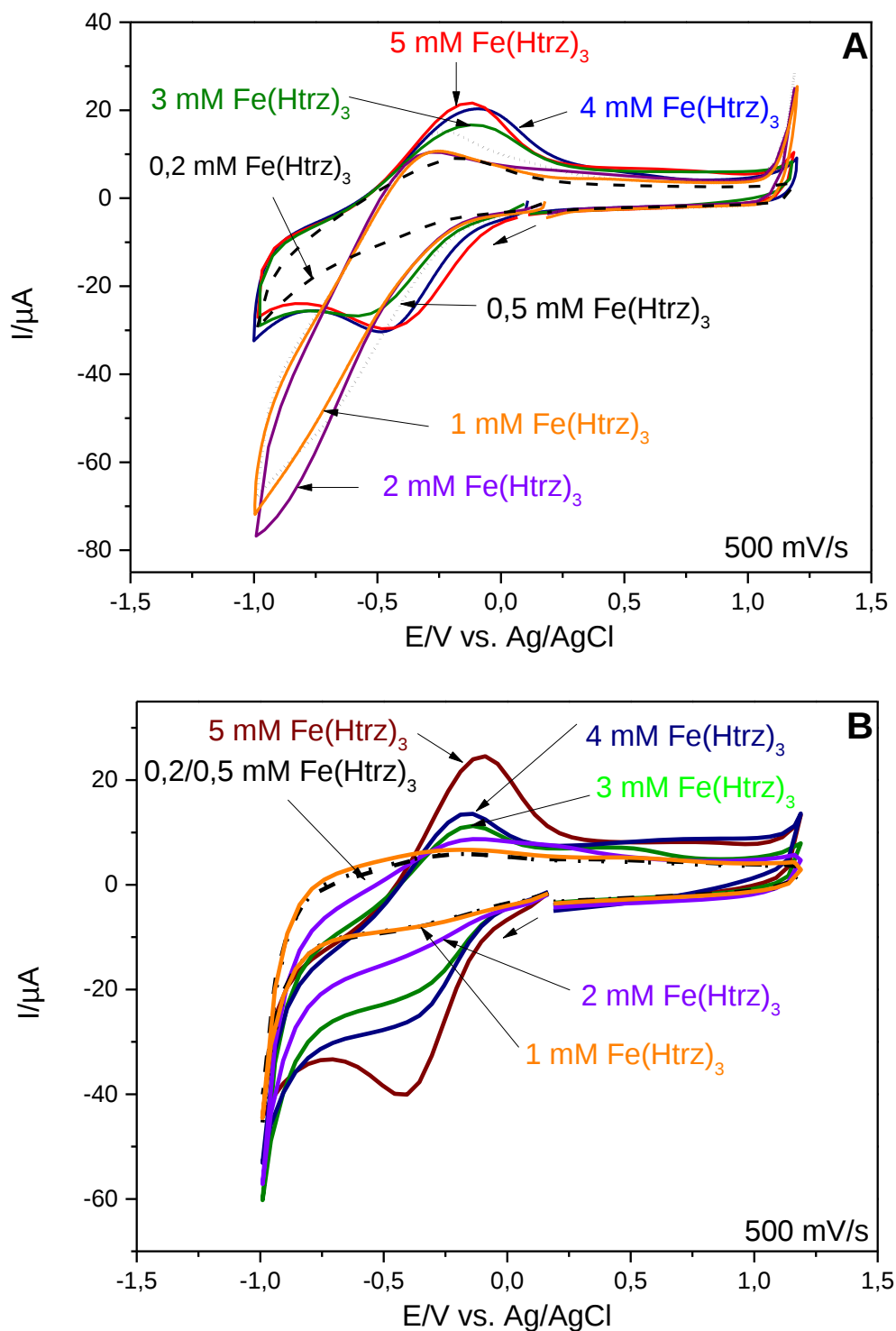


Figure 2 : Voltammogrammes cycliques des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@ \text{SiO}_2$ élaborés à partir de différentes concentrations de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ (0,2 à 5 mM), enregistrés dans une solution aqueuse 0,1 M NaNO_3 , avant (A) et après (B) élimination du CTAB. Vitesse de balayage : 500 mV/s.

La valeur de potentiel à laquelle apparaissent les courbes I-E des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ laisse entrevoir que le complexe additionné au sol de départ a évolué sous une autre forme durant le processus de fabrication du nanocomposite. Il est possible que le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ soit oxydé au sein des films de silice. Une possible raison pourrait être l'augmentation du pH, lié à la méthode de préparation des films de silice. En effet, lors de l'élaboration de film de silice par la méthode EASA, l'application d'un potentiel négatif (-1,3 V) à l'électrode d'ITO va induire l'électrogénération de groupements OH^- par réduction de l'eau. C'est la présence de ces groupements qui va provoquer l'augmentation du pH local à l'interface électrode-solution (environ 9) au voisinage de l'électrode. Kamebuchi *et al*⁹⁶ avaient encapsulé, à différents pH, le complexe $[\text{Fe}(1,8\text{-diaminosarcophagine})]^{2+}$ dans des membranes de nafion. Ils ont observé que la coloration des films de nafion était différente selon le pH de la solution dans laquelle la réaction s'était déroulée. Aussi, Faulmann *et al*⁹⁷ avaient observé, après encapsulation du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ dans du xérogel à pH 5, que celui-ci était jaunâtre par endroit et l'attribuaient à une oxydation partielle du complexe. Le pH de l'environnement dans lequel se trouve les complexes à transition de spin a donc une influence sur son état d'oxydation.

Afin de mettre en évidence l'influence du pH sur la réponse électrochimique du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$, nous avons réalisé des mesures de voltamétrie cyclique à pH 3,5 et 9 sur le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ en solution aqueuse (5 mM). Le pH de la solution contenant le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ a été ajusté à l'aide d'une solution 0,1 M HCl / H_2O . La figure 3 présente les voltammogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s. A pH 3,5 la solution de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ est transparente et présente une vague de réduction électrochimique irréversible à $E_p = -0,25$ V (Fig. 3A). La même solution, à pH = 9, devient jaune (couleur indicative d'une solution de Fe(III)) avec cette fois-ci une réponse électrochimique réversible à -0,45 V (Fig. 3B), proche du potentiel observé pour les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ (-0,35 V). Ces résultats sont donc une première preuve de l'immobilisation du complexe dans la silice sous sa forme oxydée.

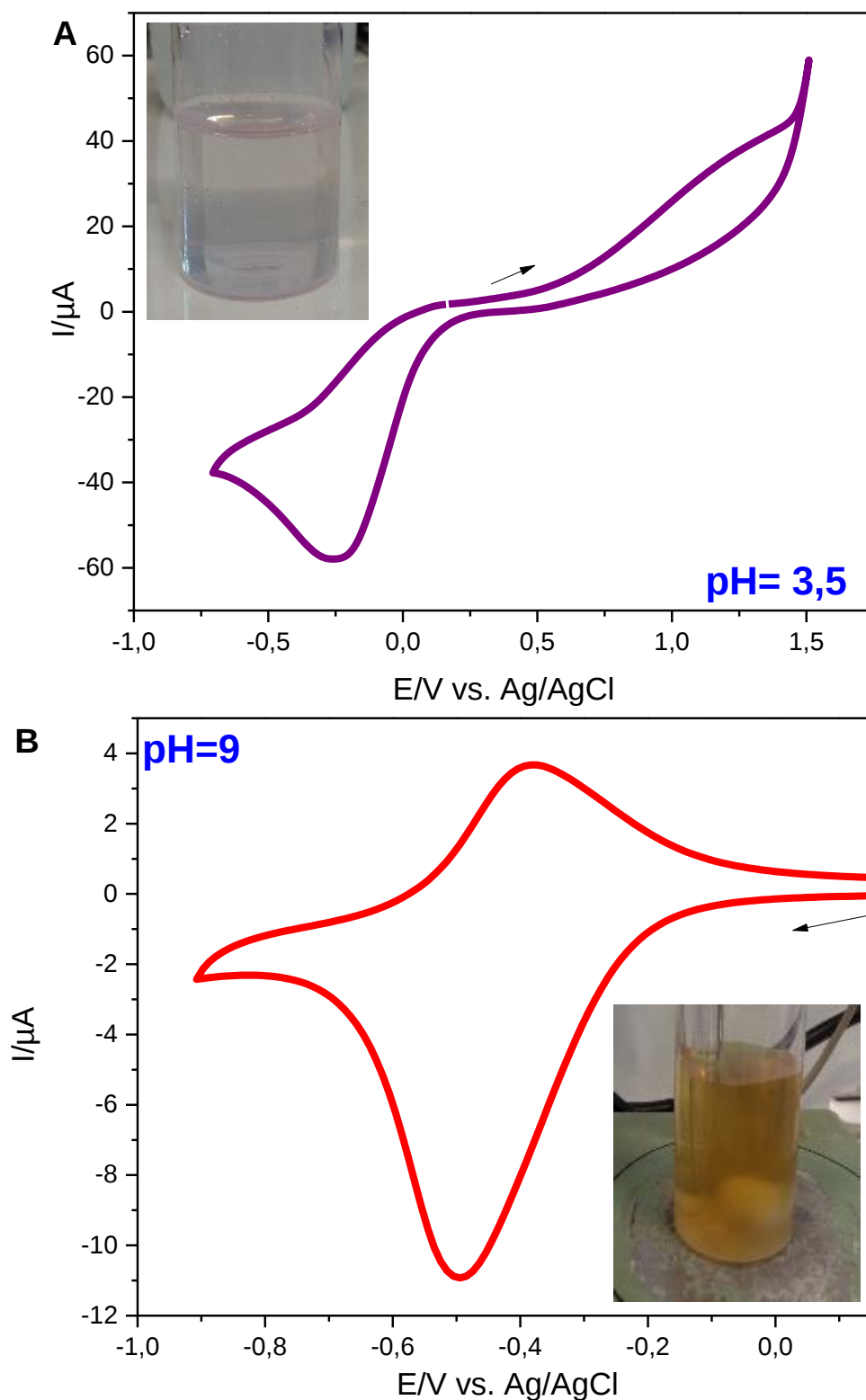


Figure 3 : Voltammogrammes cycliques d'une solution aqueuse 0,1 M NaNO_3 contenant 5 mM de complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ enregistrés à 100 mV/s sur une électrode ITO, A) à $\text{pH} = 3,5$; B) à $\text{pH} = 9$.

Considérons en particulier les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés à partir d'un sol contenant 5 mM de complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$. La figure 4A présente les voltammogrammes cycliques enregistrés à différentes vitesses de balayage dans une solution aqueuse 0,1 M NaNO_3 . La différence entre potentiel de pic anodique et potentiel de pic cathodique (ΔE_p) est égal à 0,21 V pour des vitesses de balayage inférieures ou égales à 400 mV.s^{-1} . De plus, les courants de pics anodiques et cathodiques sont tous deux proportionnels à la vitesse de balayage, comportement caractéristique d'une couche mince. En d'autre terme, les espèces électroactives encapsulées dans les films de silice sont transformées lors du balayage sans qu'il n'y ait de restriction de diffusion.

Cela n'était pas le cas pour les espèces électroactives encapsulées dans les films minces de silice^{98,99}, dans lesquelles le transfert de charge est contrôlé par la diffusion, où l'on a observé une diminution considérable du courant. Pour exemple, on a relevé une baisse d'environ 70% des courants de pics, après 2h dans une solution contenant l'électrolyte, du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé par interactions électrostatiques⁹⁹ dans les films de silice mésoporeuse.

Nous avons procédé à une évaluation quantitative de la quantité d'espèces électroactives présente dans le film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{SiO}_2$. À partir de l'intégration des courants de pics des voltammogrammes de la figure 4, on obtient une valeur de charge $Q = 27 \mu\text{C}$. Le nombre de mole (n) étant lié à Q par la relation $n = Q / ZF$, où $Z=1$ (nombre d'électrons transférés), on déduit aisément le nombre de mole d'espèces électroactives dans la silice égale à $2,8.10^{-10}$ mol.

À partir du nombre de mole obtenu, on peut calculer la concentration surfacique $\Gamma = n / A$. La surface des films de silice analysée est de $0,196 \text{ cm}^2$. On trouve donc $\Gamma = 1,4.10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$. Les mesures de microscopie électronique à transmission ont révélé que les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ ont une épaisseur (**h**) de 110 nm. En considérant que ces films ont la même densité (**d**) que celle du MCM-41¹⁰⁰, la valeur des espèces électroactives immobilisées dans les films de silice ($n / A \cdot h \cdot d$) est estimée à $1,6.10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$. Cette valeur est raisonnable pour un tel système où le mécanisme de transfert d'électron des espèces confinées dans les mésopores de la silice s'explique par un saut d'électrons entre les centres électroactifs adjacents. En considérant la densité de pores des films de silice préparés par la méthode EASA⁷⁷ qui est de 75 000 pores / μm^{-2} , la concentration de surface déterminée plus haut qui est de $1,4.10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$, on estime approximativement à 110-120 unités de complexe par pore. Le diamètre du polymère de Fe(II)-Triazole est estimé à 10Å. Un résultat compatible pour des polymères de coordination, à base de $\text{Fe}(\text{Htrz})_3$, dont l'unité monomérique a une longueur du même ordre de grandeur que le diamètre des pores des films de silice. Pour rappel, le transfert d'électrons direct n'est pas

possible en raison du caractère isolant de la silice mais la forte densité des complexes $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]$ (5 fois plus que celle du Ferrocène attaché par des liaisons covalentes aux parois de la silice⁸¹), favorise le saut d'électrons entre les sites électroactifs adjacents.

La figure 4B montre les voltampérogrammes cycliques, enregistrés sur 20 scans successifs à 1 V.s^{-1} , des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés en présence de 5 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)$. Ces courbes sont stables pour un système où les espèces redox sont immobilisées par des interactions électrostatiques. On s'attendrait plutôt à une diminution significative de l'intensité^{98,101} au cours du temps, du fait de la faiblesse des interactions électrostatiques. La stabilité des signaux redox pourrait s'expliquer par la quantité élevée de complexe présente dans le nanocomposite mais aussi par l'orientation des films de silice, qui, ne sont peut-être plus orientés perpendiculairement à l'électrode mais vermiculaires. Dans la suite de ces travaux, nous discuterons de l'orientation verticale des films élaborés. Le fait que le comportement de couche mince soit maintenu à haute vitesse de balayage ($> 1 \text{ V.s}^{-1}$) ainsi que la bonne stabilité des courbes I-E enregistrées sur plusieurs balayages successifs révèlent que le complexe immobilisé dans le nanocomposite $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ est stable et reste électroactif.

Cette approche d'immobilisation en une seule étape est avantageuse en raison de sa simplicité et des quantités élevées de complexe que l'on peut encapsuler, comparée à d'autres méthodes d'élaborations de films hybrides organiques-inorganiques plus sophistiqués^{102,103,104} permettant l'immobilisation de composés par liaisons covalentes

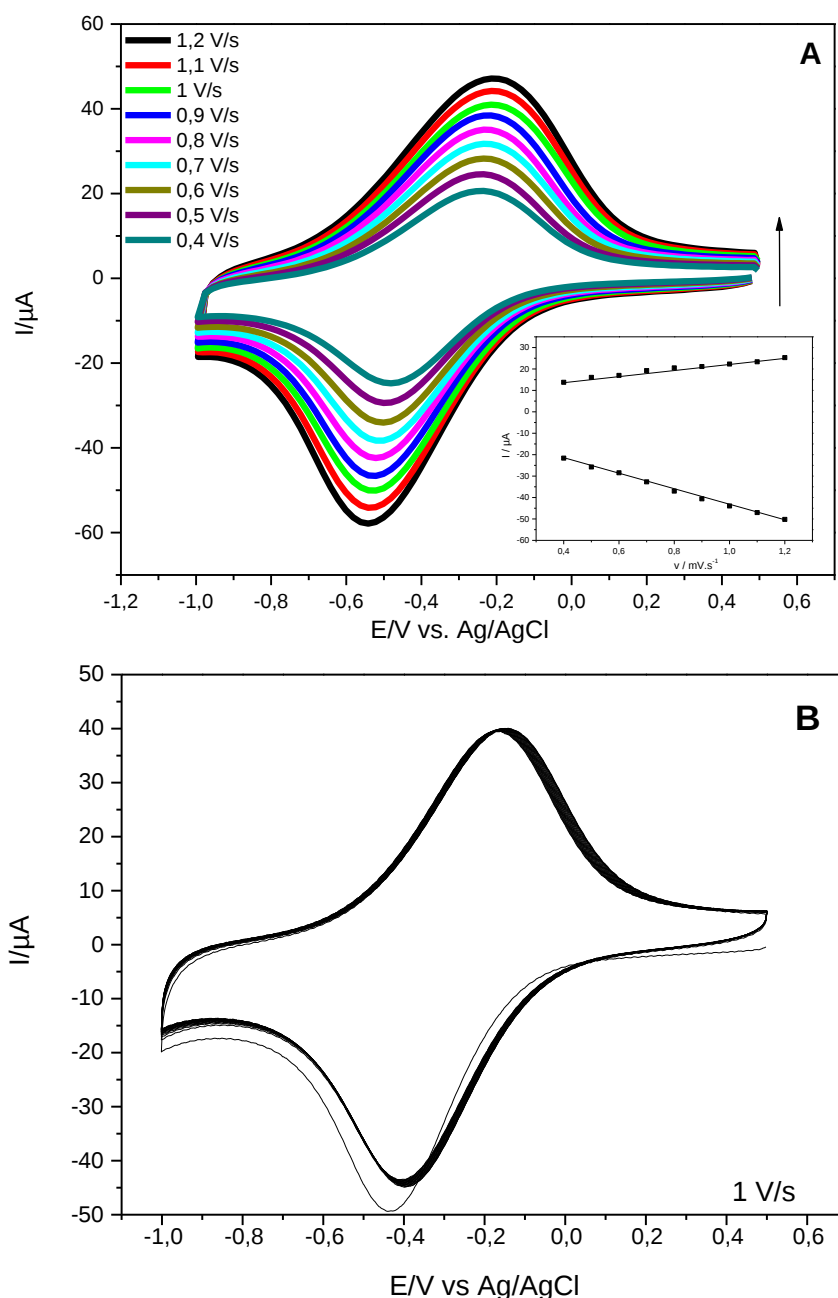


Figure 4 : Voltammogrammes cycliques enregistrés sur des films de silice déposés sur ITO à partir d’une solution hydroalcoolique contenant le TEOS+ CTAB+ 5 mM de $\text{Fe}(\text{Htrz})_3$, (A) Balayages effectués à différentes vitesses de balayage (0,4 à 1,2 V.s^{-1}) dans une solution aqueuse de 0,1 M NaNO_3 ; (B) 20 balayages successifs à 1 V.s^{-1} en utilisant la même électrode et dans les mêmes conditions.

Les mesures effectuées à des vitesses de balayages supérieures à 5 V.s^{-1} montrent que les courbes I-E conservent toujours leur réversibilité (Fig. 5A). A l’opposé, lorsque les mesures sont réalisées à des vitesses de balayages plus lentes à 0,1 V.s^{-1} , on observe une diminution

progressive des courants de pic cathodique ainsi que la disparition progressive du courant de pic anodique lors du balayage de retour (Fig. 5B). Cela peut s'expliquer par les vitesses de transfert d'électrons, trop lente, permettant au complexe encapsulé dans la silice d'évoluer.

Cette approche d'immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans les films de silice, tend à oxyder celui-ci lors de la formation du nanocomposite. On rappelle qu'à travers cette approche, notre objectif était d'immobiliser le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ au sein des mésopores des films de silice. Nous avons donc effectué des mesures de perméabilité sur les nanocomposites $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ à l'aide de sondes redox.

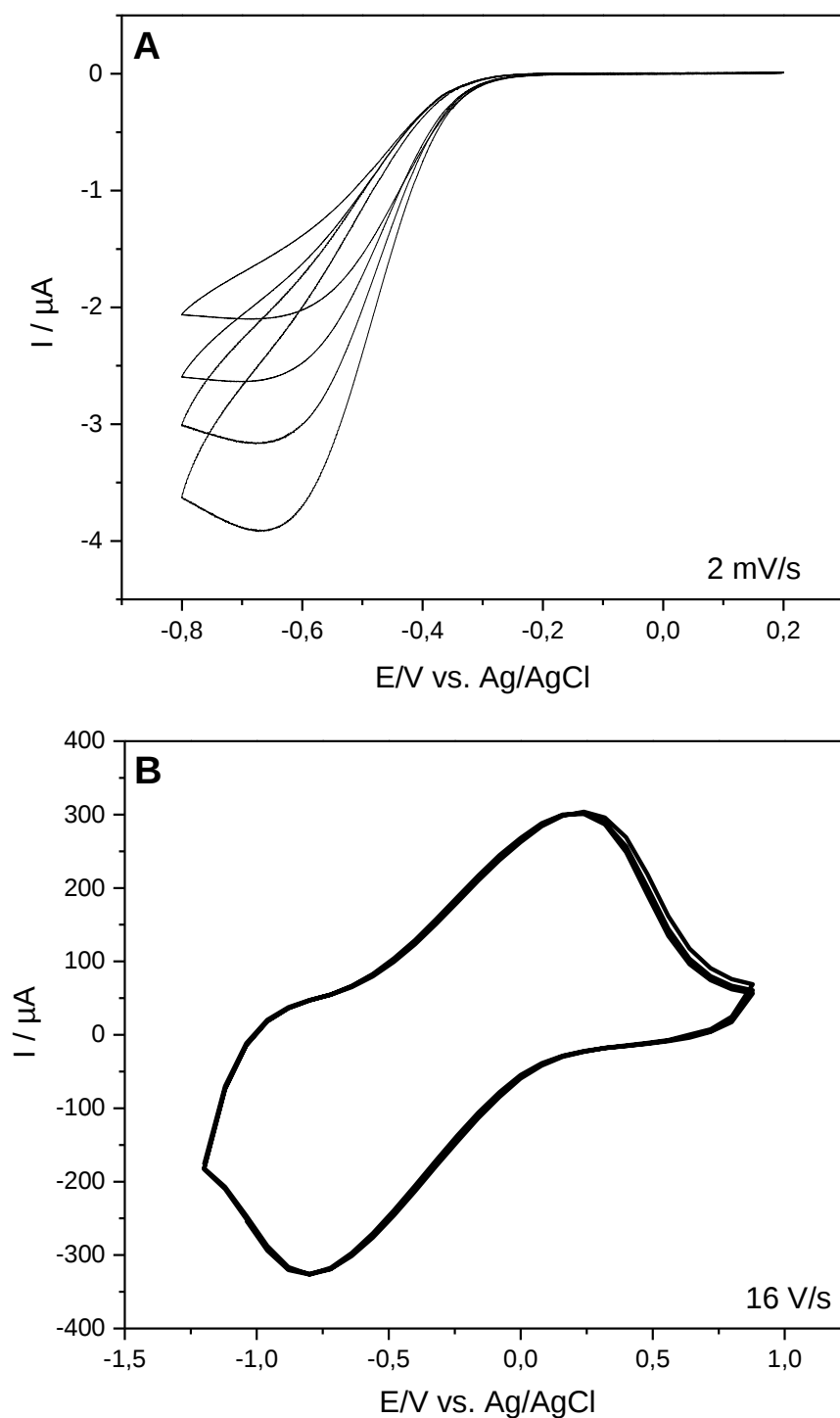


Figure 5 : Voltammogrammes cycliques des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@SiO_2$ enregistrés dans une solution aqueuse 0,1 M NaNO_3 à 2 mV/s (A) et 16 V/s (B)

III.2 Caractérisation électrochimique des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ à l'aide de sondes redox

La mesure de la perméabilité des films de silice peut apporter d'importantes informations qualitatives sur l'état d'homogénéité et l'éventuelle présence de défauts du film en comparant la réponse électrochimique de la sonde redox notamment avant et après extraction du CTAB. D'une manière générale, les films mésoporeux de silice, élaborés à la surface d'électrode en présence d'un template^{105,106} et ayant des mésopores orientés perpendiculairement à l'électrode⁷⁹, ont une signature électrochimique qui dépend de la charge de la sonde redox utilisée en solution. Pour cette mesure nous avons utilisé une sonde redox neutre, le ferrocènediméthanol $[\text{Fc}(\text{MeOH})_2]$.

Considérons dans un premier temps la réponse électrochimique du $[\text{Fc}(\text{MeOH})_2]$ enregistrée, en solution aqueuse 0,1 M NaNO_3 , sur des films de silice non modifiés et préparés en présence de 100 mM de TEOS (Fig. 6). Avant élimination du surfactant, la courbe I-E correspondante au système $\text{Fc}(\text{MeOH})_2^+ / \text{Fc}(\text{MeOH})_2$ qui est soluble dans la phase cristal liquide du CTAB, apparaît autour de +0,47 V vs Ag / AgCl (courbe bleue Fig. 6). Une fois le CTAB éliminé des pores des films de silice, on retrouve la réponse électrochimique de la sonde redox à +0,26V vs Ag / AgCl (courbe rouge Fig. 6), au voisinage de celle enregistrée sur l'électrode d'ITO non modifiée (+0,22 V) (courbe noire Fig. 6).

On constate qu'il y a un décalage aussi bien au niveau de la valeur de potentiel de pic du système $\text{Fc}(\text{MeOH})_2^+ / \text{Fc}(\text{MeOH})_2$ avant et après extraction du CTAB. Le décalage de potentiel s'explique d'une part, par la présence du CTAB rendant difficile la diffusion du $[\text{Fc}(\text{MeOH})_2]$ vers l'électrode et d'autre part, par une solubilité partielle du $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ dans la phase cristal liquide du surfactant. En conséquence son oxydation est observée à une valeur de E_p plus positive. Après extraction du CTAB, la sonde peut diffuser librement au travers du film pour atteindre l'électrode, donc le signal de la sonde apparaît à la même valeur de potentiel que sur électrode nue. Le plus faible courant mesuré, avant l'extraction du CTAB, est lié au fait que moins d'espèces $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ parviennent à l'électrode.

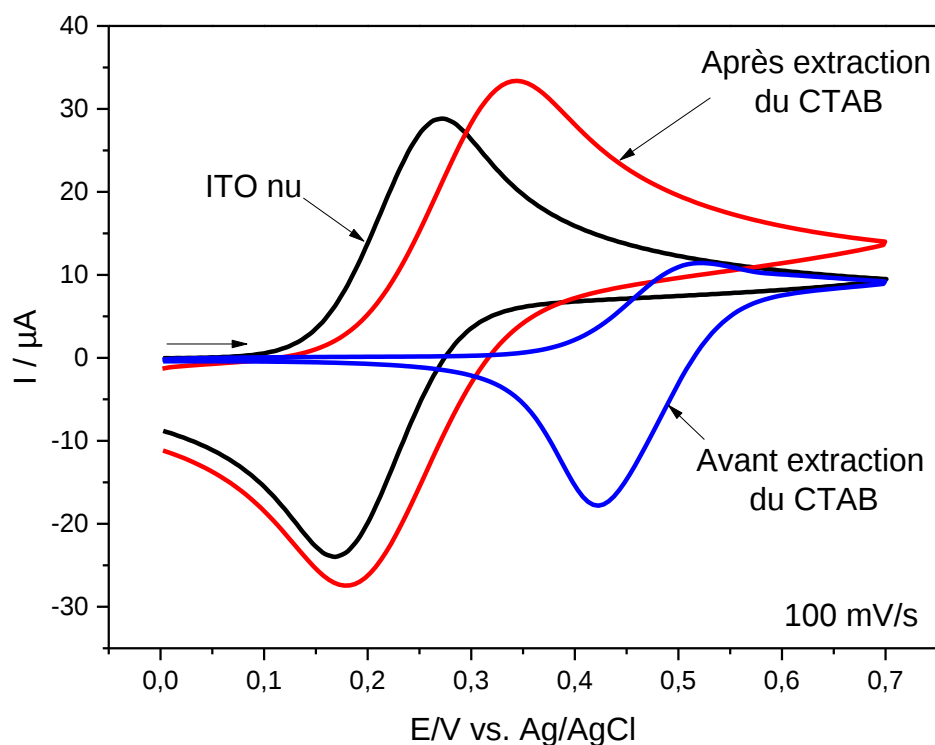


Figure 6 : Courbes I-E d'une solution aqueuse contenant 1mM $[\text{Fc}(\text{MeOH})_2] + 0,1 \text{ M NaNO}_3$, enregistrées à 100 mV/s, sur électrode ITO non modifiée (noir), sur les films de silice (100 mM TEOS) non modifiés en présence de CTAB (bleu), après extraction de CTAB (rouge).

La démarche précédente a ensuite été appliquée aux films de silice préparés en présence de différentes concentrations du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$. Avant extraction du CTAB (Fig. 7A), la réponse électrochimique de la sonde redox est quasiment inexistante en présence des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$. Un signal redox mal défini est observé pour les films de silice préparés en présence de concentrations de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ inférieures à 2 mM. Cette situation suggère deux hypothèses. La première est que le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ additionné, au sol lors de la formation du nanocomposite, est bien immobilisé au sein des mésopores, ce qui empêche la sonde redox d'atteindre la surface de l'électrode. L'addition du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ à l'élaboration des films de silice entrave davantage la diffusion du $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ au sein du film de silice en présence de CTAB. Cela est d'autant plus accentuée que la concentration de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans le sol de départ est importante. L'autre hypothèse est que l'addition d'une certaine concentration de complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ au sol de départ lors de la préparation du nanocomposite conduit à l'obtention de films de silice non-orientés.

Après traitement des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ dans une solution 0,1 M HCl / EtOH, afin d'extraire le CTAB (Fig. 7B), on observe que la réponse électrochimique du système

$\text{Fc}(\text{MeOH})_2^+ / \text{Fc}(\text{MeOH})_2$ varie progressivement avec la quantité de complexe immobilisé au sein du film. Pour les films de silice préparés avec une concentration inférieure ou égale à 3 mM, l'élimination du CTAB semble effective compte tenu des courbes redox, bien définies, du $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ qu'on observe à +0,25 V. En outre, les intensités de pic des voltammogrammes cycliques décroissent progressivement des nanocomposites les moins chargés vers les plus chargés en $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ indiquant ainsi une limitation du transport de matière par diffusion de la sonde électrochimique à travers les mésopores du nanocomposite. Une telle limitation du transport de masse est liée à la présence d'une fraction résiduelle de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ n'ayant pas été éliminée du film lors de l'extraction du CTAB. Ils occupent de fait les mésopores du film et entravent quelque peu la diffusion du $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$. Le même constat avait été relevé dans les films de silice dans lesquels on avait immobilisé de façon covalente des quantités croissantes de groupements organo-fonctionnels⁵⁶.

Une preuve supplémentaire de la réponse électrochimique du $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ restreinte au sein du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ est apportée par la différence entre le potentiel de pic anodique et le potentiel de pic cathodique qui est de 200 mV, supérieure à celle des films de silice non modifiés (160 mV).

D'autre part, on remarque que les films de silice préparés avec une concentration de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ supérieure à 3 mM dans le sol de départ sont totalement imperméables au $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$. Cela suggère qu'il n'est pas possible d'éliminer le complexe des films de silice préparés avec une concentration élevée de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$, par un traitement classique 0,1 M HCl / EtOH, suffisant pour extraire le surfactant. Cette observation confirme la stabilité du complexe incorporé dans la silice. Cette stabilité du complexe immobilisé dans la silice pourrait également être liée au fait que les films de silice ne sont plus ordonnés. Cela sera discuté lors de la caractérisation par microscopie électronique à transmission.

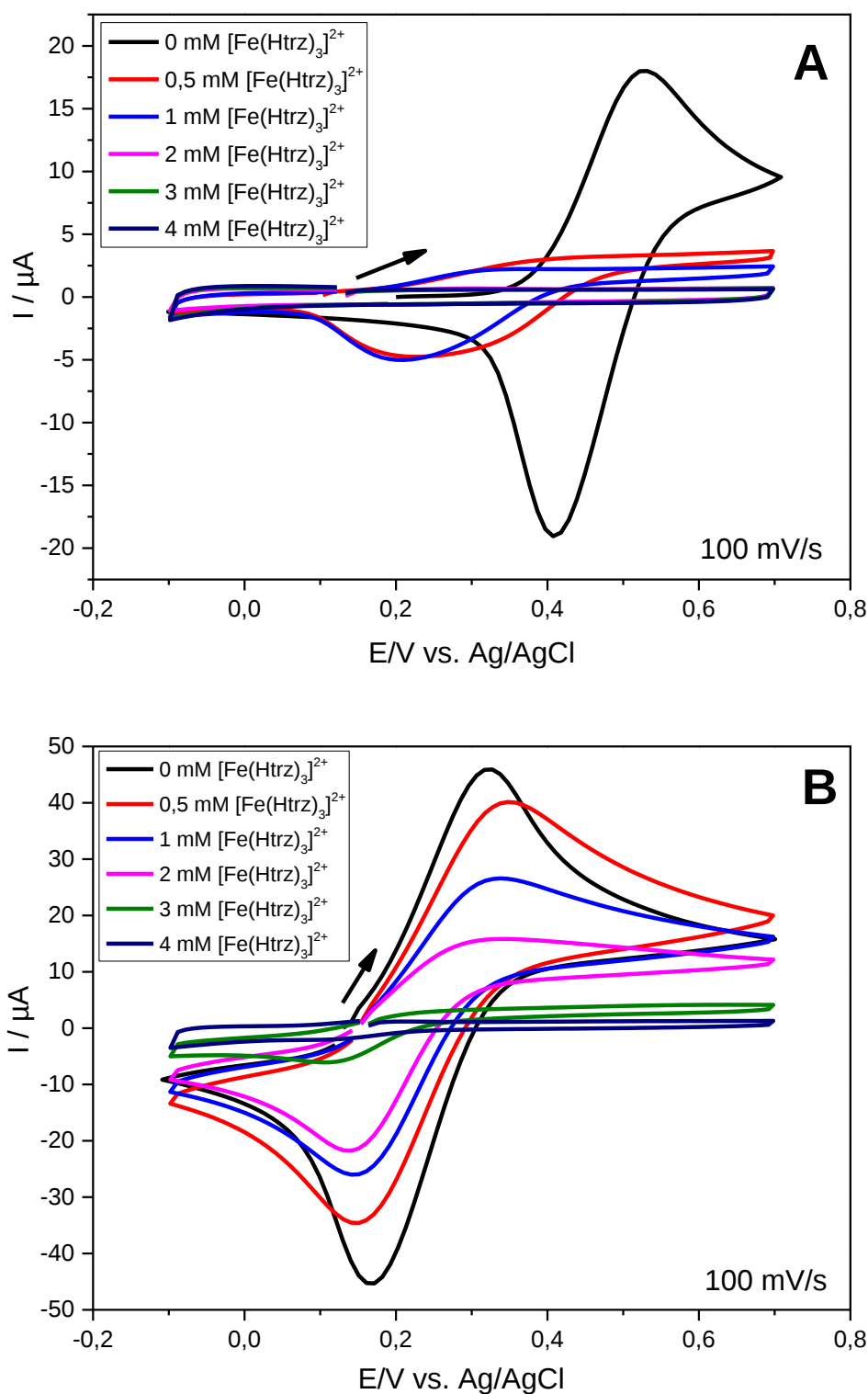


Figure 7: Voltammogrammes cycliques de 1 mM $[\text{Fc}(\text{MeOH})_2]$, enregistrés à 100 mV/s dans une solution aqueuse 0,1 M NaNO_3 , sur des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés avec différentes concentrations de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ (0 à 4 mM), (A) avant (B) après traitement dans 0,1 M HCl/EtOH .

Le principal moyen d'éliminer le complexe immobilisé dans les nanocomposites hautement concentrés en $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ (concentration dans le sol de départ $> 3 \text{ mM}$) et de retrouver sa perméabilité, a été de calciner les nanocomposites à 450°C pendant 45 min (Annexe 1). Le traitement des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ concentrés, avec une solution $1\text{M HCl} / \text{EtOH}$, permet également de retrouver la perméabilité du film sans toutefois éliminer totalement le complexe (Fig. 8 A, B). Cette stabilité remarquable du complexe au sein du film, laisse entrevoir la possibilité d'utiliser cette approche pour une encapsulation durable de tels complexes à transition de spin.

La présence de complexe dans les nanocomposites (notamment dans les nanocomposites fortement concentrés) après traitement dans $0,1 \text{ M HCl} / \text{EtOH}$ laisse penser que ce dernier prend part à la croissance du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ en jouant le rôle d'agent directeur. Nous avons caractérisé ces films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ par différentes techniques spectroscopiques en vue d'élucider cette possibilité et mettre en évidence la composition du complexe présent des mésopores. En outre, des mesures de microscopie électronique à transmission (MET) et de diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) ont été effectuées sur le film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ pour connaître le rapport entre la quantité de complexe additionnée au sol de départ et la morphologie du nanocomposite formé.

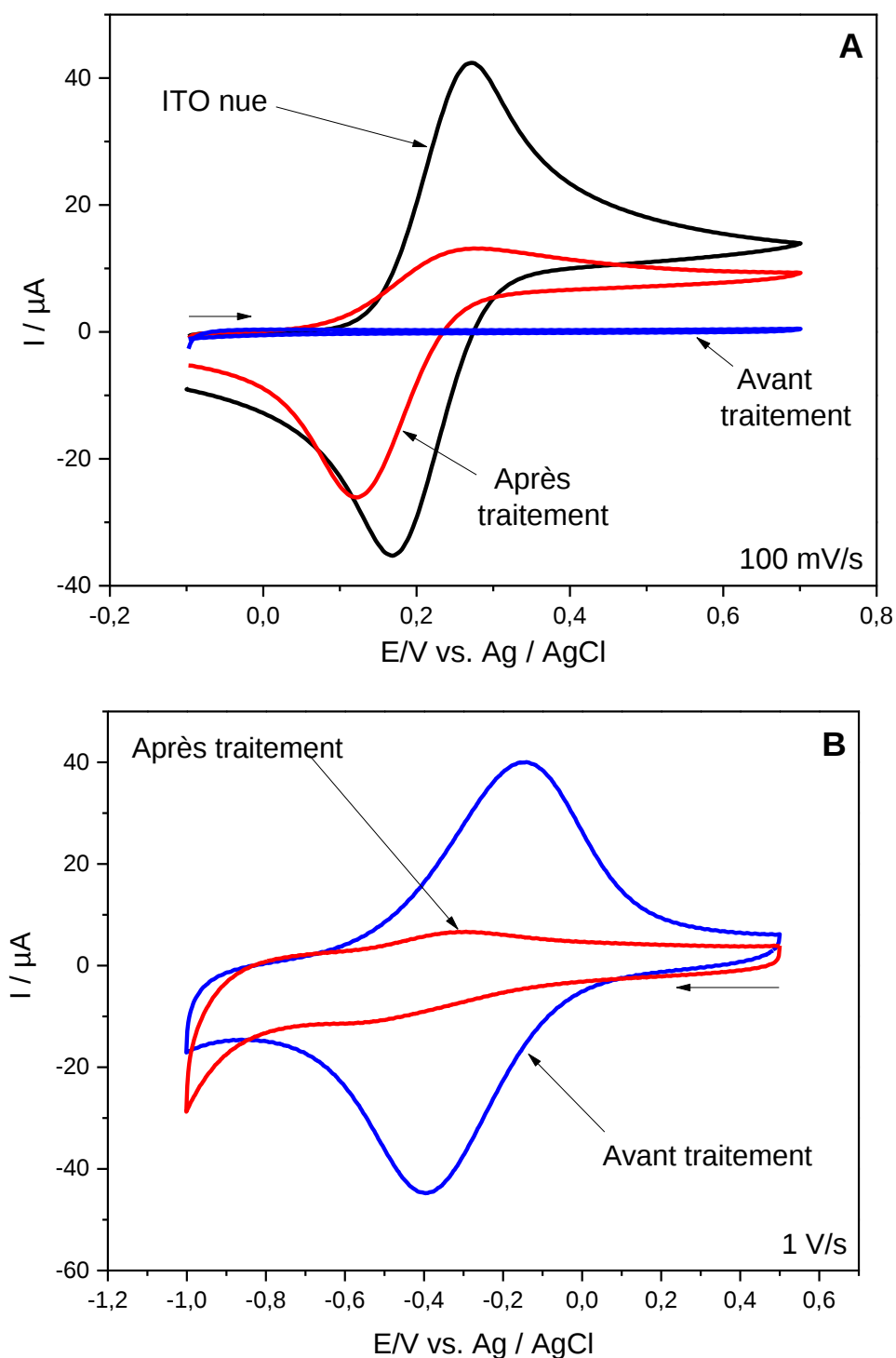


Figure 8 : (A) Voltammogrammes cycliques de 1 mM de $[\text{Fc}(\text{MeOH})_2]$ enregistrés, dans une solution aqueuse 0,1 M NaNO_3 à 100 mV/s, sur électrode d'ITO nu (noir) sur des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés en présence de 5 mM $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ avant (bleu) et après (rouge) traitement dans 1 M HCl / EtOH . (B) Réponses électrochimiques, enregistrées à 1 V/s dans une solution aqueuse 0,1 M NaNO_3 , des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés en présence de 5 mM $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ avant (bleu) et après (rouge) traitement dans 1 M HCl / EtOH .

III.3 Caractérisations de la morphologie des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$

III.3.1 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Il a été déjà démontré que les films de silice préparés par la méthode EASA^{77,80} présentent une structure bien ordonnée avec un arrangement hexagonal et des mésopores orientés verticalement par rapport à la surface de l'électrode. La figure 9 correspond aux clichés de microscopie électronique à transmission (MET) obtenus sur ces films. L'examen de ces figures révèle la présence de zone avec un arrangement hexagonal des pores repartis uniformément sur toute la surface de l'électrode (Fig. 9A). La transformé de Fourier des films montre 6 tâches de diffraction symétriques, typique d'une structure cristalline hexagonale. La coupe transversale (Fig. 9B) montre d'une part que les nano-canaux sont orientés perpendiculairement à l'électrode et d'autre part que le film de silice a une épaisseur uniforme.

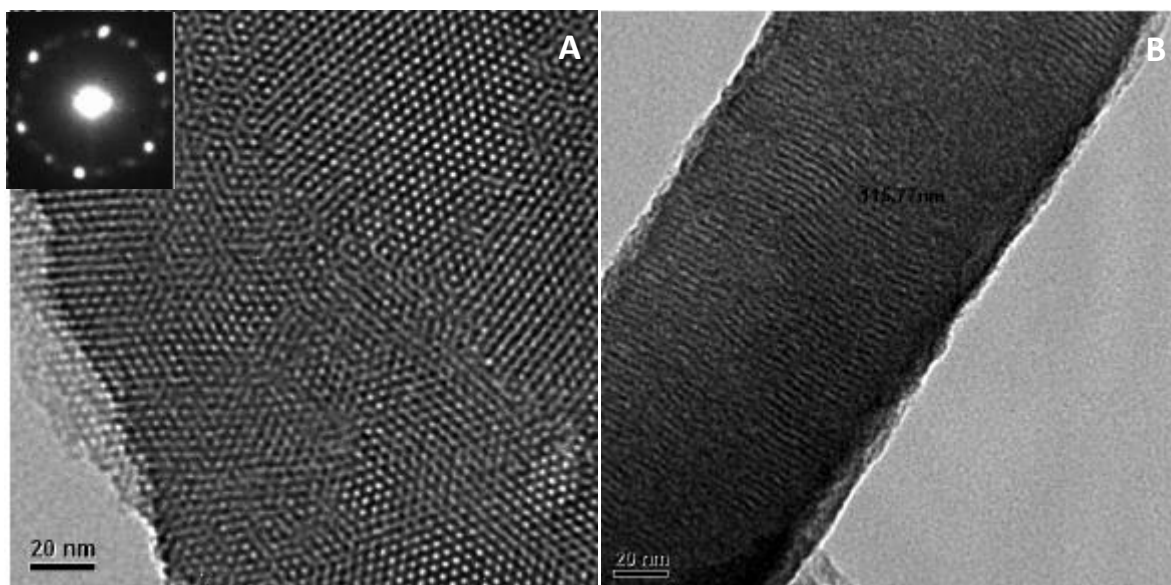


Figure 9 : Microscopie Electronique à Transmission (MET) des films de silice non modifiée ; (A) : vue de dessus ; (B) : coupe transversale⁷⁷

Dans les mêmes conditions d'analyses, nous avons enregistré les clichés des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés en présence de 1 mM, 3 mM et 5 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans le sol de départ. Les films préparés en présence de 1 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ conservent l'orientation verticale des nano-canaux, par rapport à l'électrode, qui sont repartis uniformément sur toute l'étendue de l'électrode (Fig. 10A). Cela suggère que l'addition de faible quantité de complexe dans l'élaboration du nanocomposite n'affecte ni sa mésostructure, ni son orientation. À l'opposé, nous avons remarqué que les films élaborés avec 5 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ (Fig. 10C) ne sont plus orientés verticalement mais sont plutôt vermiculaires. Toutefois, ils sont déposés uniformément sur toute l'électrode tout en gardant une épaisseur constante. De ce constat, on déduit que, sur augmentation de la concentration de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans le sol de départ, la mésostructure du nanocomposite obtenu est affectée. Les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés en présence de 3 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ semble être la limite à laquelle la mésostructure et l'orientation des films de silice sont maintenues. En effet, à cette concentration de complexe dans le sol de départ, on a observé, par endroit, que les nanocomposites formés n'étaient pas ordonnés (Fig. 10B).

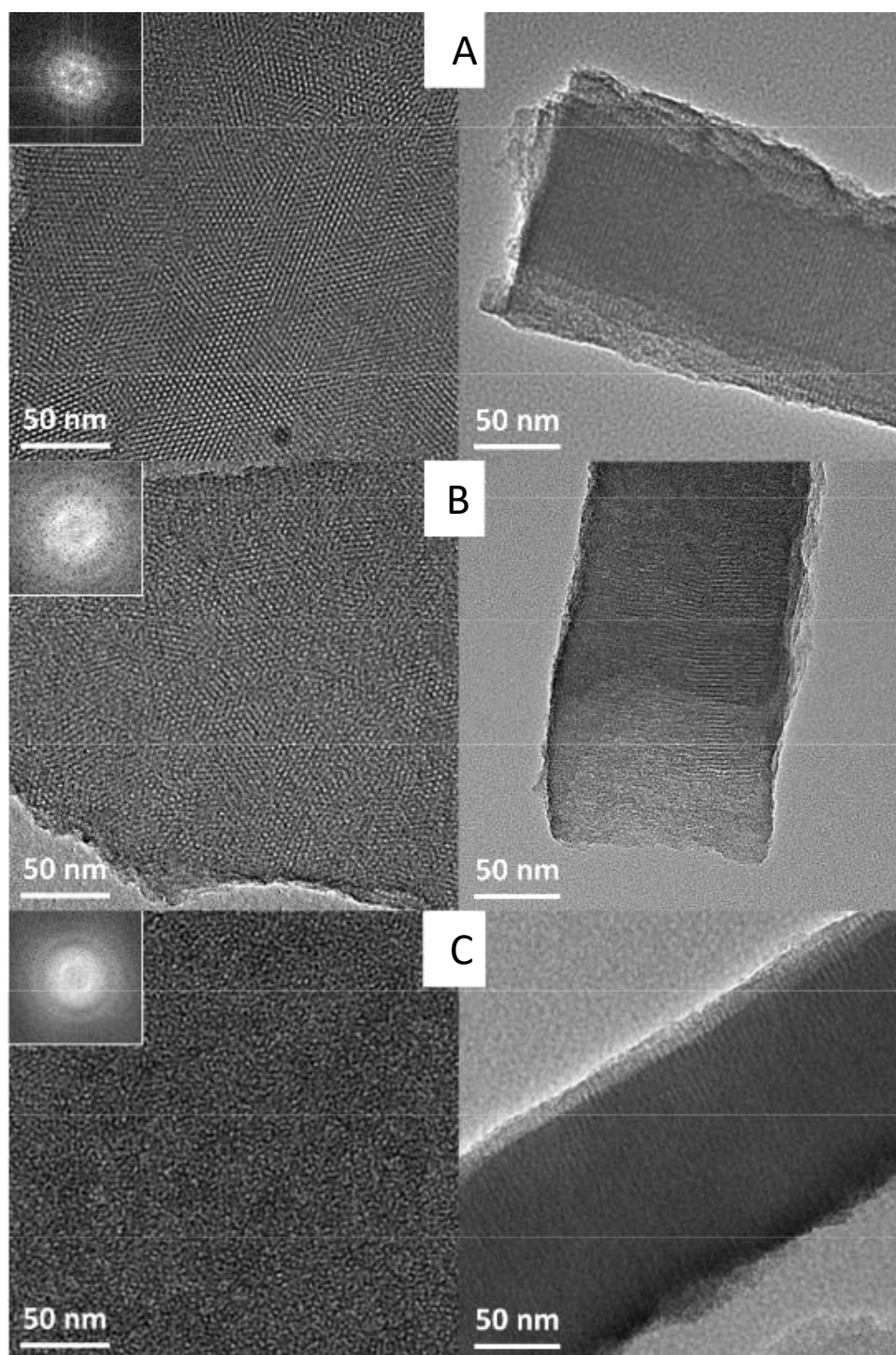


Figure 10: Microscopie Electronique à Transmission (MET) des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@ \text{SiO}_2$ préparés en présence de 1 mM (A), 3 mM (B), 5 mM (C) de complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$. Vue de dessus (à gauche) ; Coupe transversale (droite).

III.3.2 Diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS)

En vue de s'assurer que les nano-canaux des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés en présence de 3 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ conservent leur orientation verticale, nous avons réalisé des mesures GISAXS. Le principe de cette mesure consiste à faire venir un faisceau de rayons X monochromatique sur la surface du film à des angles rasants. Le profil de diffusion 2D (Fig.11A) présente deux taches, à gauche et à droite du faisceau de rayons X à incidence rasante, ce qui indique que les nanocanaux sont orientés perpendiculairement à l'électrode. Ces taches sont localisées, suivant l'axe y, à une valeur q_y égale à $1,7 \text{ nm}^{-1}$ (Fig.11B). À partir de cette valeur, on peut calculer la distance interréticulaire (d), avec $d = 2\pi / q_y$. On trouve une valeur de $d = 3,7 \text{ nm}$, contre $3,9 \text{ nm}$ estimée des images du MET. Cette valeur correspond à la distance, d'un centre à un autre, de deux mésopores adjacents. Dans les mêmes conditions d'analyse, ces taches sont également observées sur les films de silice non modifiés ($d = 3,7 \text{ nm}$) tandis qu'elles n'apparaissent pas sur les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés avec 5 mM de complexe (Annexe 2). Cela confirme bien que les nanocomposites élaborés avec 3 mM de complexe conservent encore leur mésostructure.

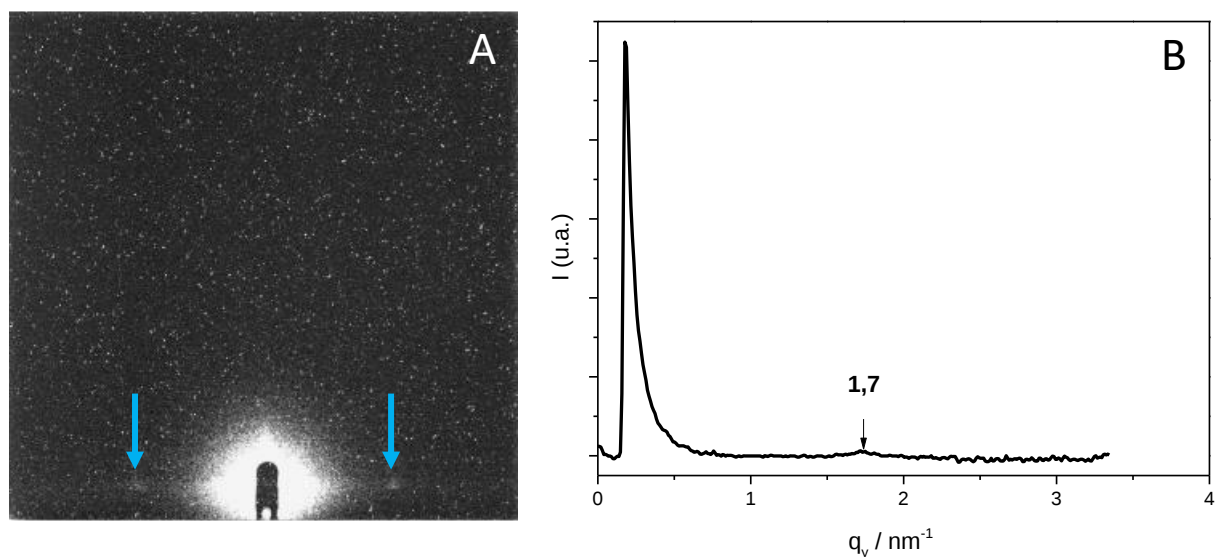


Figure 11 : Profil de diffusion 2D GISAXS (A), profil de l'intensité en fonction de l'axe q_y (B) des films préparés en présence de 3 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$.

III.4 Caractérisations par spectroscopie Infrarouge des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$

Les mesures infrarouge (IR) ont été réalisées sur les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés avec différentes concentrations de complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ en vue de mettre en évidence les bandes caractéristiques du complexe immobilisé dans la silice. Les spectres IR des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés avec 0,5 et 5 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ (avant et après extraction du CTAB) sont présentés sur la Figure 12.

Avant extraction du CTAB, la bande d'élongation des CH_2 du CTAB située à 2950 cm^{-1} diminue considérablement des nanocomposites préparés avec 0,5 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ à ceux préparés avec 5 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$. Cette diminution est telle que la quantité de CTAB présente dans les nanocomposites hautement concentrés en $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ est quasi-négligeable. En plus, celle-ci reste inchangée même après la procédure d'extraction acide du surfactant. À l'opposé, le signal du surfactant, mieux perceptible dans les films de silice préparés avec 0,5 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$, a totalement disparu après traitement dans 0,1 M HCl / EtOH. Le spectre IR des nanocomposites présente également des bandes de vibration d'élongation attribuées aux groupements $-\text{N}-\text{H}$ (2857 cm^{-1}), $-\text{C}=\text{N}$ (1644 cm^{-1}) et $-\text{N}=\text{N}$ (1544 cm^{-1}), $=\text{C}-\text{H}$ (2944 cm^{-1})^{107,108} indiquant la présence du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$.

Lorsque le CTAB est présent dans les films de silice non modifiés, aucun signal n'est perçu dans la région du spectre comprise entre 3300 et 3500 cm^{-1} (région correspondante aux groupements OH provenant soit des silanols ou de l'eau). Par contre, ce signal est clairement visible dans les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$. Une telle situation peut être liée au caractère hydrophile du complexe. Cette situation révèle la participation du polymère $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$, comme co-template ou template, à la formation du nanocomposite.

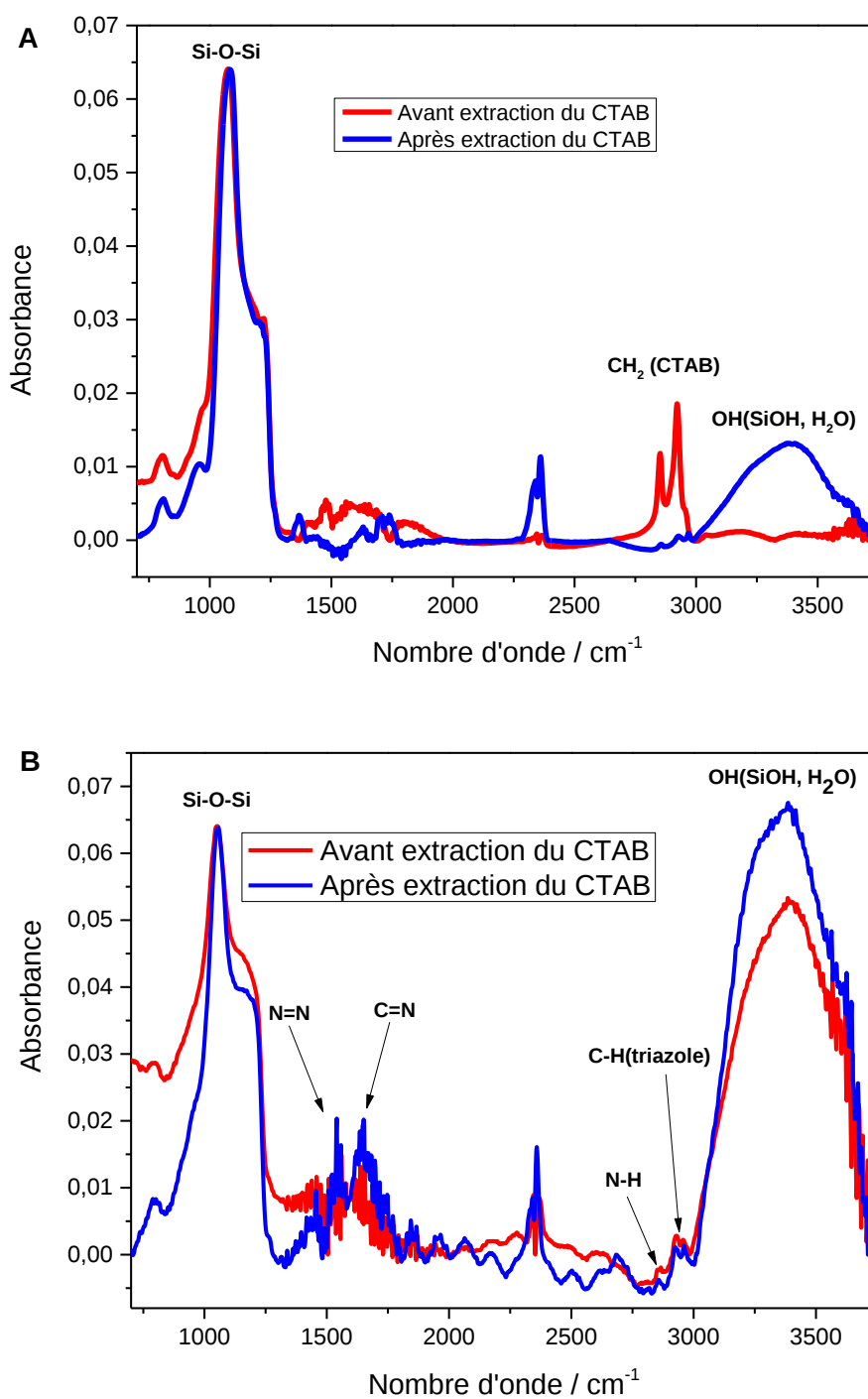


Figure 12 : Spectres Infrarouge enregistrés avant (rouge) et après (bleu) extraction du CTAB avec des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés en présence de 0,5 mM (A) et 5 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ (B)

III.5 Analyse de la composition des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ par XPS

Les mesures XPS effectuées sur les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ ont pour objectif principal d'évaluer la composition et l'environnement chimique des éléments susceptibles de constituer le nanocomposite. Le spectre XPS global (Annexe 3) indique la présence de signaux correspondants aux éléments C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} , Si_{2p} et Fe_{2p} . On observe que les intensités de ces signaux varient avec la quantité de complexe dans les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ et diffèrent avant et après traitement dans une solution d'éthanol 0,1 M HCl (Tableau 1).

Concentration du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans le sol (mM)	Si 2p		O 1s		C 1s		N 1s		Fe 2p	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
0,0	38,7	38,7	40,0	50,0	28,4	11,4	0,85	nm	nm	nm
0,2	39,2	30,7	40,0	49,6	28,6	11,2	0,7	nm	nm	nm
0,5	38,8	28,7	37,5	49,2	39,2	12,1	0,8	nm	0,15	nm
1,0	38,0	29,0	39,5	49,5	30,6	12,5	0,7	nm	0,2	nm
2,0	36,1	29,5	40,7	44,2	29,2	19,4	0,6	0,2	0,28	0,15
3,0	30,7	30,2	41,5	41,9	27,5	27,0	0,5	0,3	0,3	0,2
5,0	30,8	30,8	42,9	44,9	31,3	25,2	0,3	0,3	0,4	0,38

nm : non mesurable

Tableau 1 : Concentrations atomiques (%), déduites des spectres XPS, des éléments chimiques constituant les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$, avant et après traitement dans une solution d'éthanol 0,1 M HCl.

Les principales informations, déduites du spectre XPS global, pouvant nous renseigner sur la présence du complexe et / ou éventuellement son rôle, sont fournies par les régions du spectre correspondant au Fe_{2p} et N_{1s} .

Analysons dans un premier temps la région du spectre correspondante au Fe 2p (Fig. 13). Déjà, on note une diminution progressive de l'intensité des signaux localisés à 711,1 eV et 724,5 eV correspondants respectivement aux énergies de liaisons du Fe 2p_{3/2} et Fe 2p_{1/2}. La différence d'énergie de liaisons Fe 2p_{3/2}-Fe 2p_{1/2} qui est de 13,4 eV est conforme à celles des polymères de type Fe(II)-1,2,4-triazole à l'état HS¹⁰⁹. D'autre part, en considérant les études de spectroscopies XPS réalisées sur les composés à base de fer, on s'aperçoit que les signaux du Fe 2p_{3/2} des complexes de Fe(II) et Fe(III) à l'état HS sont plus larges que lorsqu'ils sont à l'état LS¹¹⁰. L'origine de cet élargissement est attribuée à différents facteurs tels que le couplage spin-orbite entre les trous des orbitales 2p et les électrons non appariés de l'orbitale 3d des cations de Fer photo-ionisés, ou encore aux interactions du champ cristallin^{111,112}. Les signaux du Fe 2p_{3/2} des complexes de Fe(II)-1,2,4-triazole à l'état bas spin ne présentent pas d'interactions de multiplet car tous les électrons des orbitales 3d sont appariés¹¹³.

En somme, les pics élargis du Fe 2p ainsi que les énergies de liaisons observées à 711,1 eV et 724,5 eV, semblent en bon accord avec la présence d'un complexe de Fe(III) immobilisé dans le nanocomposite alors qu'on avait additionné un complexe de Fe(II) au sol de départ. Cela confirme bien que l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) a lieu lors de la formation du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$.

Après 15 minutes de traitement des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$, fortement concentrés, dans une solution 0,1 M HCl / EtOH, aucun changement significatif ne fut observé dans les intensités des signaux du Fe 2p. Par contre, dans les mêmes conditions, le traitement des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ moins concentrés entraîne une lixiviation partielle voir totale du complexe (tableau 1). Ces résultats viennent consolider les conclusions des mesures électrochimiques.

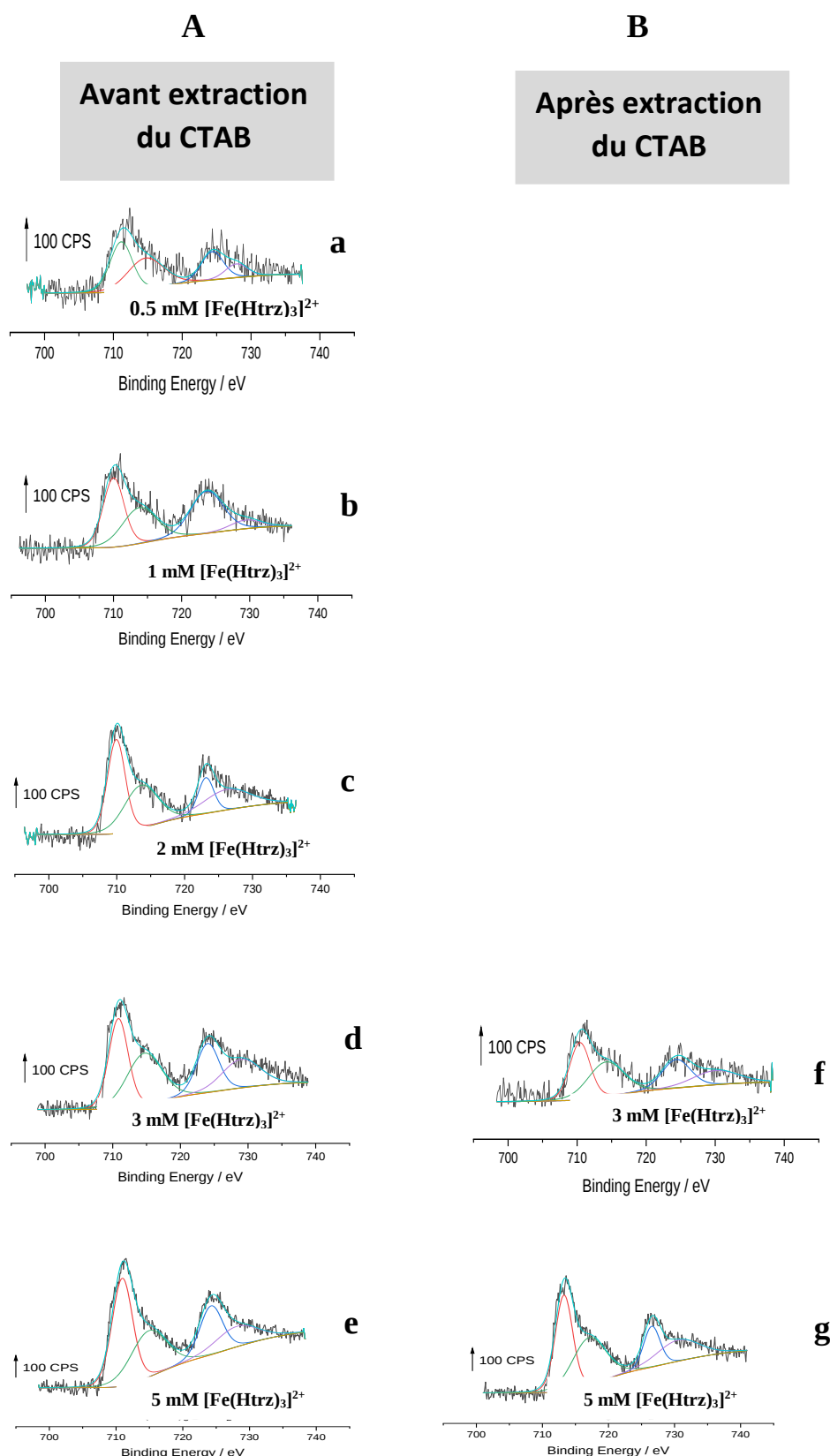


Figure 13 : Spectre XPS haute résolution du Fe 2p enregistré sur les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés en présence de 0,5 mM (a); 1 mM (b) ; 2 mM (c) ; 3 mM (d & f); 5 mM (e & g) de complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ avant (A) et après (B) extraction du CTAB.

De même que précédemment pour le Fe 2p, nous avons réalisé une analyse approfondie concernant les variations observées au niveau du spectre N1s obtenu à partir des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés avec différentes concentrations de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans le sol de départ, respectivement avant et après traitement dans 0,1 M HCl/EtOH (Figure 14).

Dans les nanocomposites $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ faiblement concentrés, avant extraction du CTAB, il apparaît un pic unique localisé à 402,4 eV. Ce pic est attribué aux groupements ammonium du CTAB¹¹⁴. La disparition de ce pic, après l'immersion de ces films dans une solution d'éthanol 0,1 M HCl, tout comme observé avec les films de silice non modifiés indique que le CTAB a été éliminé. L'augmentation de la concentration de complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ à 3 mM, dans le sol de départ, était accompagné, simultanément, d'une diminution considérable de l'intensité du pic à 402,4 eV et de l'apparition d'un nouveau pic à 400,1 eV attribué aux azotes du complexe du triazole encapsulé dans le nanocomposite^{109,115}. Le pic résiduel à 402,4 eV pourrait être attribué à une fraction de CTA^+ n'ayant pas été éliminé lors de l'extraction acide ou encore aux fonctions amines du noyau triazole interagissant avec les groupements silanols. Cette dernière est possible via des liaisons hydrogènes ou par protonation tels que cela a déjà été rapporté dans les cyclâmes fonctionnalisés à la silice¹¹⁶.

Pour les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés avec 5 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$, l'intensité de ces pics N1s est presque identiques avant et après traitement à l'aide d'une solution 0,1 M HCl dans l'éthanol. Cela confirme une fois de plus l'immobilisation du complexe de Fe-triazole au sein des mésopores des nanocomposites. Le polymère additionné à l'élaboration du film joue donc le rôle de template ou de co-template dans la formation du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$. On indique toutefois qu'en absence de CTAB, le film de silice n'est pas formé à la surface de l'électrode.

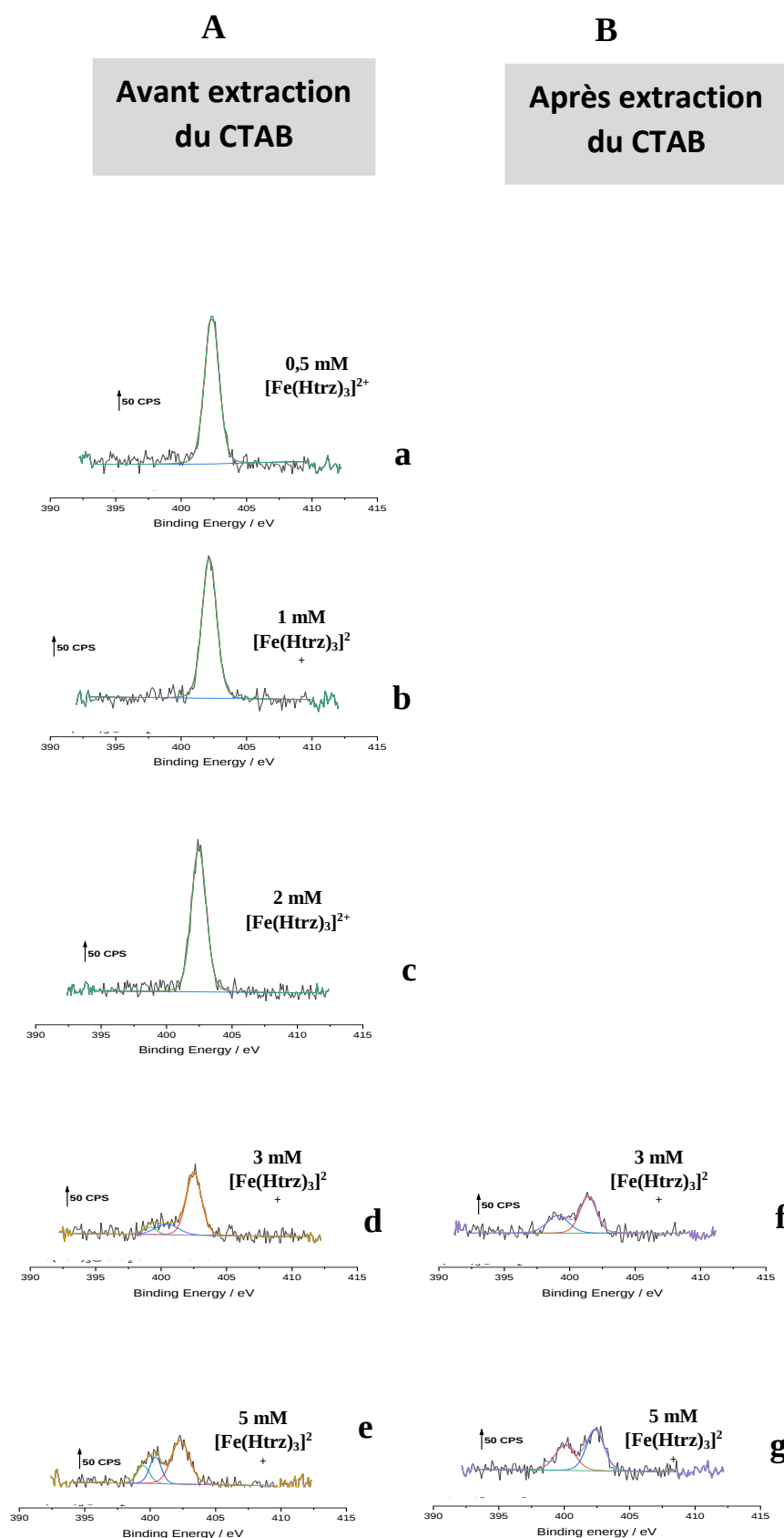


Figure 14 : Spectre XPS haute résolution du N 1s enregistré sur les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés en présence de 0,5 mM (a); 1 mM (b) ; 2 mM (c) ; 3 mM (d & f); 5 mM (e & g) de complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ avant (A) et après (B) extraction du CTAB.

En outre, l'analyse du spectre du carbone C 1s (Fig. 15), avec un pic à 288,8 eV attribué aux groupements N-C=N du noyau triazole^{117,115} et deux autres pics à 284,5 eV et 286,0 eV correspondants respectivement aux groupements C-C et C-N du CTAB ; indique l'immobilisation du complexe dans les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ fortement concentrés. On observe que l'intensité du pic reste inchangée, pour les films préparés avec 5 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$, après l'étape d'extraction du CTAB. Par contre, elles décroissent considérablement dans les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés avec 1 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$, une fois le CTAB éliminé.

Toutefois, l'analyse de ces données doit se faire avec précautions en raison de la possible contamination des carbones mais aussi de la présence de groupements éthoxy résiduels présentant des pics à la même énergie de liaison que celle du C_{1s}.

On retient de ces analyses que le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$, additionné au sol de départ, participe en tant qu'agent structurant à la croissance du film et que cela est possible grâce aux interactions électrostatiques favorables entre les groupements silanolates et le caractère cationique du complexe.

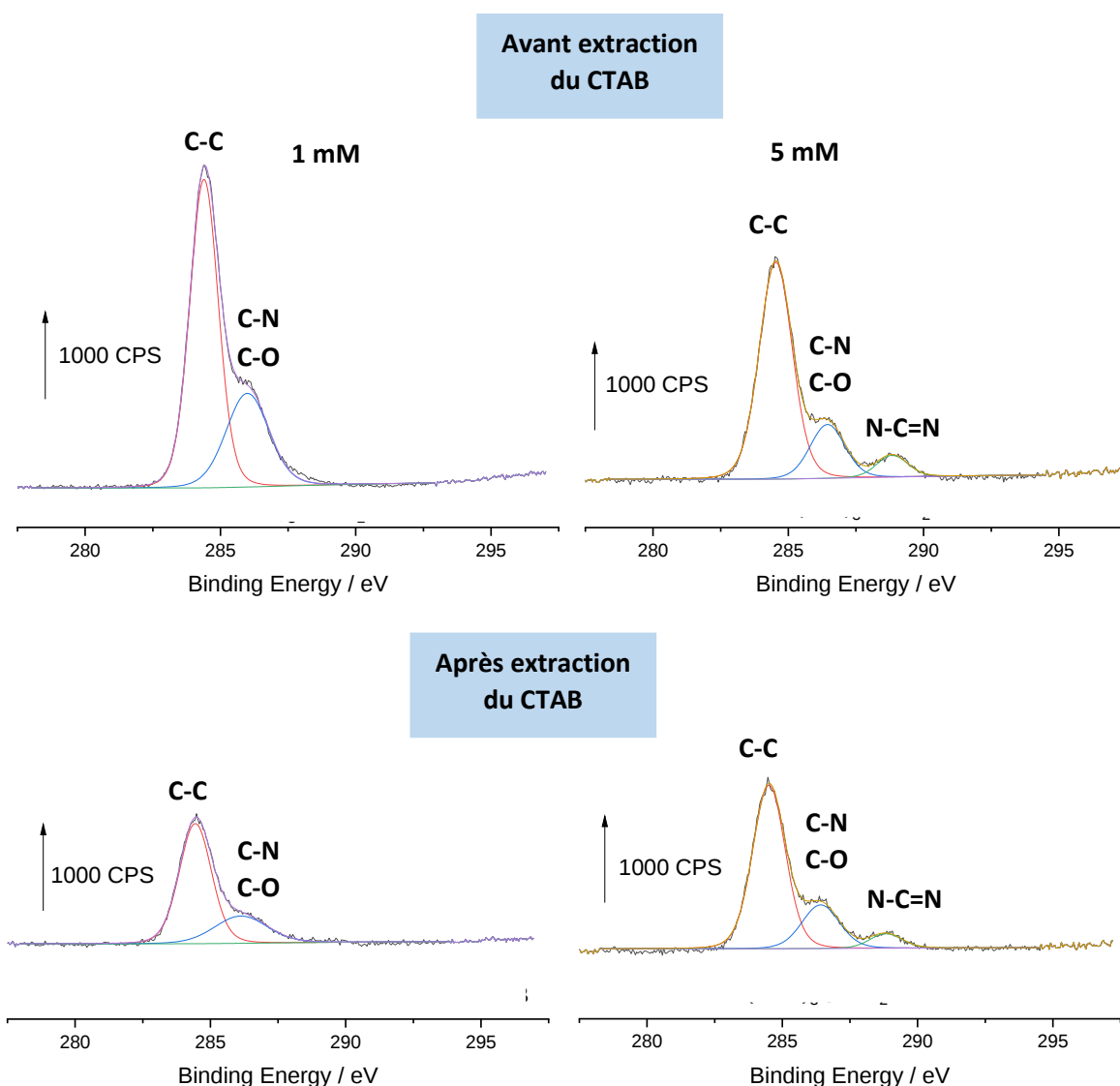


Figure 15 : Spectres XPS haute résolution du carbone (C_{1s}) enregistrés sur des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés avec 1 et 5 mM, avant et après traitement dans une solution d'éthanol 0,1 M HCl.

III.6 Caractérisation des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ par spectroscopie UV-vis

Nous avons débuté nos mesures par l'enregistrement du spectre UV-vis du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$, dans la région spectrale allant de 300 à 800 nm. La mesure du spectre d'absorption UV-vis du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ (poudre microcristalline) s'est effectuée en réflectivité. La figure 16 (insert) présente le spectre UV-vis correspondant. On aperçoit une

bande d'absorption intense centrée à 532 nm, attribuée à la transition d-d ($^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$). Cette bande d'absorption est en bon accord avec celles qu'on retrouve dans la littérature^{118,119,120}. Le spectre d'absorption UV-visible du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ (Fig. 16) affiche quant à lui une bande d'absorption centrée à 485 nm, donc décalée par rapport à celle du spectre de référence à 532 nm.

Lors du passage de l'état LS à l'état HS, la bande d'absorption du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ à 532 nm disparaît progressivement pour donner place à une nouvelle bande à 830 nm¹¹⁸. D'autre part, le spectre d'absorption UV-vis du nanocomposite ne présente aucune bande d'absorption dans cette région. On en déduit donc qu'il n'est pas dans l'état HS. Dans ces conditions, l'argument de l'oxydation du complexe immobilisé dans les films de silice, induite lors de l'élaboration des films, semble la plus cohérente.

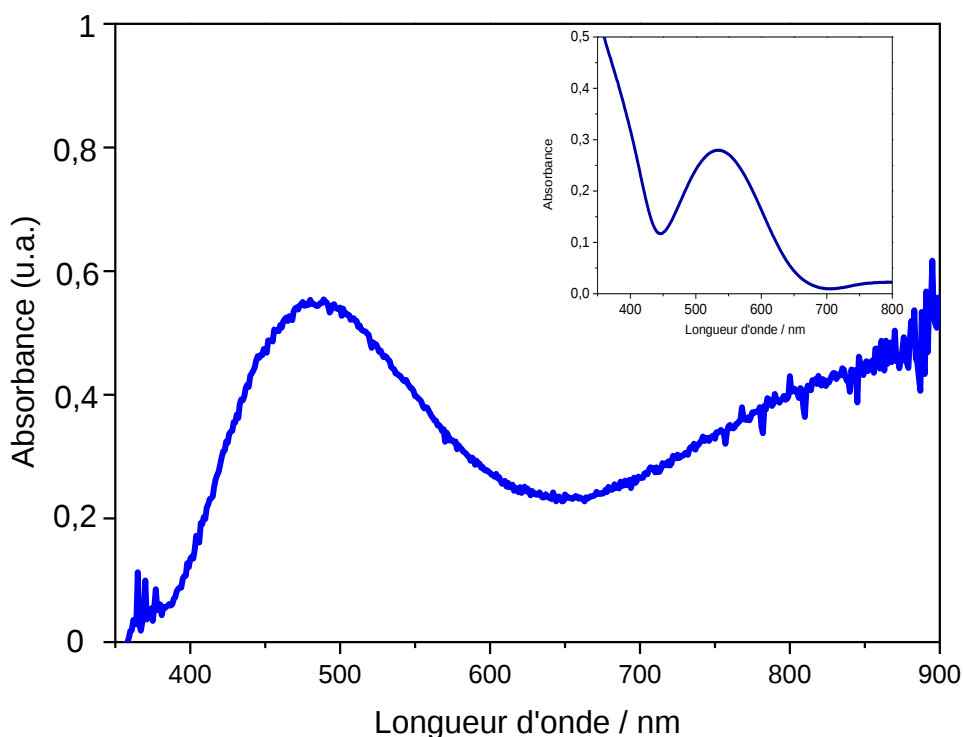


Figure 16 : Spectre d'absorption UV-Vis des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ (bleu) (obtenu après soustraction de celui des films de silice non modifiés), de la poudre microcristalline (insert)

IV. Utilisation des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ comme médiateur pour la réduction électrocatalytique du peroxyde d'hydrogène

Suite aux différentes caractérisations physico-chimiques mettant en évidence l'immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ sous sa forme électroactive au sein des films de silice, nous avons évalué l'activité électrocatalytique des nanocomposites $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ vis-à-vis de la réduction du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

Certains médiateurs à base de métaux, en solution, subissent des contaminations pouvant affecter leurs propriétés ou encore leur stabilité sur le long terme. L'encapsulation de ces médiateurs dans des matrices hôtes pourrait être un moyen de résoudre le problème, d'où l'intérêt des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ élaborés par encapsulation « one pot » du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ avec la silice par la méthode EASA. On relève dans la littérature certains matériaux à base de silice fonctionnalisée, déposés à la surface d'électrodes, utilisés comme capteurs électrochimiques et biologiques^{121,122}. La détection du H_2O_2 a de l'importance dans différents domaines tels que la biologie, l'industrie du textile ou encore pour des besoins environnementaux. Le bleu de Prusse et ses dérivés, déposés sous forme de polymères ou attachés de façon covalente à la surface d'électrodes, sont généralement utilisés¹²³ comme médiateur pour la détection de H_2O_2 ¹²⁴. En outre, on trouve des biocapteurs électrochimiques à base de protéines^{125,126}, des capteurs non-enzymatiques utilisant des médiateurs de transfert de charge¹²³ qui sont utilisés pour la détection du H_2O_2 .

IV.1 Réduction électro-catalytique de H_2O_2 par le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ en solution

Les propriétés d'électro-catalyse du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ ont été évaluées en solution en présence d'une quantité connue d'eau oxygéné. Les voltammogrammes cycliques de H_2O_2 en solution, enregistrés sur une électrode d'ITO nue en l'absence et en présence de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ sont présentés sur la figure 17. Pour rappel, le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ en solution présente des voltammogrammes cycliques irréversibles avec un pic cathodique à -0,25 V et un pic anodique mal défini à +1,0 V (Fig. 3A). Les mesures de voltamétrie cyclique effectuées dans une solution aqueuse 0,1 M NaNO_3 en présence de H_2O_2 sur une électrode d'ITO non modifiée donnent lieu à un pic cathodique irréversible à -0,8V (courbe verte). Après addition de 5 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans la solution, la courbe I-E apparaît à un potentiel moins négatif (autour de -0,25 V), soit un

décalage de plus de 500 mV. Aussi, on observe une augmentation des courants de pic cathodique. Le décalage du potentiel cathodique de H_2O_2 ainsi que l'augmentation du courant cathodique en présence du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ en solution, indique que ce dernier joue le rôle de médiateur dans la réduction électro-catalytique de l'eau oxygénée.

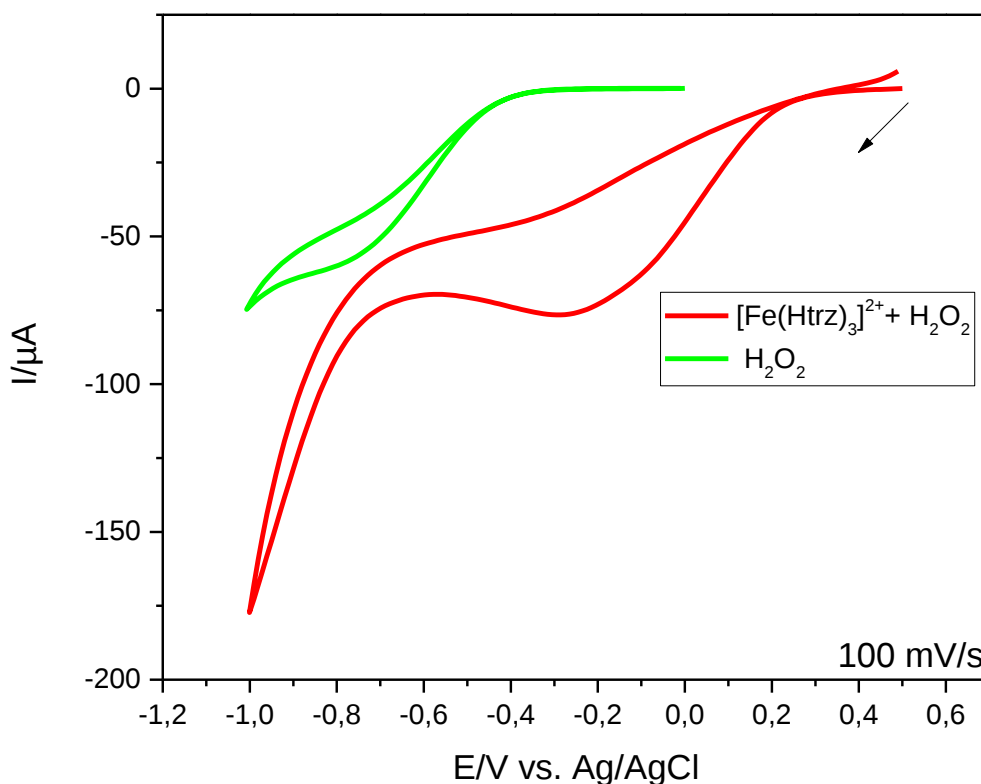


Figure 17: Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans une solution 1 mM H_2O_2 + 0,1 M NaNO_3 à 100 mV/s sur une électrode d'ITO nue avant (vert) et après (rouge) addition de 5 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$. pH = 3,5

IV.2 Réduction électro-catalytique du H_2O_2 par les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$

La figure 18 présente la réponse électrochimique enregistrée sur $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ dans une solution aqueuse contenant 0,1 M NaNO_3 en présence et absence de H_2O_2 . Les courants de pic cathodiques $|I_{\text{pc}}|$ enregistrés sont de 5,60 μA et 7,72 μA respectivement avant et après addition de H_2O_2 dans le milieu réactionnel. La présence d'eau oxygénée entraîne donc une augmentation instantanée du courant de pic cathodique. Cela révèle que les propriétés électro-catalytiques du complexe, même sous sa forme immobilisée, sont maintenues au sein du nanocomposite. Dans ces conditions, le film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ peut donc être utilisé comme

médiateur pour la réduction électro-catalytique de l'eau oxygénée. Par ailleurs, on note la perte de la réversibilité du signal électrochimique du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ enregistré en présence d'eau oxygénée. La raison est que la réduction du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{3+}$ en $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ se fait par un transfert électronique hétérogène (à la surface de l'électrode) tandis que l'oxydation du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ formé en $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{3+}$ correspond à un transfert électronique homogène (en solution).

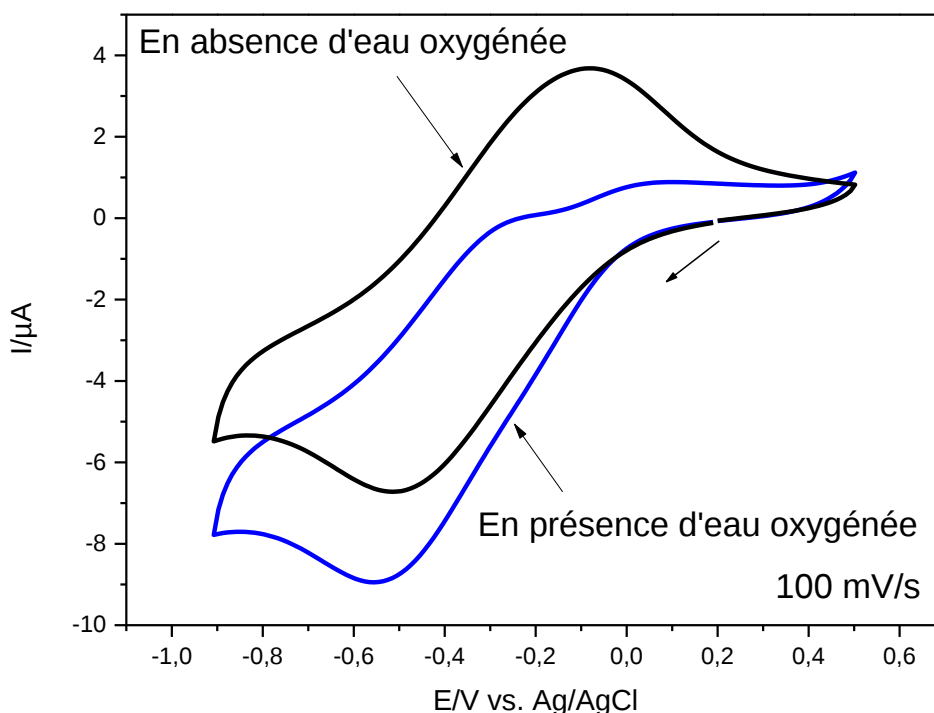


Figure 18: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$, dans une solution 0,1M NaNO_3 à 100 mV/s, avant (noir) et après (bleu) addition de 1 mM de H_2O_2 . pH = 3,5

La détection de l'eau oxygénée s'est ensuite effectuée par la méthode des ajouts dosés. Celle-ci consiste à appliquer un potentiel constant sur le film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$, plongé dans une solution aqueuse d'eau oxygénée et placé sous agitation constante, tout en ajoutant une quantité connue et constante de H_2O_2 . Le mécanisme de la réduction électro-catalytique de H_2O_2 en présence des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ est décrit sur le schéma 2.

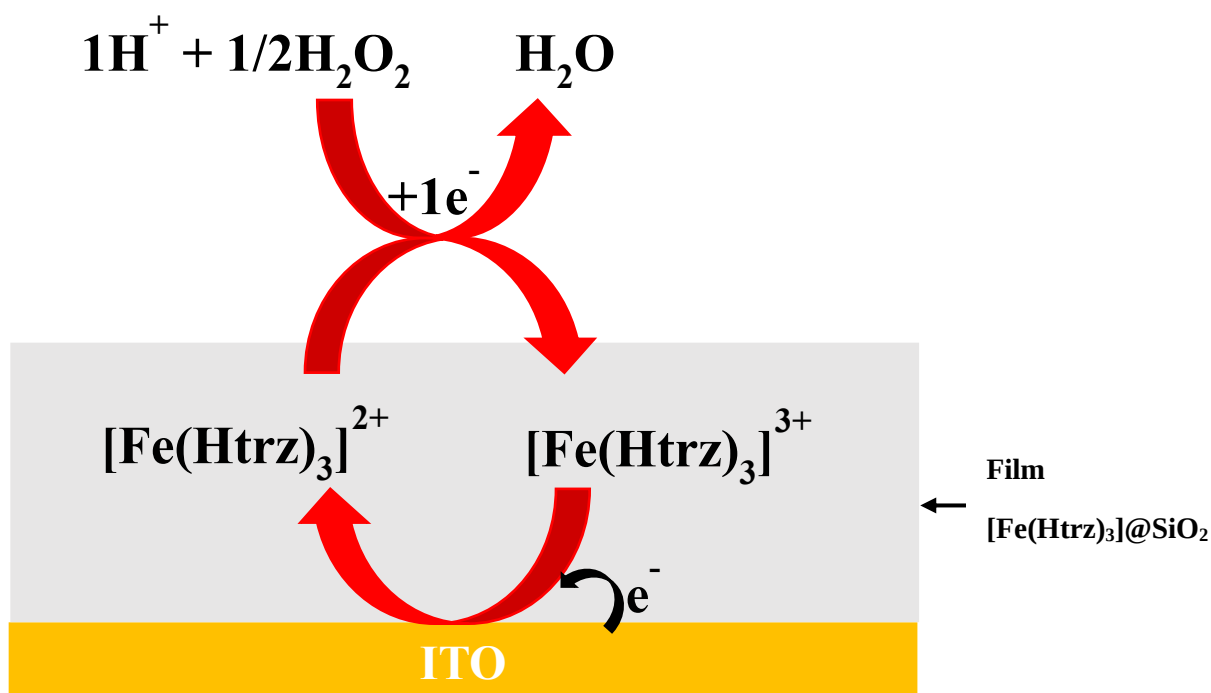


Schéma 2 : Mécanisme de la réduction électro-catalytique de H_2O_2 en présence des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@ \text{SiO}_2$

La valeur optimale du potentiel appliqué a été déduite des courbes redox présentées sur la figure 18. L'application d'un potentiel optimal devrait conduire à l'obtention de courants stables après addition d'une certaine concentration d'eau oxygénée dans le mélange.

L'effet du potentiel appliqué sur la réponse ampérométrique est présenté sur la figure 19. Lorsqu'on applique un potentiel de -0,2 V on ne retrouve pas de « plateau » (caractéristique d'un courant stable) après augmentation de la concentration de H_2O_2 en solution. Au lieu de cela, on observe plutôt une diminution du courant avec le temps (courbe noire). Cette situation s'interprète par le très faible taux d'interconversion des centres redox $\text{Fe}^{\text{III/II}}$. En augmentant le potentiel appliqué à -0,4 V, on observe cette fois-ci que les courants enregistrés sont stables et plus intenses (courbe rouge). De plus, les intensités mesurées varient avec la concentration de H_2O_2 dans le mélange.

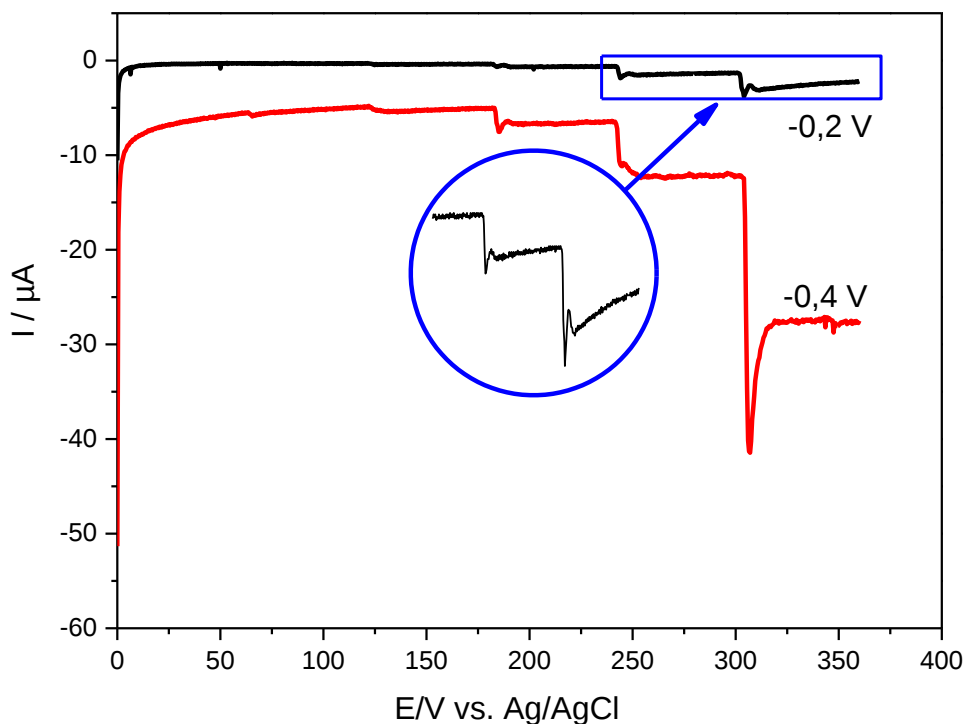


Figure 19 : Comparaison des réponses ampérométriques des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ en augmentant progressivement la concentration de H_2O_2 dans une solution aqueuse 0,1 M NaNO_3 en appliquant un potentiel de -0,2 V (noir) et -0,4 V (rouge).

La valeur de -0,4V a donc été choisie pour la suite des expériences et la détection de l'eau oxygénée s'est effectuée sur une gamme de concentration de H_2O_2 en solution aqueuse allant de 5 à 160 μM (Figure 20 A). Sur augmentation de la concentration d'eau oxygénée, on observe que le courant varie linéairement avec la concentration (Fig. 20 insert). Par la mesure de la pente, on peut déduire que la valeur de la sensibilité du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ est de $1,9 \text{ A.mol}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. En vue d'évaluer la limite de détection de l'eau oxygénée par le nanocomposite, nous avons travaillé dans des solutions plus diluées ; lesquelles ont permis d'estimer cette valeur à 2 μM ($\text{S/N} = 3$). Par ailleurs, les cinétiques de transfert d'électron assez rapide des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ favorisent des temps de réaction assez courts (environ 3s sont nécessaires pour obtenir un courant stable). La Figure 20A compare les réponses ampérométriques du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ à celle d'une électrode non modifiée en présence d'eau oxygénée. Dans les mêmes conditions de mesures, il n'apparaît aucun signal perceptible sur l'électrode d'ITO nue.

Une comparaison entre les réponses ampérométriques des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés en présence de 3 et 5 mM de complexes $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ a été également réalisée afin de mettre en évidence l'effet de la quantité de complexe immobilisé sur la réponse ampérométrique (Fig.

20A). Les réponses ampérométriques des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés avec 5 mM sont plus intenses que celles des films préparés avec 3 mM de complexes. Cela montre que la réduction électro-catalytique de H_2O_2 est sensible à la quantité de complexe présent dans le film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ et confirme à nouveau que l'activité électrocatalytique est due au complexe de Fe(III)-triazole immobilisé dans le nanocomposite. La stabilité de la réponse ampérométrique de H_2O_2 en présence du nanocomposite a également été évaluée pendant environ une heure (Fig. 20B). L'on observe que cette dernière présente une bonne stabilité, ce qui est conforme aux conclusions des mesures de voltamétrie cyclique.

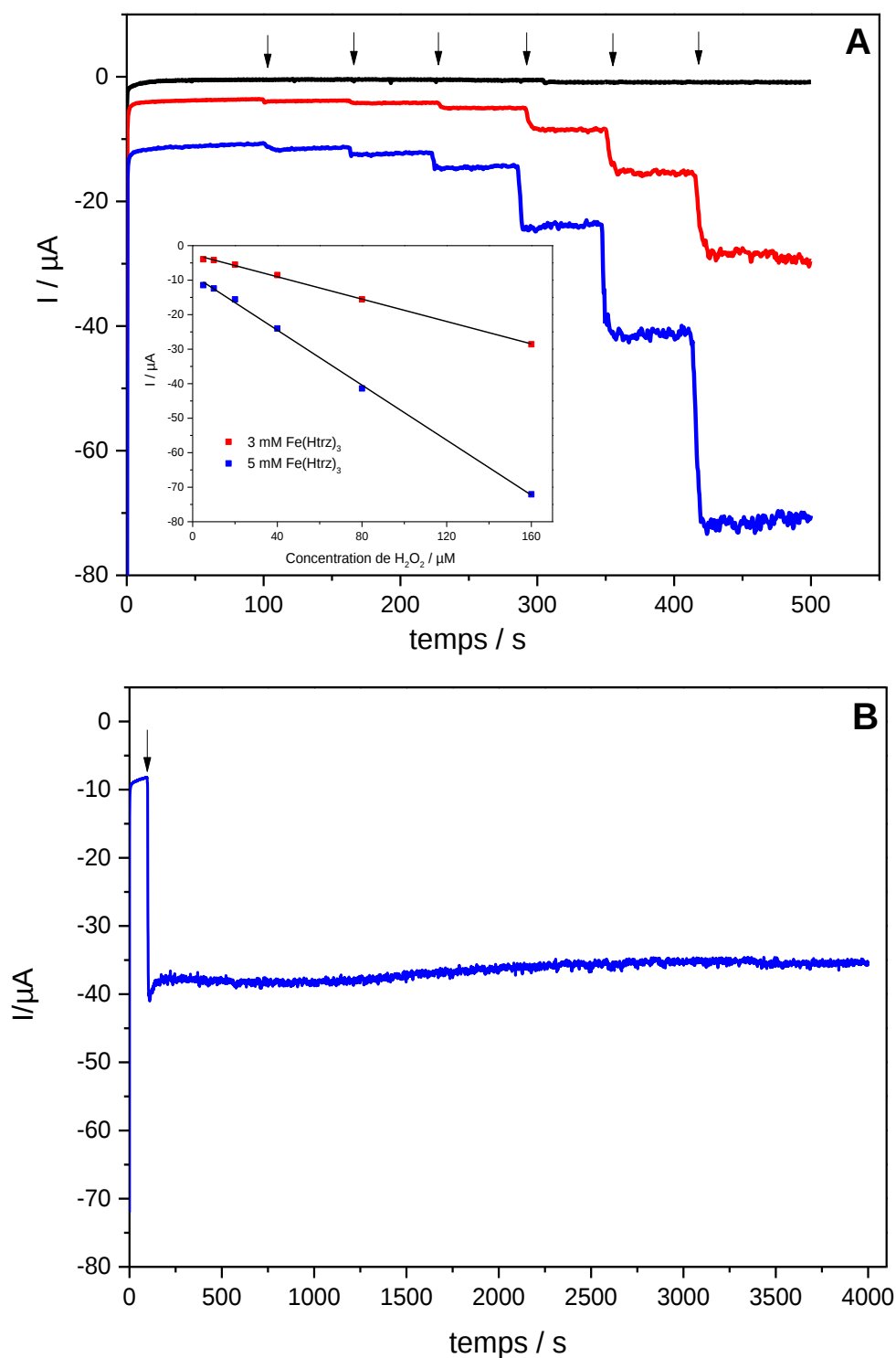


Figure 20 : (A) Réponses ampérométriques de l'ITO non modifié (noir), des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@ \text{SiO}_2$ préparés avec 3 mM (rouge) et 5 mM (bleu) de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ sur addition successives de 5, 10, 20, 40, 80, 160 μM de H_2O_2 dans une solution aqueuse 0,1 M NaNO_3 ; (B) réponse ampérométrique de 100 μM de H_2O_2 enregistré pendant plus de 1h sur des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@ \text{SiO}_2$ préparés avec 5 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$. Potentiel appliqué : -0,4 V

En complément à l'approche précédente, la détection de l'eau oxygénée par les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ s'est effectuée par la méthode à injection de flux. Pour ce faire, l'électrode modifiée a donc été introduite dans la cellule décrite ci-dessous (Schéma 3). Le principe de la mesure consiste à injecter de faibles concentrations de H_2O_2 dans une solution aqueuse 0,1 M NaNO_3 , en mouvement, chargée d'assurer le transport de H_2O_2 vers le film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ initialement placé dans le dispositif ci-dessous. Dans le même temps, un potentiel est appliqué au film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$, lui permettant ainsi de réduire le H_2O_2 lorsqu'il passe à la surface de l'électrode.

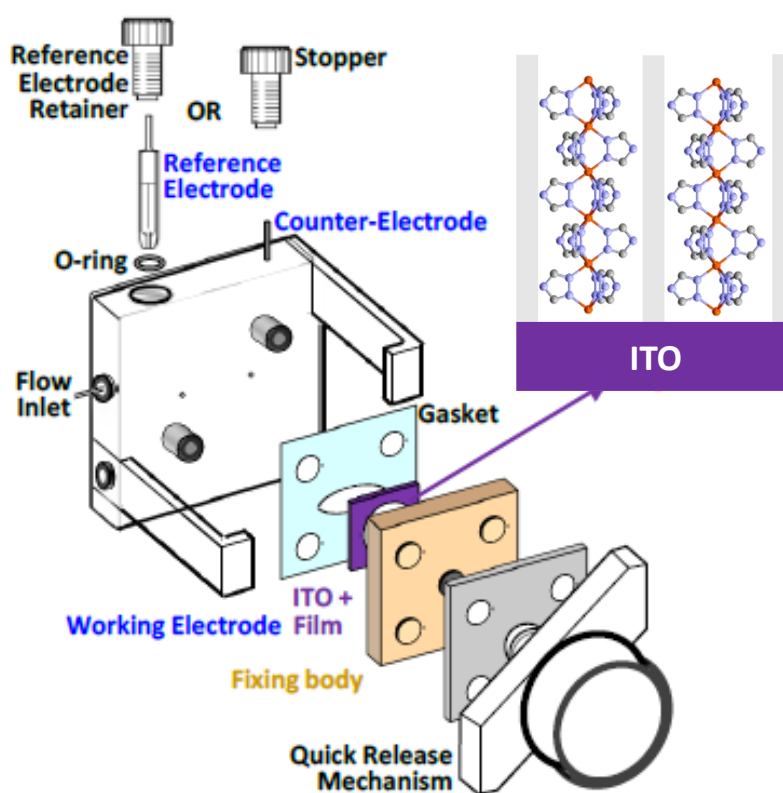


Schéma 3: Vue éclatée de la cellule à injection de flux, avec une représentation schématique des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ déposés sur ITO

La Figure 21A compare les réponses ampérométriques successives de $30\ \mu\text{M}$ de H_2O_2 dans une solution aqueuse 0,1 M NaNO_3 sur une électrode d'ITO nue (noir) et sur les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés avec 5 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$. Une déviation négligeable du signal mesuré a été estimée à 2,7% après 9 cycles. Les courants cathodiques mesurés sur les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ sont 10 fois supérieures à ceux mesurés sur l'ITO nue.

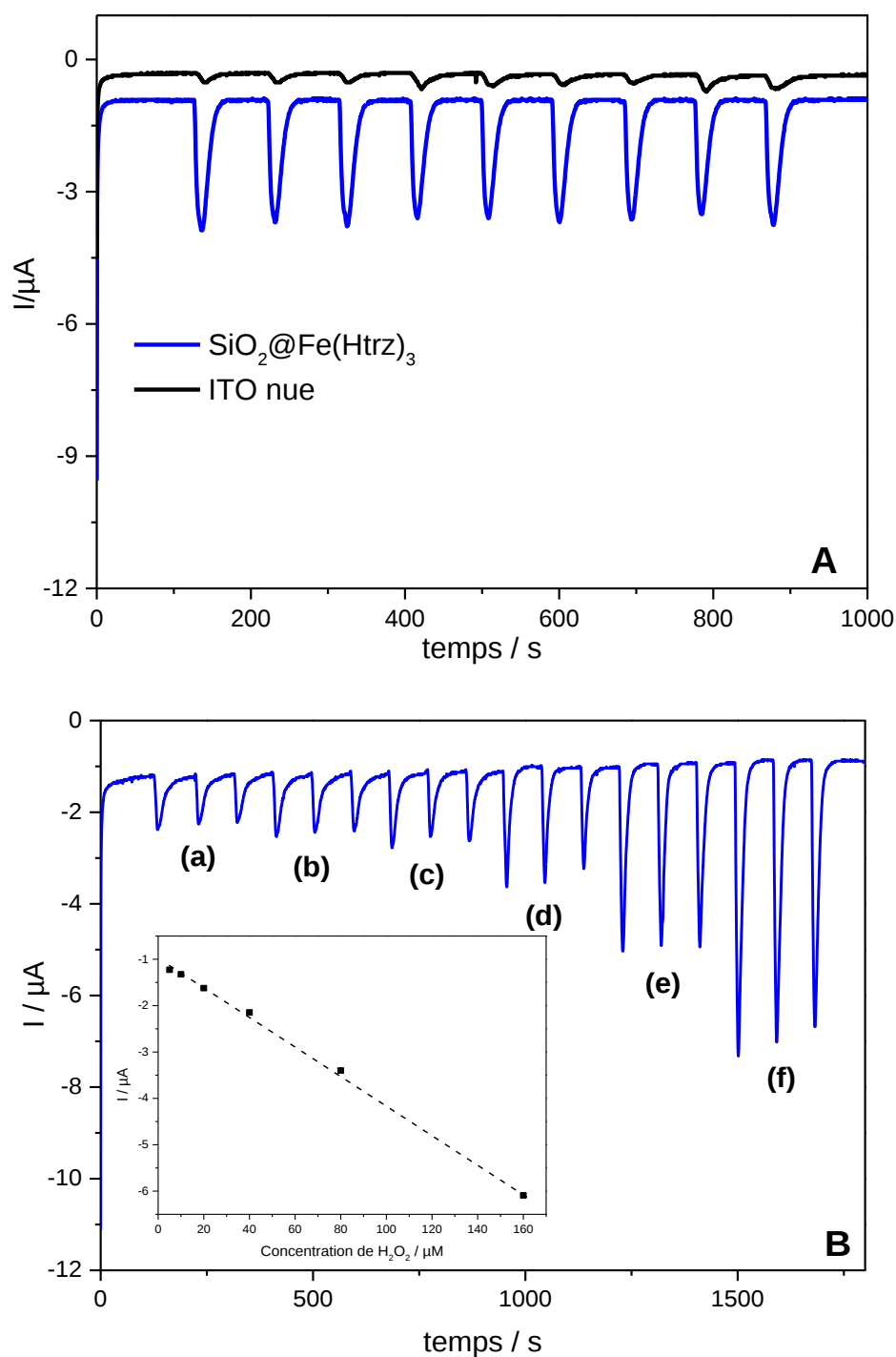


Figure 21 : A) Réponses ampérométriques suite à l'injection successive de $30 \mu\text{M}$ H_2O_2 sur ITO nue (noire), sur des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3] @ \text{SiO}_2$ préparés avec 5 mM de $\text{Fe}(\text{Htrz})_3$ (bleue) ; B) Injection successive de 5, 10, 20, 40, 80, 160 μM H_2O_2 sur des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3] @ \text{SiO}_2$ préparée avec 5 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$

Cette différence d'intensité, dû à la présence du complexe encapsulé dans la silice, confirme bien le rôle de médiateur du complexe. Ici également, en faisant varier la concentration on obtient une courbe de calibration linéaire sur la gamme de 5 à 160 μM d'eau oxygénée en solution (Fig. 21B)

D'autre part, en faisant un cycle de variation de la concentration de H_2O_2 en solution, on s'aperçoit qu'aucun effet mémoire n'est observé sur les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$. Cela n'était pas le cas de l'électrode d'ITO nue (Annexe 4).

V. Conclusion

Par addition du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ au sol contenant le précurseur de silice, nous avons élaboré des nanocomposites de silice à partir de la méthode d'auto-assemblage assistée électrochimiquement (EASA). S'il est vrai que le complexe est immobilisé au sein des pores des films de silice, celui-ci l'est sous sa forme oxydée. L'origine de cette oxydation a été attribuée à l'augmentation du pH, au voisinage de l'électrode, survenant lors du procédé EASA. La densité de complexes immobilisés dans la silice a été estimée à $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$; ce qui correspond à environ 110 unités de complexes dans chaque pore. Cette densité relativement élevée, permet un transfert de charge efficace, basé sur un saut d'électrons entre les sites électroactifs adjacents, au sein du nanocomposite. En conséquence, les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ affichent des propriétés électrochimiques remarquables, lesquelles sont marquées par des voltammogrammes cycliques stables sur plusieurs balayages successifs à vitesses de balayages. De plus, les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ sont de bons médiateurs pour la réduction électrocatalytique de l'eau oxygénée. Les mesures de spectroscopie infrarouge et XPS ont montré que le complexe participait à la formation du film en tant qu'agent structurant, en raison des interactions électrostatiques entre les silanolates et les charges positives du complexe. La mésosstructure des nanocomposites formés dépend de la concentration de complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ additionné au sol de départ. Pour les concentrations inférieures ou égales à 3 mM, l'alignement vertical des nano-canaux est préservé tandis qu'au-delà de cette concentration les nanocomposites ont une structure vermiculaire. L'optimisation des conditions de synthèse pourrait permettre de mieux contrôler la mésosstructure des nanocomposites tout en ayant des molécules immobilisées durablement dans la silice. Ces résultats ouvrent donc la voie à l'élaboration de matériaux fonctionnels de silice utilisant des polymères de coordination comme template.

Toutefois, un autre moyen de confiner le polymère $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans les films de silice, élaborés par la méthode EASA, sans affecter sa mésosstructure serait de les élaborer au préalable. Cela sera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre III

Synthèse in situ du polymère $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans les films de silice, ordonnés et orientés verticalement, par imprégnation successive

I.	Introduction.....	933
II.	Méthodes d'immobilisation	944
II.1	Imprégnation dans les films de silice non modifiée	944
II.1.1	Mode opératoire	955
II.1.2	Réponse électrochimique du nanocomposite $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2$ par voltamétrie cyclique.....	977
II.1.3	Nature des espèces confinées dans les films de silice	101100
II.1.3.1	Caractérisation des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2$ par spectroscopie UV-vis	100
II.1.3.2	Caractérisation des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2$ par spectroscopie Raman	102
II.2	Imprégnation du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$ dans les films de silice fonctionnalisés par des groupements sulfonate.....	1044
II.2.1	Utilisation du groupement sulfonate	1044
II.2.2	Mode opératoire	1044
II.2.3	Réponse électrochimique des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ par voltamétrie cyclique.....	1077
II.2.4	Caractérisation optique des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$	11111
II.2.5	Caractérisation structurale du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ par spectroscopie Raman.....	1155
III.	Conclusion.....	1188

Chapitre III

Synthèse in situ du polymère $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans les films de silice, ordonnés et orientés verticalement, par imprégnation successive

I. Introduction

L'imprégnation en voie liquide consiste à mettre en contact un solide avec une solution contenant les espèces à déposer en surface. Durant le processus d'imprégnation, différents phénomènes peuvent être observés. En exemple, on peut citer l'adsorption sélective d'espèces, chargées ou pas, par des forces de van der Waals ou des liaisons hydrogènes. Dans certains cas, on observe la dissolution partielle de la surface du solide. De ce fait, la nature du produit formé dépend de celle de la surface du solide. Afin d'optimiser la phase d'imprégnation, certains paramètres clés tels que le pH, la nature du solvant sont à prendre en compte. L'imprégnation en voie liquide peut se faire soit en une seule étape soit de manière successive. Cette dernière, a l'avantage de favoriser l'immobilisation d'espèces en grande quantité. On relève dans la littérature, certains matériaux à transition de spin élaborés par imprégnation dans des polymères organiques^{127,128} ou encore dans la silice mésoporeuse¹²⁹.

Les films de silice élaborés par la méthode EASA sont chargés négativement ($\text{PI} = 2-3$, $\text{PI} =$ point isoélectrique). Toutefois, ils peuvent être modifiés par différentes fonctions organiques, en ajoutant un précurseur d'organosilane approprié^{57,56,81}, dans le sol de départ, en vue modifier leurs sélectivités de charges. Etienne *et al*⁵⁸ ont montré que des films de silice, élaborés par la méthode EASA, fonctionnalisés par des groupements amines favorisaient la répulsion du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (utilisé comme sonde électrochimique). Cette répulsion était d'autant plus prononcée que la quantité de groupements amines présents dans les films était importante. À l'opposé, cela favorisait l'accumulation du ferricyanure ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$). De ce constat, la fonctionnalisation des parois des films de silice par des fonctions organiques chargées négativement devrait favoriser l'immobilisation, par interaction électrostatique d'espèces chargées positivement. L'ordre d'imprégnation des différentes espèces peut aussi définir l'obtention ou pas du composé souhaité. Zhao *et al*¹³⁰ ont encapsulé par imprégnation successive des polymères Fe(II)-1,2,4-triazole au sein des pores de silice MCM-41. Ils ont procédé dans un premier temps à l'imprégnation du triazole puis à celle du cation métallique.

Le nanocomposite formé était rose à température ambiante indiquant la formation du polymère à l'état BS. Un tel ordre d'imprégnation ne peut être appliqué aux films de silice élaborés par la méthode EASA, car le ligand triazole étant neutre, il n'aurait pu être immobilisé au sein du film.

Notre objectif dans ce chapitre est d'immobiliser le polymère $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans les films de silice ayant des mésocanaux orientés perpendiculairement à l'électrode dont les parois sont chargées négativement. Pour cela, l'approche judicieuse pour l'imprégnation successive consisterait à immobiliser dans un premier le cation métallique (par interaction électrostatique) puis imprégner le ligand (neutre). Cette approche d'immobilisation sera appliquée aux films de silice non modifiés puis modifiés par des fonctions organiques appropriées. Nous avons choisi de modifier les parois des films de silice par des groupements sulfonate car ces derniers peuvent jouer le rôle de contre anion. En effet, à l'état cristallin par exemple, les contre anions les plus utilisés sont le SO_4^{2-} , BF_4^- , Cl^- , Br^- . En vue d'identifier au mieux les propriétés du complexe imprégné dans les films de silice, nous utiliserons le polymère $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{SO}_4)$ comme complexe de référence. Le but ultime étant de mettre en évidence les caractéristiques du type de matrice appropriée pour l'imprégnation de complexe et aussi évaluer le rôle du contre anion dans la formation du complexe. Nous montrerons que l'introduction de groupements sulfonate dans la silice favorise la formation du complexe et permet de préserver ses propriétés. Les propriétés optiques, caractérisées par spectroscopie UV-vis, montrent que la variation de la température du nanocomposite entraîne la variation réversible de la bande d'absorption principale $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$ du complexe immobilisé dans les films de silice modifiés par le sulfonate, indiquant qu'il y a transition de spin.

II. Méthodes d'immobilisation

II.1 Imprégnation dans les films de silice non modifiés

Le point isoélectrique se situe autour de pH 2-3. Dans les conditions dans lesquelles s'effectue l'imprégnation du complexe (pH~6), les films de silice sont chargés négativement (présence de groupements silanolates). Ces groupements devraient favoriser l'immobilisation du cation métallique, par interaction électrostatique, ce qui favoriserait la formation in situ du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$. C'est ce qui justifie le choix de cette approche.

II.1.1 Mode opératoire

Les films minces de silice mésoporeuse ont été synthétisés par voie électrochimique par la méthode EASA¹³¹. Une description plus complète du protocole est présentée dans la partie expérimentale (P 236).

Nos tentatives de formation in-situ, par imprégnation successive, du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ au sein des mésopores des films de silice ont été effectuées en deux étapes:

- ✓ Les films de silice furent trempés, sous atmosphère d'azote, dans 3 mM d'une solution aqueuse $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2]$ pendant 2h puis rincés avec de l'eau distillée ou de l'acétonitrile.
- ✓ Nous avons préparé différentes solutions organiques (MeOH, EtOH, AcN et DMF) contenant 9 mM de 1H-1,2,4-triazole (Htrz) dans lesquels les films de silice ont été trempés pendant 1h.

À la suite des différentes phases d'imprégnation censées aboutir à la formation d'un polymère de triazole à base de Fe(II), il est donc possible de former tant le polymère $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz}^-)]^+$ (A) que le polymère $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ (B) au sein des films de silice. Cependant, on s'attend plus à la formation du complexe (B) qu'à celle du (A) au sein des mésopores. Notre raisonnement est fondé sur la présence du ligand 1,2,4-triazolato (trz^-), présent dans le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz}^-)]^+$, qui est susceptible d'être éjecté des mésopores par répulsion électrostatique avec les groupements silanolate (Si-O^-) du film de silice.

D'autre part, le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{SO}_4)$ est très soluble dans l'eau contrairement à la plupart des polymères de Fe(II)-triazole. Cette situation présente un avantage dans la mesure où on pourra par exemple enregistrer son signal redox en solution aqueuse et s'en servir comme référence pour le complexe qui sera formé dans les films de silice ($[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$, x étant un nombre entier naturel). Nous avons également suivi l'évolution temporelle de la bande d'absorption visible de 5 mM $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{SO}_4)$ en solution aqueuse. On observe, qu'une fois le complexe additionné en solution, celle-ci devient instantanément rose avec une bande d'absorbance centrée à 532 nm ($t = 0$ min). Cependant, au cours du temps, la coloration de la solution devient de plus en plus incolore. À $t = 35$ min, nous avons remarqué que celle-ci était devenue totalement transparente, ce qui est révélé par une disparition totale de l'absorbance. Une telle situation peut être liée soit à une oxydation partielle, soit une décomposition du complexe en solution (Fig. 1).

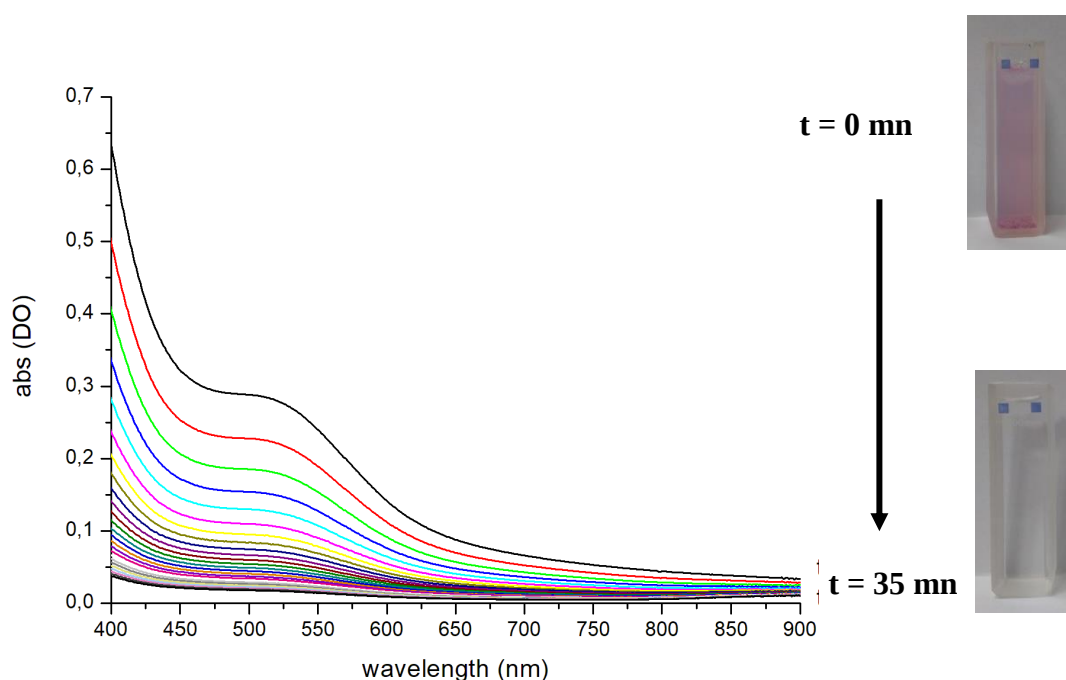


Figure 1 : Evolution temporelle du spectre d'absorption UV-vis de 5 mM de complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ en solution aqueuse.

Après imprégnation du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$ dans les films de silice, la couleur de la silice est restée inchangée (Image 1B). L'approche d'immobilisation par imprégnation a déjà été utilisée pour la formation / encapsulation de ce type de complexe^{132,133,97} et conduit en général à un changement de coloration du matériau hôte pour une coloration rose caractéristique du complexe à l'état fondamental (BS). (Image 1A).

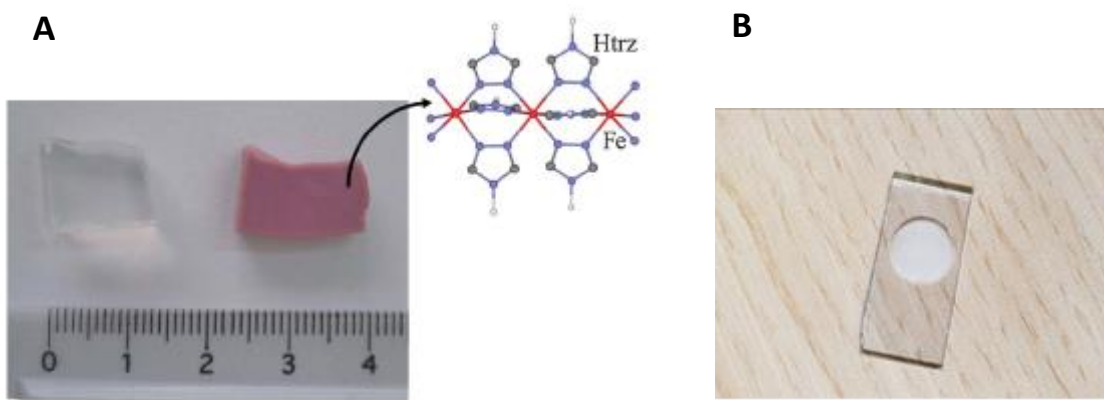


Image 1 : A) Monolithes de silice avant (transparent) et après (rose) encapsulation du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^{-22}$; B) Film mince de silice après encapsulation du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$

Le fait que les films de silice n'aient pas changé de couleur après les différentes phases d'imprégnation laisse entrevoir que soit le complexe ne s'est pas formé, soit qu'il est immobilisé dans l'état HS. Akio *et al*¹³⁴ avaient observé, qu'après la formation du polymère $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans des membranes de nafion, celles-ci étaient restées incolores à température ambiante. Les mesures magnétiques réalisées ultérieurement sur les membranes de nafion modifiées par le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$, révélaient que le complexe s'était immobilisé dans l'état HS.

En vue de montrer la formation d'un polymère de triazole, nous avons réalisé des mesures de voltamétrie cyclique, spectroscopie d'absorption UV-visible et Raman sur le film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2$.

II.1.2 Réponse électrochimique du nanocomposite $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2$ par voltamétrie cyclique

La Fig. 2A correspond aux voltammogrammes cycliques enregistrés, dans une solution aqueuse contenant 0,1 M NaNO_3 , sur des films de silice non modifiés (avant et après extraction du CTAB). Ceux-ci ne présentent pas de signaux redox. Cette observation est tout à fait correcte car la silice n'est pas conductrice. La Figure 2B présentent les courbes I-E de 5 mM complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{SO}_4)$ enregistrées dans une solution aqueuse 0,1 M NaNO_3 .

On rappelle au passage que le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^{-2+}$ n'est pas soluble dans l'eau et dans bien de solvants organiques (ACN, DMF etc...). On observe sur la figure 2B, une vague de réduction

irréversible à un potentiel de pic cathodique de -0,24 V ainsi qu'un faible signal anodique mal défini au voisinage de +1V.

Les propriétés électrochimiques de cette famille de complexes ont été très peu étudiées dans la littérature. Scott *et al*¹³⁵ ont réalisé des mesures de voltamétrie cyclique sur le $[\text{Fe}(\text{ATF})_3]^{2+}$ (ATF= [(4H-1,2,4-triazol-4-yl)amino]methylferrocene), dissout dans une solution d'acétonitrile 0,1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, en utilisant une électrode de carbone. Les ligands triazole utilisés pour la synthèse dudit complexe étaient modifiés par des groupements ferrocènes. Les seuls signaux redox qu'ils parvinrent à voir étaient ceux des groupements ferrocènes fonctionnalisés à la chaîne principale du polymère de triazole. Ils ne purent cependant mettre en évidence l'électroactivité propre à la chaîne polymérique de Fe(II)-triazole. De ce précédent constat, l'allure des voltammogrammes du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ que nous avons enregistré est cohérente.

La réponse électrochimique du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{3+}@\text{SiO}_2$ (Fig. 2C), à pH~6, a une allure assez similaire à celle de 5 mM de complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ en solution aqueuse (pH~4). On remarque également que dans les mêmes conditions d'analyse, les courants cathodiques du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{3+}@\text{SiO}_2$ sont plus intenses et apparaissent à des potentiels plus cathodiques (-0,6 V) par rapport à ceux mesurés en solution (-0,25V) indiquant que la réduction du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{3+}$ est plus difficile au sein des films de silice, comparée à celle du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ en solution. Ce décalage de potentiels vers les valeurs cathodiques peut être lié à l'encombrement des pores par la grande taille des complexes de triazole.

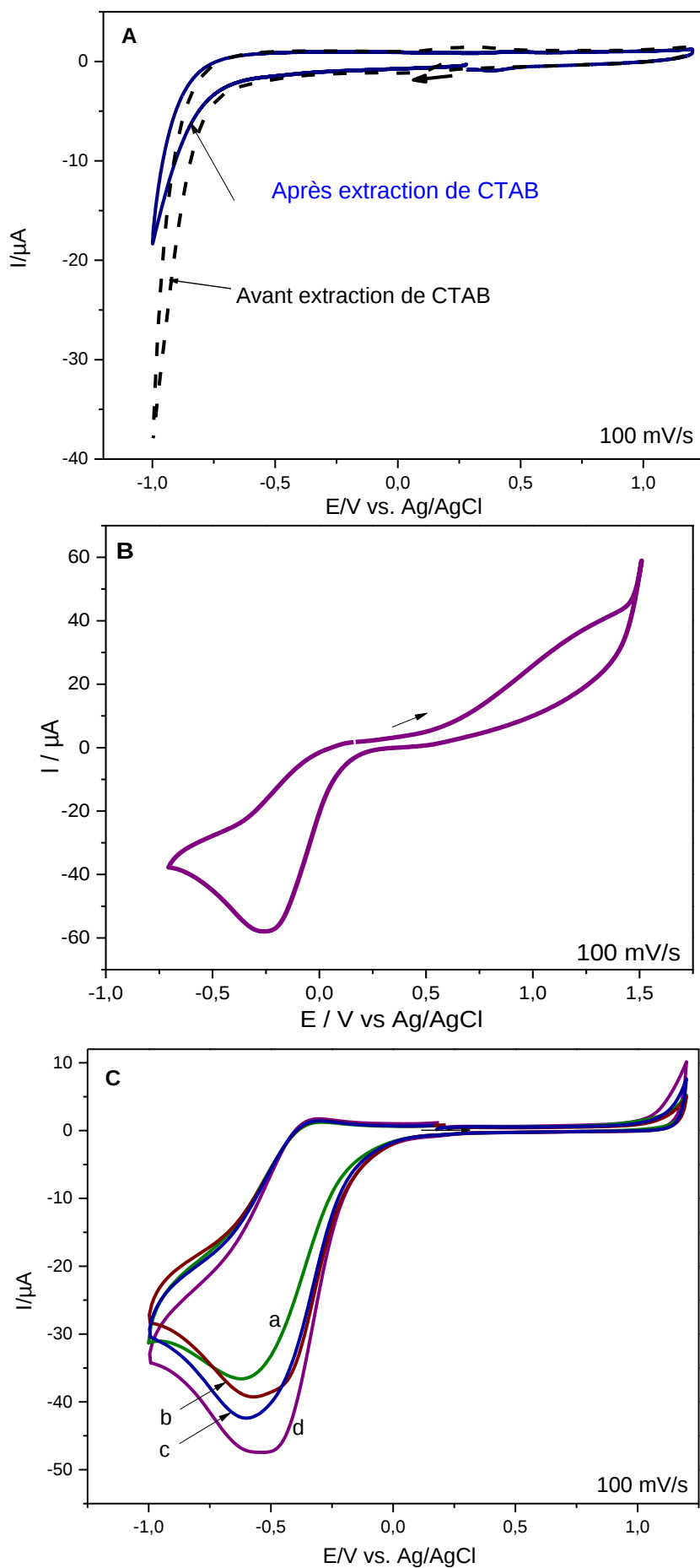


Figure 2 : Voltammogrammes cycliques A) dans les films de silice non modifiés avant et après extraction ; B) 5 mM $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]$ en solution aqueuse sur une électrode ITO non modifiée ; C) du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2$ suite à l'imprégnation dans une solution : a) ACN, b) MeOH, c) EtOH, d) DMF contenant 9 mM de Htrz. Électrolyte support: 0,1 M NaNO_3

Au nombre des facteurs jouant un rôle important dans la formation d'un complexe de coordination, on compte les solvants. Dans le but d'évaluer leurs contributions dans la formation du complexe au sein des mésopores, les films de silice non modifiés ont été trempés durant la deuxième phase d'imprégnation, dans différents solvants organiques : ACN, MeOH, EtOH, DMF contenant toutes 9 mM de Htrz. D'un solvant à l'autre, nous avons observé de légères variations des courants de pics cathodiques (Fig. 2C). Toutefois, ces variations de courants n'étaient pas si significatives pour conclure que le solvant employé joue un rôle prépondérant dans la formation des complexes au sein des films mésoporeux de silice. Les valeurs des courants de pics cathodiques enregistrés sont rapportées dans le **tableau 1**.

La voltamétrie cyclique n'a pas fourni de précieuses informations sur la présence du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$ car quoiqu'il en soit, on s'attend à des signaux redox à des potentiels positifs. Cependant, cela n'exclut pas sa présence. L'utilisation de la spectroscopie UV-vis pourrait être dans ce contexte un puissant outil de caractérisation. Le spectre d'absorption UV-vis de la poudre microcristalline $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{SO}_4)$ a servi de référence.

Solvants	ACN	DMF	EtOH	MeOH
Courants de pics cathodiques ($ I_{pc} /\mu\text{A}$)	36,4	47,2	42,6	39,2

Tableau 1 : Courants de pics cathodiques du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$ immobilisé dans la silice en fonction des solvants utilisés pour l'imprégnation du ligand

II.1.3 Nature des espèces confinées dans les films de silice

II.1.3.1 Caractérisation des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2$ par spectroscopie UV-vis

Nous avons débuté par la mesure du spectre UV-vis du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{SO}_4)$ sous forme de poudre microcristalline dans la région spectrale allant de 350 à 800 nm. La mesure du spectre d'absorption UV-vis de la poudre microcristalline $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{SO}_4)$ s'est effectuée en réflectivité. La figure 3 (insert) présente le spectre UV-vis du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{SO}_4)$. On aperçoit une bande d'absorption intense centrée à 532 nm attribuée à la transition d-d ($^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$). Cette bande d'absorption est en bon accord avec celles qu'on retrouve dans la littérature¹³⁶.

Le spectre d'absorption UV-visible du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2$ a été enregistré in situ (mesure effectuée directement sur l'électrode modifiée). En noir, sur la figure 3, nous avons le spectre d'absorption UV-vis des films de silice non modifiés. Il ne présente aucune absorption dans la région du visible car la silice est incolore, toutefois elle diffuse quelque peu la lumière. C'est la raison pour laquelle le spectre enregistré n'a pas une absorbance nulle. Par contre, après les phases successives d'imprégnation, le spectre d'absorption UV-vis du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2$ présente une bande d'absorption centrée à 465 nm (Fig. 3, rouge), donc décalée de celle du spectre de référence à 532 nm. Le décalage observé pourrait provenir de l'oxydation totale ou partielle du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$ en $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{3+}$. Cette remarque avait été déjà évoquée par Faulmann *et al*⁹⁷. En effet, ils avaient observé, après l'imprégnation du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^{2+}$ dans du xérogel, un jaunissement par endroit du composite formé. Ce jaunissement fût par la suite attribué à l'oxydation du complexe immobilisé au sein du xérogel. Dans l'état HS, la bande d'absorption du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$, présente dans le visible (532 nm), diminue au profit d'une nouvelle bande, peu intense, qui apparaît à 830 nm et qui correspond à la transition $^5\text{T} \rightarrow ^5\text{E}$. Le spectre UV-vis du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2$ ne présentait aucune bande dans cette région des longueurs d'ondes. En tenant compte des conditions de mesures assez difficile, nous n'avons pas pu déduire l'état de spin du complexe immobilisé dans la silice.

Une autre hypothèse, pouvant expliquer le fait qu'on ait des spectres d'absorption différents, serait tout simplement que le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$ dans la silice a une structure différente de celle du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ attendu. Pour élucider cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie Raman de résonance.

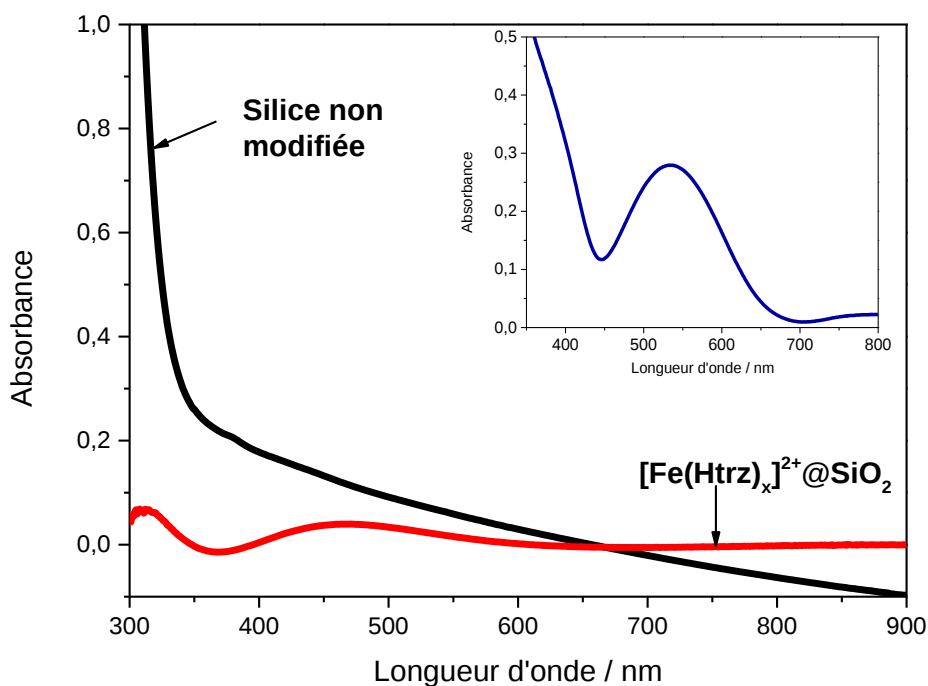


Figure 3 : Spectre d'absorption UV-Vis, des films de silice non modifiés (noir), du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$ (rouge) immobilisé dans la silice. Spectre d'absorption de la poudre microcristalline (insert)

II.1.3.2 Caractérisation des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2$ par spectroscopie Raman

Le spectre Raman de résonance du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$ immobilisé dans les films de silice a été enregistré à une longueur d'onde d'excitation de 532 nm. On parle de spectre Raman de résonance lorsque la longueur d'onde d'excitation du spectromètre Raman se situe dans la bande d'absorption du composé étudié. Le spectre Raman de résonance des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2$ (Fig. 4) présente deux bandes à 560 et 1100 cm^{-1} qui sont attribuées aux bandes d'élongations Si-O-Si des films de silice. On ne parvient pas à observer les bandes propres au complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$.

Comparé à certains matériaux denses tels que les monolithes de silice ou les membranes de nafion, utilisés comme hôte et dont les spectres Raman des complexes immobilisés sont bien définis, on peut attribuer l'absence de bandes propres au complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$ à la très faible quantité de complexe encapsulé.

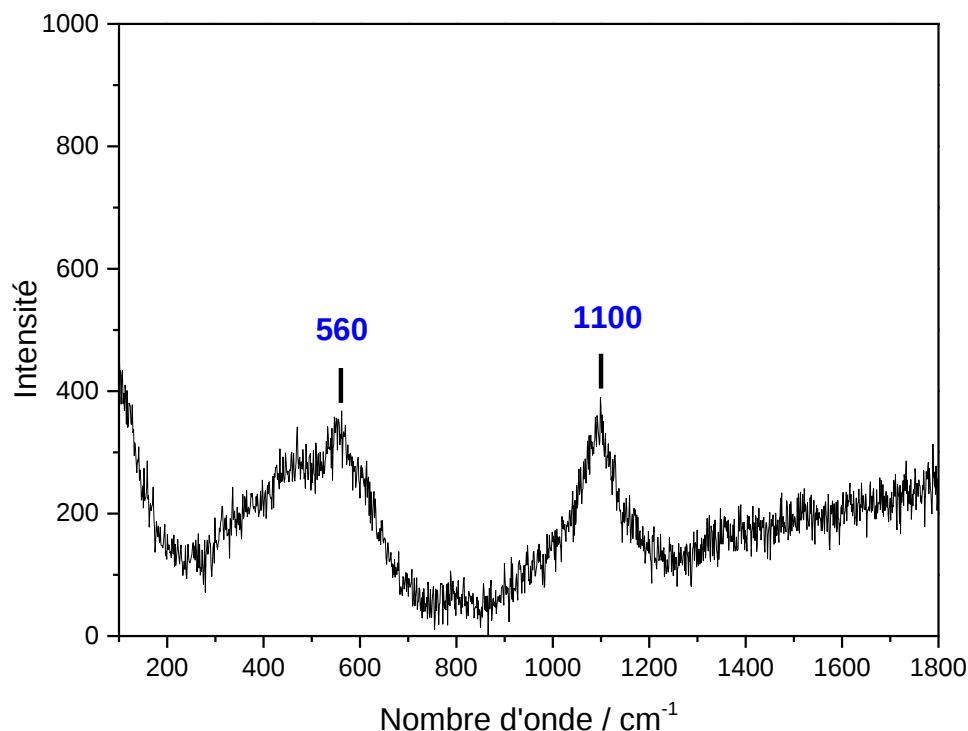


Figure 4 : Spectre Raman du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2$ enregistré sous excitation à 532 nm.

Les parois des films minces de silice non modifiés sont recouvertes de groupements silanolate (Si-O^-) répartis de façon inhomogène le long des parois. La non homogénéité des groupements silanolates et l'absence de fonctions organiques ou inorganiques susceptibles d'immobiliser durablement le cation métallique peut induire un effet de capillarité. En conséquence, la chaîne polymérique pourrait ne pas être maintenue au sein des films de silice.

Aussi, la nature du contre anion du complexe formé dans les mésopores peut influencer les propriétés finales du complexe. La fonctionnalisation des films de silice par des groupements organiques / inorganiques susceptibles de servir de contre anions et fixer durablement le complexe peut éventuellement solutionner le problème.

Nous avons donc entrepris de modifier par co-condensation, en se servant toujours de la méthode EASA, les parois des films de silice par des groupements sulfonates. L'élaboration de films de silice fonctionnalisés par co-condensation a l'avantage d'induire une répartition uniforme des groupements fonctionnalisés à la silice.

II.2 Imprégnation du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$ dans les films de silice fonctionnalisés par des groupements sulfonate

II.2.1 Utilisation du groupement sulfonate

L'utilisation de groupements sulfonate (R-SO_3^-), R étant un groupement alkyle ou aromatique, dans l'élaboration de nouveaux matériaux hybrides inorganiques-organiques suscite de plus en plus d'intérêts. L'une des raisons de cet intérêt grandissant pour le sulfonate vient du fait que ces matériaux peuvent être aisément utilisés comme matériaux fonctionnels grâce à leur flexibilité. De plus, compte tenu de leur acidité relativement forte, on pourrait s'attendre à ce que les groupements sulfonates interagissent faiblement avec les complexes de métaux de transition^{137,138}. Dans la majorité des cas, le sulfonate se comporte comme un contre anion non coordonnant^{139,140}. Toutefois, on trouve quelques exemples dans la littérature où les groupements sulfonates, tel que le trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3^-), agissent soit comme des ligands monodentés ou bidentés, soit comme ligands tridentés^{141,142,143} résultant en la formation de matériaux polymériques.

II.2.2 Mode opératoire

Le mode d'élaboration des films de silice modifiés par le thiol est décrit dans la partie expérimentale.

L'obtention de films de silice modifiés par des groupements sulfonate, passe par l'oxydation de groupements thiol présent dans les films de silice élaborés. Pour cela, après extraction du CTAB, les films de silice fonctionnalisés par le thiol ont été trempés successivement, pendant 30 min dans une solution d'eau oxygénée (30%) puis 15 min dans une solution aqueuse 0,1 M / H_2SO_4 .

La synthèse in-situ de complexes polymériques $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$ dans les films de silice modifiés par le sulfonate a été réalisée également en deux étapes. La première étape a consisté à les tremper, sous atmosphère d'azote, dans 10 mM d'une solution aqueuse de sulfate de fer (FeSO_4) pendant 2h. Par la suite, ils ont été trempés à nouveau pendant 1h dans une solution d'ACN 30 mM Htrz.

Le schéma 1 révèle les différentes étapes de formation du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$. Juste après l'immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$ dans la silice, la couleur des films de silice est restée inchangée.

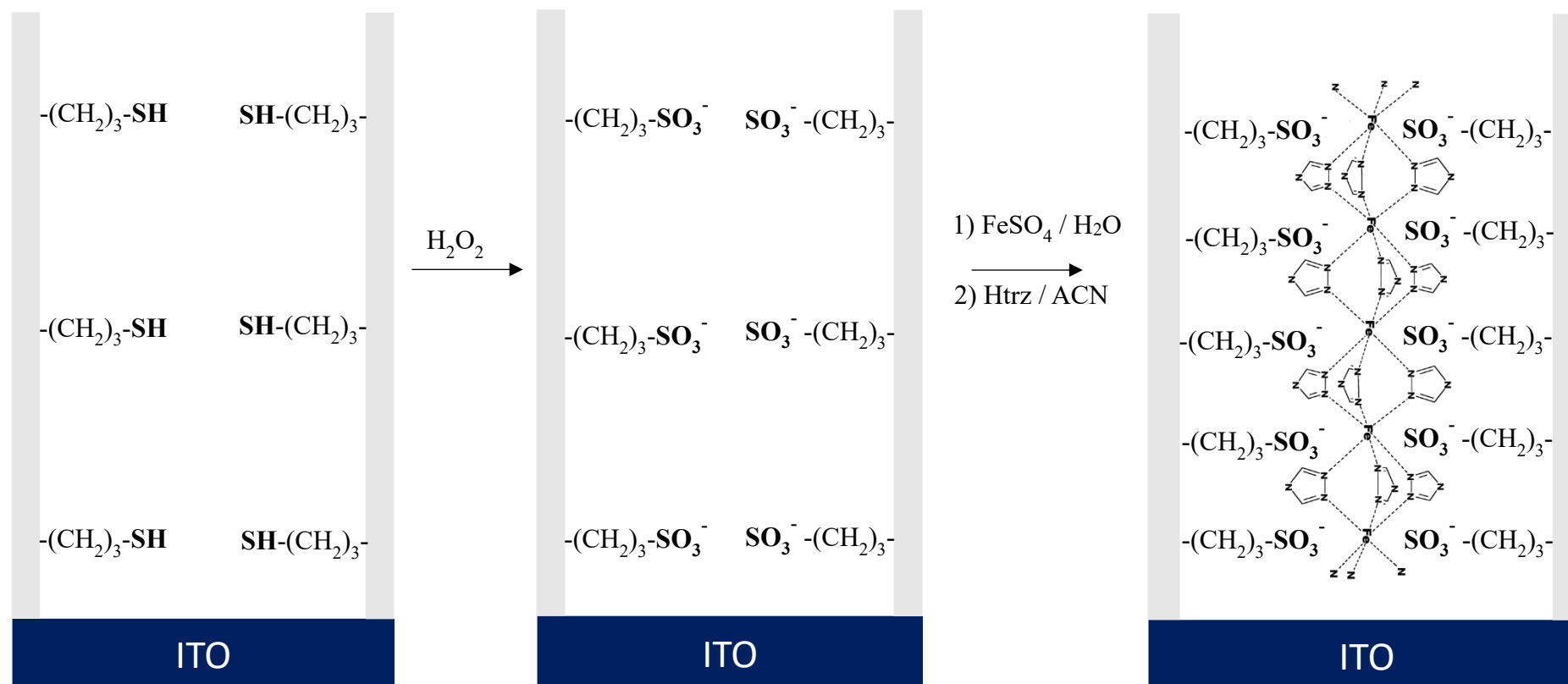


Schéma 1 : Différentes étapes de formation du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$

II.2.3 Réponse électrochimique des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ par voltamétrie cyclique

Les mesures de voltamétrie cyclique ont été réalisées dans une solution aqueuse 0,05 M H_2SO_4 . La figure 5A présente les voltammogrammes cycliques enregistrés sur le film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ à différentes vitesses de balayage (5 à 50 mV/s). On observe des voltammogrammes quasi-réversibles à 0,43 V vs Ag/AgCl (Fig. 5A) avec une différence entre le potentiel de pic anodique et le potentiel de pic cathodique ($\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c}$) de 0,24 V à une vitesse de balayage de 5 mV/s. Cette différence de potentiel ΔE_p augmente avec la vitesse de balayage (Fig. 6A). Les films de silice modifiés par le sulfonate ne présentent pas de signaux redox en revanche (insert Fig. 5A). Cela suggère que les signaux redox enregistrés sont effectivement dus à la présence du complexe électroactif formé au sein du film de silice. La superposition des signaux redox enregistrés au 1^{er} cycle et au 7^e cycle est présentée sur la figure 5B. Ces courbes ont été enregistrées à une vitesse de balayage de 5 mV/s lors de balayages successifs croissants de 5 à 50 mV/s, puis décroissants de 50 à 5 mV/s. Le rapport entre les courants de pics anodiques et cathodiques (I_a / I_c) sensiblement égal à 1, révèle que toute la quantité de complexe oxydé est aussitôt réduite lors du balayage de retour. Cela rend compte de la stabilité des complexes formés et de la réversibilité du processus.

La variation des courants de pics, directement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage notamment entre 5 et 30 mV/s (Fig. 6B), indique que le processus de transfert de charge est contrôlé par la diffusion^{98,144}. Au-delà de 30 mV/s, il se produit une déviation qui pourrait être liée à une limitation de la compensation de charges due à une forte densité de complexes immobilisés dans les films de silice.

L'intégration des courants de pics anodique permet d'accéder à la valeur de la charge $Q = 5,67.10^{-4}$ C. Aussi, le nombre de moles de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$ immobilisé dans les films de silice étant proportionnel à la charge ($n = Q / F$), on obtient une valeur de $n = 5.87.10^{-9}$ mol.

On peut dès lors déduire la concentration de surface $\Gamma = n / A$ (A étant la superficie de l'électrode dont le diamètre vaut 5 mm)

$$\Gamma = 2,9.10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$$

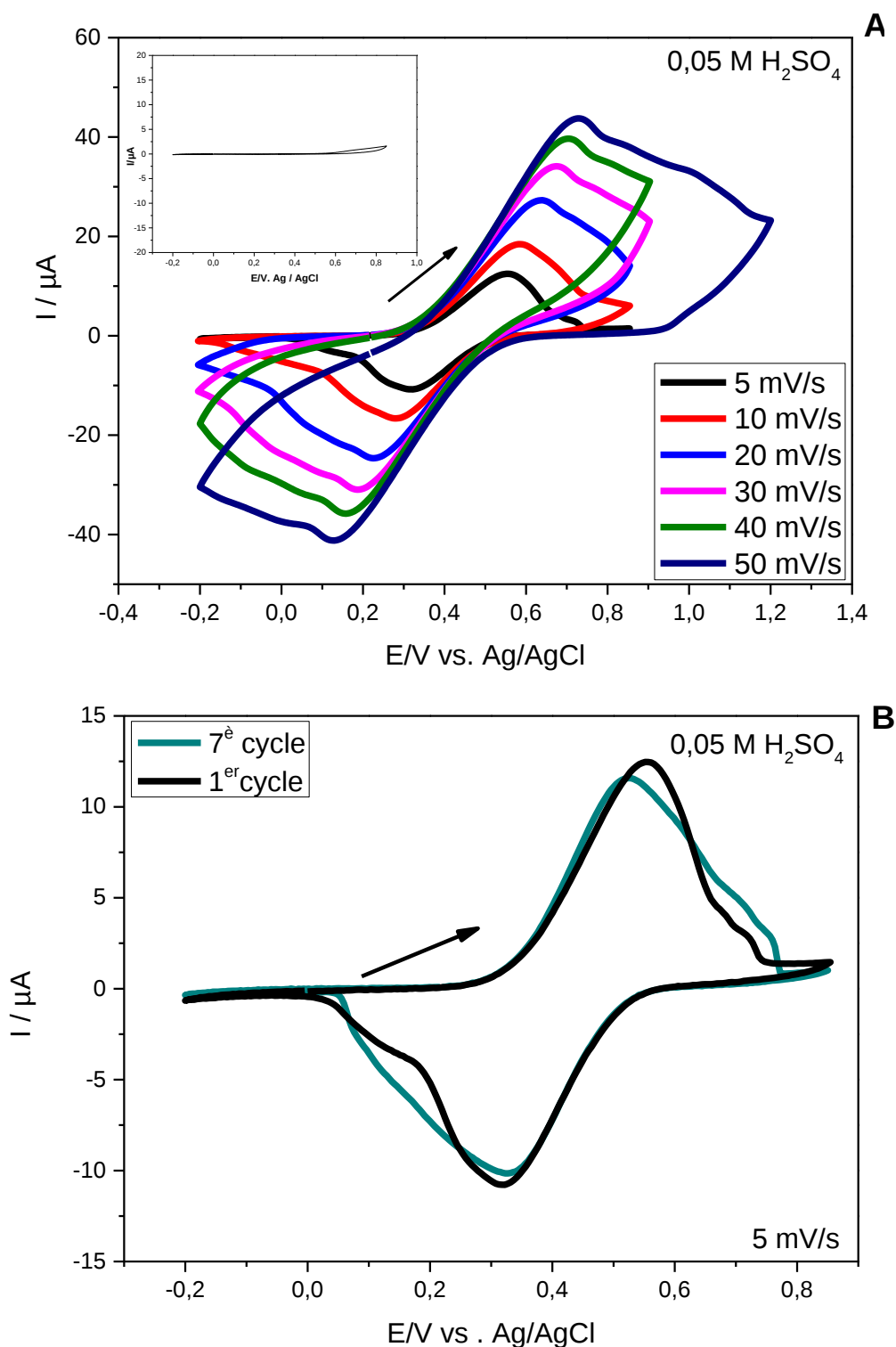


Figure 5 : Voltampérogrammes cycliques du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$, immobilisé dans les films de silice modifiés par le sulfonate, enregistrés dans une solution aqueuse 0,05M H_2SO_4 , A) à des vitesses de balayages variant de 5 à 50 mV/s ; B) superposition du 1^{er} et du 7^e cycle. Insert : voltammogrammes des films de silice modifiés par le sulfonate.

En tenant compte de l'épaisseur du film de silice qui est de 180 nm et de sa densité¹⁴⁵ ($\sim 0,8 \text{ g. / cm}^3$), on estime la quantité de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$ dans le film de silice à $2.10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$, c'est-à-dire un ordre de grandeur supérieur à ce qu'il avait été possible d'atteindre par l'approche d'encapsulation « one pot » (cf chap II.3)

La voltamétrie cyclique est une technique de caractérisation dite transitoire qui permet de mettre en évidence les transferts d'électrons ayant lieu au voisinage de l'électrode. Dans ces conditions, les signaux ci-dessous concernent les espèces électro-actives, encapsulées dans la silice, situées au voisinage de l'électrode.

En considérant que la structure polymérique du complexe de triazole est maintenue au sein des mésopores, les centres électro-actifs éloignés de la surface de l'électrode ne peuvent prendre part aux réactions de transfert de charge que par le biais d'un saut d'électrons entre les centres métalliques adjacents^{146,147}.

Remarquablement, ces signaux redox sont totalement différents de ceux du complexe imprégné dans la silice non modifiée. La différence majeure entre ces courbes est liée à l'introduction des groupements sulfonate dans les films de silice, qui peuvent à la fois jouer le rôle de contre anion et / ou favoriser le maintien de structure du polymère au sein du film de silice compte tenu de leur répartition uniforme tout au long des parois. Cependant, ces voltammogrammes étant également différents de ceux du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dissout en solution aqueuse, il est possible que le complexe formé au sein des films de silice soit sous forme de dimères ou de molécules isolées. Dans la mesure où le complexe serait immobilisé sous forme de molécules isolées, cela suppose que les centres électro-actifs sont suffisamment proche pour favoriser le saut d'électrons entre sites adjacents.

Ces observations révèlent le rôle prépondérant joué par les contre anions dans l'encapsulation de complexes de coordination dans des matrices à l'échelle nanométrique.

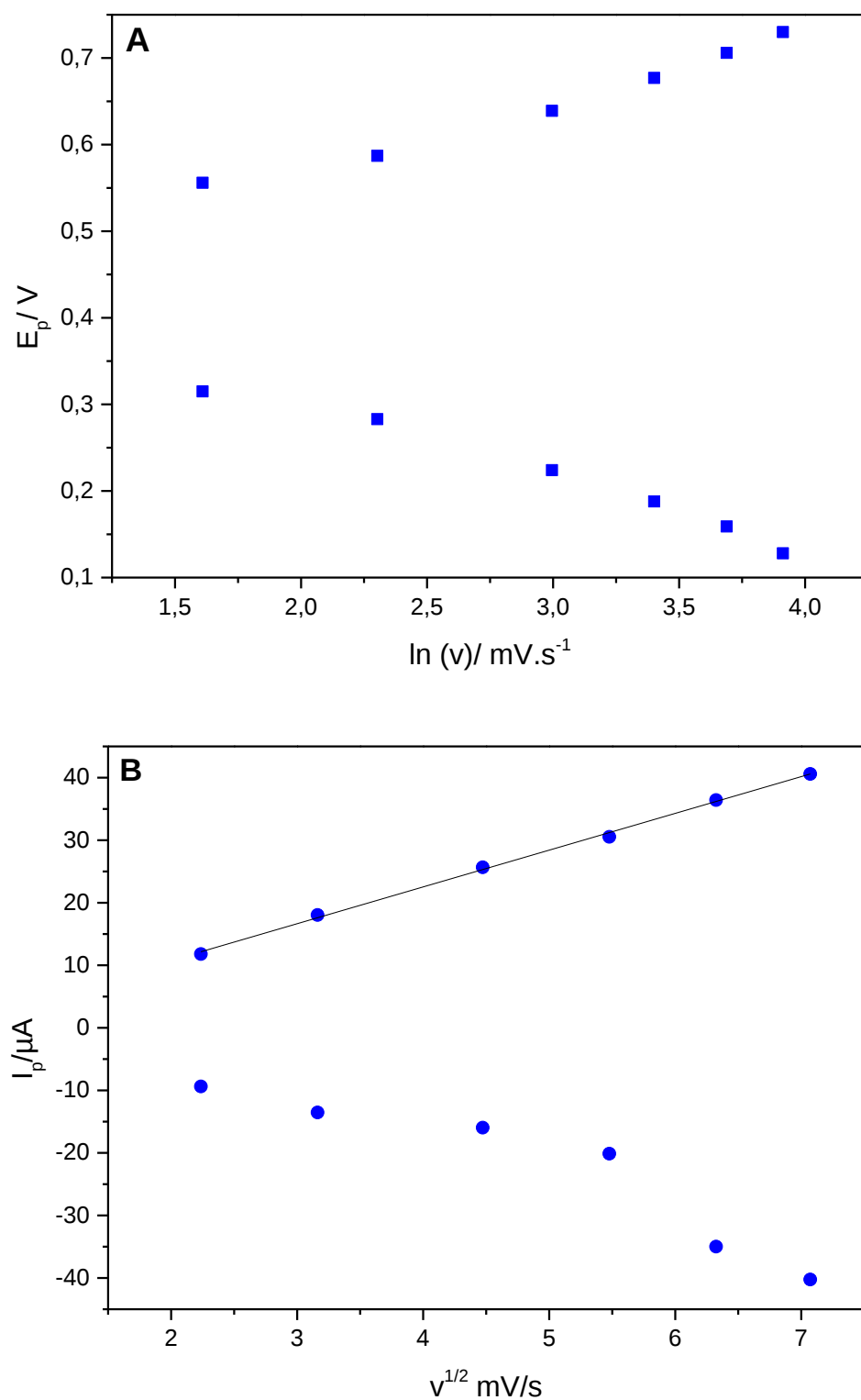


Figure 6: A) Variation des potentiels de pics en fonction du logarithme de la vitesse de balayage, B) variation linéaire des courants de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

II.2.4 Caractérisation optique des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$

La figure 7 présente les spectre d'absorption UV-vis des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$. Ces spectres ont été enregistrés, in-situ, à température ambiante entre 300 et 900 nm. Pour rappel, juste après la formation du complexe dans les films de silice, la couleur de ceux-ci est restée inchangée (Image insert Fig. 7A). Le spectre d'absorption UV-vis des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$, juste après leur élaboration (Fig. 7A), ne présente aucune bande d'absorption dans le visible ni à 830 nm, région caractéristique de l'état HS du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$. Contrairement aux observations faites sur le complexe formé dans les films de silice non modifiés, la réponse électrochimique du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ nous permet de confirmer la présence d'un complexe de Fe(II) au sein du film de silice. L'interprétation de ce spectre serait que, le complexe formé dans les films de silice modifiés par le sulfonate est dans l'état HS mais l'intensité de la bande d'absorption est trop faible pour être détectée.

Contre toute attente, le film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ exposé à l'humidité de l'air pendant 6 mois environ avait pris une coloration rose (insert Fig. 7B), couleur caractéristique de l'état LS. Le spectre d'absorption enregistré à nouveau montre une bande large centrée à 535 nm qui correspond à la transition d-d ($^1\text{A}_{1g} - ^1\text{T}_{1g}$) de l'état LS. On observe aussi une bande à 830 nm qui pourrait correspondre à un résidu de l'état HS (Fig. 7B), ou un artefact.

Sous forme cristalline, les polymères de triazole de type $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]^{2+}$ avec $\text{R} = \text{H}$ ou NH_2 , présentent généralement une transition de spin entre -110°C et 107°C ^{148,149} qui s'accompagne d'un changement de coloration de rose à blanc. Ce changement de coloration des films de silice révèle un thermochromisme des nanocomposites, qui pourrait s'accompagner d'une transition de spin. Si tel était le cas, quel serait l'origine ?

Il est connu que le phénomène de transition de spin a lieu sous l'effet de la température, d'un champ magnétique, d'une excitation lumineuse ou de la pression. On note aussi que d'autres facteurs tels que la nature de la matrice hôte, la nature du contre anion ou encore la présence d'eau dans le milieu réactionnel peuvent influencer la température de transition de spin. L'influence de l'eau sur la transition de spin a été étudiée, dans la littérature¹⁵⁰, par ajout de groupements capable de former des liaisons hydrogènes avec l'eau dans des solutions de $[\text{Fe}(\text{II})\text{-triazole}]$. Il s'est avéré que les molécules d'eau non-coordinées avaient une influence sur la transition de spin de divers complexes à l'état solide^{151,152,153}. Dans la majorité des cas, l'eau agit comme un stabilisateur de l'état bas spin à l'exception de certains cas¹⁵⁴.

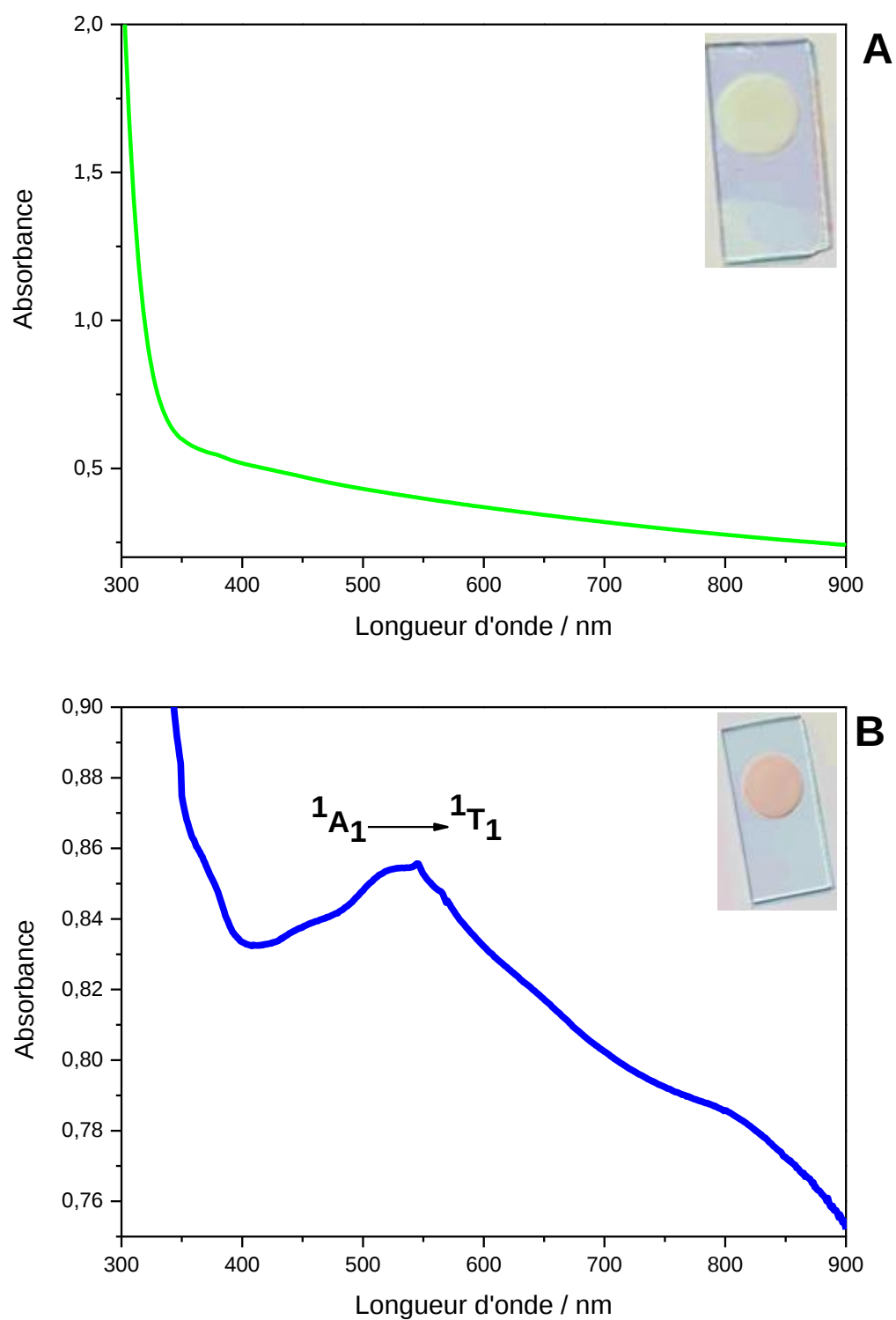


Figure 7 : Spectre UV-vis du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$; A) juste après encapsulation, B) après séchage à température ambiante pendant 6 mois environ

Braünlich *et al* avaient réalisé une expérience sur l'influence de traces d'eau sur la transition de spin en solution. Après dissolution du complexe $[\text{Fe}(\text{C}_{16}\text{trz}_3)](\text{DBS})_2$; (DBS : 4-dodecylbenzenesulfonate) dans du toluène contenant des traces d'eau, ils observaient que le mélange prenait une coloration rose (caractéristique de l'état LS). Par contre, lorsque la solution était séchée, à l'aide d'un tamis moléculaire, celle-ci devenait incolore (caractéristique de l'état HS). Exposée à l'humidité de l'air, la solution précédente redevenait rose¹⁵⁵. La cause de la dépendance de la transition de spin vis-à-vis de l'eau est attribuée aux liaisons hydrogènes formées. Le mécanisme proposé est basé sur le fait que la présence d'eau dans le milieu réactionnel modifie la structure du complexe. Par ailleurs, dans le cas des films minces de silice obtenus après extraction du surfactant sont hautement sensibles à l'humidité de l'air. Il est probable que l'exposition des films de silice à l'air libre, après les phases d'imprégnation, ait engendré davantage une absorption d'eau. L'eau absorbée par la silice va donc former des liaisons hydrogènes avec les groupements sulfonates et/ou les ligands triazoles. Il est possible ensuite que le réseau de liaisons hydrogènes formé autour des sites actifs verrouille les longueurs de liaisons Fe-N à une distance favorisant l'état LS du complexe de triazole.

D'autre part, Zhao *et al*¹³⁰, lors du confinement du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ encapsulé dans les pores de silice mésoporeuse MCM 41, mirent également en évidence l'influence de l'eau sur la transition de spin en milieu confiné. Leurs travaux ont révélé que la présence d'eau dans la matrice était susceptible d'exercer une pression de confinement, ce qui pourrait favoriser également la formation de l'état LS.

Nous avons, pour cette raison, mesuré les spectres d'absorption UV-vis du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ entre 298 K et 350 K. A 298 K, les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ présentent une bande d'absorption centrée à 535 nm (Fig. 8A, courbe bleue). Le nanocomposite a été alors chauffé à 350 K pendant environ 5 min puis son spectre d'absorption a été à nouveau mesuré. On observe une diminution de la bande d'absorption principale à 535 nm (Fig. 8A, courbe rouge) qui ressemble au spectre enregistré juste après la formation du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ (Fig. 7A). Par la suite, on a laissé le film refroidir à température ambiante, tout en mesurant son spectre d'absorption régulièrement. On observe que la bande d'absorption du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ revient progressivement à sa valeur initiale (Fig. 8B). Cette situation met en évidence une transition de spin induite par la température et montre bien que c'est la présence d'eau dans le film qui en est à l'origine.

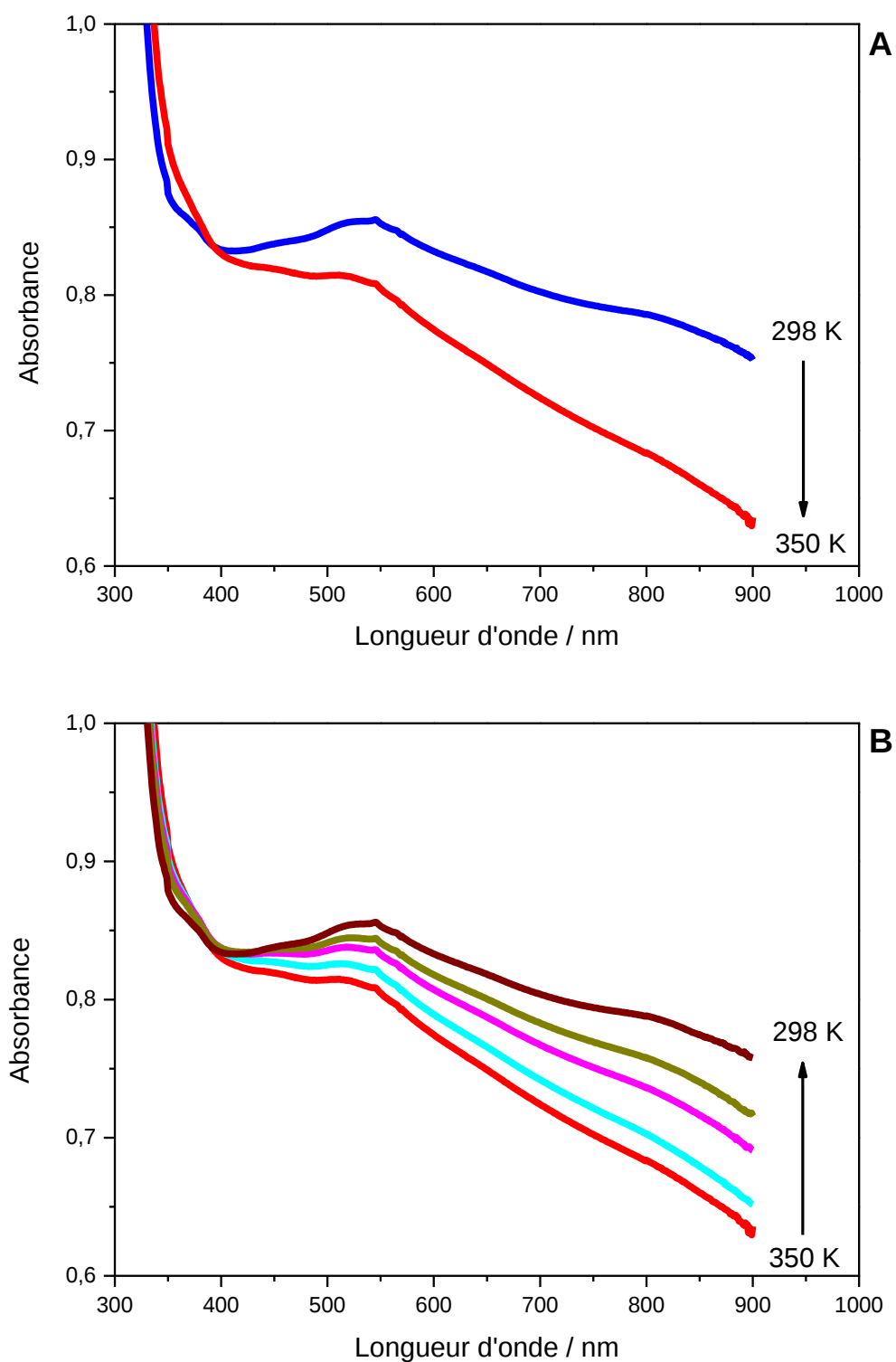


Figure 8 : Variation du spectre d'absorption UV-vis des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$, A) après chauffage à 350 K, B) pendant le refroidissement progressif du film à température ambiante.

De tout ce qui précède, il apparaît que l'absorption d'eau par les films de silice, exposés à l'humidité de l'air, est à l'origine du changement de coloration observée et donc responsable de la transition de spin au sein des films de silice.

II.2.5 Caractérisation structurale du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ par spectroscopie Raman

Le spectre Raman de résonance de la poudre microcristalline $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{SO}_4$ à l'état LS a été enregistré à température ambiante avec un faisceau d'une longueur d'onde de 532 nm pour servir de référence. La figure 9A montre le spectre Raman de résonance de la poudre microcristalline. Les bandes à 1309 cm^{-1} , 1446 cm^{-1} et 1535 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation du noyau triazole. A 1060 cm^{-1} et 1166 cm^{-1} on observe les vibrations de déformations C-H et N-H. La région des nombres d'ondes inférieures à 400 cm^{-1} présente deux bandes à 206 et 289 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations d'élongations Fe-N et vibrations de déformation N-Fe-N^{156,157}. Très sensibles à l'état de spin du complexe, les bandes présentes dans cette région apportent de précieuses informations sur l'état de spin du complexe. En effet, lorsqu'on passe de l'état LS à l'état HS et vice versa, on observe un décalage et/ou la disparition de ces bandes. En exemple, on peut citer le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ dont la bande d'élongation Fe-N, à l'état LS, comprise entre 200 et 300 cm^{-1} disparaît lorsque ce dernier passe dans l'état HS¹⁵⁶.

Le spectre Raman de résonance du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ a été enregistré dans les mêmes conditions que celui de la poudre microcristalline $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$. Le spectre du film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ enregistré juste après sa formation présente une bande à 574 cm^{-1} et l'autre à 1100 cm^{-1} qui sont attribuées à la silice (Fig. 9 B2). Pour une raison que nous ignorons pour l'instant, nous n'avons pas réussi à observer les bandes propres au complexe immobilisé. A l'opposé, le spectre Raman enregistré lorsque le film avait pris la coloration rose présente des bandes bien distinctes (Fig. 9 B1). On note essentiellement la présence de bandes dans la région de nombre d'onde supérieur à 1000 cm^{-1} . Les bandes à 1619 , 1554 , 1487 , 1375 , 1293 , 1259 cm^{-1} qui sont attribués aux vibrations d'élongation du noyau triazole. Tout comme observé sur le spectre de la poudre microcristalline $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$, les bandes à 1157 cm^{-1} et 1059 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement aux vibrations de déformations N-H et C-H. Ces dernières sont quelque peu décalées par rapport à celle de la poudre microcristalline. Aucune

bande n'était perceptible dans la région des nombres d'ondes inférieures à 400 cm^{-1} , laissant supposer que le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}$ ne s'est pas formé au sein des films de silice modifiés par le sulfonate. Pourtant les précédentes mesures de voltamétrie cyclique et de spectroscopie d'absorption UV-vis indiquent la présence d'un complexe de Fe^{2+} -triazole dans l'état LS dans les films de silice. Tobon *et al*¹⁵⁸ avaient enregistré le spectre Raman de résonnance de particules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})^-]$, recouvertes d'une fine couche d'or, sous une longueur d'onde d'excitation de 532 nm. Ils n'avaient pas réussi à observer les bandes correspondantes aux vibrations Fe-N et N-Fe-N de la sphère de coordination du complexe. Le spectre Raman de résonnance des mêmes particules, enregistré sous excitation avec une longueur d'onde de 325 nm, était de meilleur qualité avec des pics bien définis dans la région inférieure à 400 cm^{-1} . De ce constat, les conditions d'enregistrement des spectres Raman de résonnance ne sont visiblement pas appropriées. La mesure du spectre Raman des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ dans des meilleures conditions de résonnance pourrait solutionner le problème. Ne disposant pas d'un large choix de longueurs d'ondes d'excitation, cette vérification n'a pu être faite.

Quoiqu'il en soit, le spectre Raman de résonnance des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ est différent de celui de la poudre microcristalline $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{SO}_4$. On déduit donc que le complexe immobilisé au sein des films de silice modifiés par le sulfonate n'a pas la même structure que celle du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ choisi comme référence. D'autre part, il est possible d'induire la transition de spin de ce type de complexe en augmentant la puissance du laser¹⁵⁸. Toutes nos tentatives d'induire la transition de spin du complexe immobilisé dans la silice sous irradiation ont été un échec.

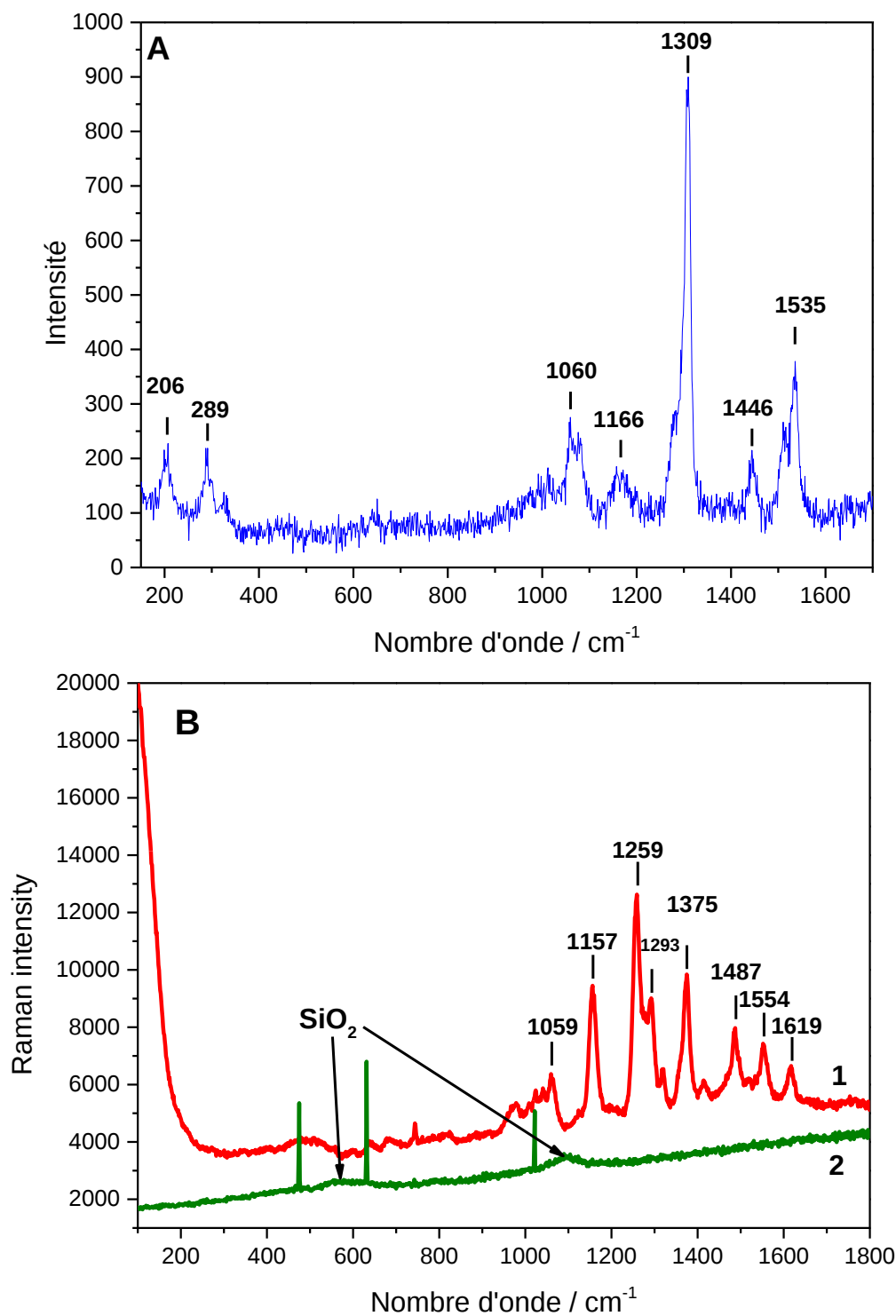


Figure 9 : Spectre Raman obtenu sous excitation à une longueur d'onde de 532 nm, a) de la poudre $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans l'état LS ; b) des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ après encapsulation immédiate (noir) ; après exposition à l'humidité de l'air pendant 6 mois (rouge)

III. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons utilisé l'approche d'encapsulation par imprégnation successive sur les films de silice non modifiés et fonctionnalisés par la fonction sulfonate. Les caractérisations électrochimiques réalisées sur les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2$ n'ont pas permis de mettre en évidence la présence d'un complexe de Fe(II) au sein du film. En effet, les voltammogrammes enregistrés présentaient une vague de réduction irréversible localisée dans la région des potentiels négatifs. L'allure « inattendue » de ces voltammogrammes a été attribuée à la nature du complexe de triazole lui-même qui, dissout en solution aqueuse, ne présentait pas un signal bien défini. En outre, les mesures d'absorption UV-vis réalisées in-situ présentaient une bande d'absorption à 485 nm tandis qu'on s'attendait à une bande d'absorption aux environs de 532 nm. Ce décalage peut être lié à une éventuelle oxydation du complexe dans les films de silice ou encore au fait que la structure polymérique du complexe ne soit pas maintenue au sein des films de silice non modifiés en raison de la répartition inhomogène des groupements silanolates (Si-O^-) le long des mésopores. L'absence de groupements fonctionnels, pouvant servir de contre anion, a également été évoqué comme étant un obstacle à la formation in situ du polymère de triazole au sein des films de silice non modifiés.

En vue d'intégrer et favoriser une répartition uniforme de groupements fonctionnels pouvant servir de contre anion au complexe de triazole, des films de silice modifiés par le sulfonate ont été élaborés par co-codensation en se servant de la méthode EASA.

Les mesures de voltamétrie cycliques réalisées sur le film $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$ révèlent des signaux redox quasi-réversibles dans la région des potentiels positifs, en bon accord avec un complexe de Fe(II). Les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$, juste élaborés, ne présentent aucune bande d'absorption dans la région du visible. Exposé à l'humidité de l'air pendant une période de 6 mois, ces films ont pris une coloration rose. Le spectre d'absorption UV-vis mesuré à nouveau présente une bande d'absorption centrée à 532 nm (caractéristique de l'état LS). Cette situation peut être interprétée par le fait que, juste après les phases successives d'imprégnation, le complexe formé au sein des mésopores est dans l'état HS puis passe dans l'état LS. L'origine de cette transition a été attribuée à l'absorption de molécules d'eau, par les films de silice, présentent dans l'air. Cependant, le spectre Raman de résonnance du complexe auquel on s'attendait dans les films de silice, c'est-à-dire le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$, est différent de celui des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_x]^{2+}@\text{SiO}_2@\text{SO}_3^-$. La structure du complexe formé au sein du film de silice modifié par le sulfonate est donc différente de celle du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$. Il est donc

difficile de tirer des conclusions fiables quant à l'efficacité de cette approche d'immobilisation, basée sur l'utilisation des films de silice modifiés par le sulfonate comme matrice, car nous n'avons pas réussi à décrire la nature du complexe au sein des films de silice.

Toutefois, la présence du sulfonate au sein des films de silice a permis d'obtenir des résultats cohérents du point de vue de l'électrochimie et de la spectroscopie UV-vis. La difficulté majeure rencontrée dans l'immobilisation du polymère de triazole, par imprégnation, dans les films de silice modifiés par le sulfonate est qu'on ne parvient pas à contrôler les conditions favorisant la transition de spin au sein du film.

L'immobilisation de complexe mononucléaire à transition de spin, dans les films de silice modifiés par le sulfonate, pourrait permettre d'évaluer de façon objective l'efficacité de cette approche et discuter des obstacles rencontrés durant nos tentatives de formation du polymère $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$.

Chapitre IV

Immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par interactions électrostatiques et covalentes dans les films de silice élaborés par la méthode EASA : étude comparée et applications

I.	Introduction.....	1233
II.	Immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par des liaisons covalentes dans des films de silice élaborés par la méthode d'auto-assemblage assistée électrochimiquement (EASA) .	1255
II.1	Synthèse de films de silice modifiée par la fonction azoture	1266
II.2	Couplage de la méthode EASA aux réactions de chimie click	1266
II.3	Complexation in situ de $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')]^{2+}$ dans les films de silice modifiés par le ligand bpy'	1277
II.4	Caractérisation des films $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')]^{2+}$	13131
II.4.1	Caractérisation électrochimique des films $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')]^{2+}$ à l'aide de sondes redox.....	13131
II.4.2	Caractérisations des films $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')]^{2+}$ par spectroscopie Infrarouge.....	1333
II.4.3	Organisation de la mésoporosité des films en fonction du taux de fonctionnalisation en azoture	1399
II.4.4	Conformation structurale du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')]^{2+}$ au sein des films : effet de confinement.....	1399
II.4.5	Caractérisation des films $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')]^{2+}$ par diffraction des rayons X.....	1444
II.4.6	Propriétés électrochimiques des nanocomposites	1455
II.4.7	Propriétés optiques des nanocomposites	15151
III.	Immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par des interactions électrostatiques dans les films de silice élaborés par la méthode d'auto-assemblage assistée électrochimiquement (EASA).....	1588
III.1	Synthèse de films de silice fonctionnalisée par le sulfonate	1588
III.2	Formation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans les films de silice modifiée par le sulfonate.....	1588

III.3	Caractérisations des films de silice modifiée par le sulfonate déposés à la surface de l'ITO.....	16161
III.3.1	Mesure de la perméabilité des films de silice modifiés par la fonction sulfonate, à l'aide de sondes redox	16161
III.3.2	Organisation de la mésoporosité des films de silice en fonction du taux de fonctionnalisation en sulfonate	1644
III.3.3	Caractérisation électrochimique du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé par des interactions électrostatiques au sein des films de silice modifiés par le sulfonate	1666
III.3.3.1	Voltamétrie cyclique de la sonde redox $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ dans les films $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$	1666
III.3.3.2	Voltamétrie cyclique du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans les films de silice.....	1677
III.3.4	Co-immobilisation par interactions électrostatiques des complexes $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans les films de silice modifiée par le sulfonate	1744
III.3.5	Conformation structurale du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans les films de silice.....	1777
III.3.6	Caractérisation optique du nanocomposite $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé par interactions électrostatiques dans la silice	18080
III.3.6.1	Mesure d'absorption UV-Vis.....	18080
III.3.6.2	Mesures de spectroélectrochimie	18181
III.4	Etude de la transition de spin photo-induite du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé par des liaisons covalentes dans les films de silice	1866
III.5	Etude comparée des approches d'immobilisation (interactions électrostatiques et liaisons covalentes) du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans les mésopores des films minces de silice.....	19292
III.5.1	Approche d'immobilisation par liaisons covalentes du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})]^{2+}$..	19292

III.5.2	Immobilisation par interactions électrostatiques dans les films de silice modifiée par le sulfonate	1944
IV.	Conclusions	1988

Chapitre IV

Immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par interactions électrostatiques et covalentes dans les films de silice élaborés par la méthode EASA : étude comparée et applications

I. Introduction

L'intérêt croissant pour les matériaux moléculaires photo-commutables est motivé essentiellement par le désir de pouvoir contrôler leurs propriétés optiques, électriques et magnétiques. Ceci permet d'entrevoir la conception de dispositifs de stockage d'information ou encore de dispositifs à mémoires optiques à l'échelle nanométrique⁹. Aux nombres des candidats potentiels favorisant une telle action, on compte le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Ses propriétés photo-physiques sont représentatives de la grande majorité des complexes Fe(II)-polypyridine. Le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ appartient à la famille des complexes dits à transition de spin. Il peut commuter, par photo-excitation, d'un état fondamental (BS, $^1\text{A}_1$) vers un état excité (HS, $^5\text{T}_2$), à des échelles de temps très courts. Ce phénomène est communément appelé LIESST « Light Induced Excited Spin State Trapping¹⁵⁹ ». Depuis la découverte de l'effet LIESST, l'étude des mécanismes de relaxation s'effectue soit en solution, soit à l'état solide.

McGarvey *et al*^{160,161} ont découvert que pour un grand nombre de complexes de polypyridine à base de Fe^{2+} et Fe^{3+} , en solution, l'état HS peut être peuplé efficacement, au détriment de l'état LS, sous excitation par laser pulsé. Les solvants dans lesquels s'effectuent les mesures de relaxation peuvent influencer la constante de temps de relaxation (τ). En effet, le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en milieu aqueux relaxe plus rapidement que dans un solvant organique. Afin d'élucider et/ou de contrôler les propriétés de transition de spin photo-induite dans des dispositifs pratiques, il est important que l'étude de ces mécanismes se fasse sur des molécules isolées, comme en solution.

Chergui *et al* ont mis un point d'honneur à étudier avec assez de détails ces transitions de spin ultra-rapides du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en solution aqueuse^{162,163,164}. Leurs travaux ont révélé que la transition de spin du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en solution se fait à travers deux croisements inter-systèmes successifs ultra-rapide dont le premier correspond à la transition de la $^1\text{MLCT}$

vers la $^3\text{MLCT}$ ($\tau < 30$ fs). Le second croisement inter-système se termine dans l'état quintuplet et dure environ 130 fs.

La compréhension des mécanismes de relaxation radiative et non radiative liés aux transitions ayant lieu après la photo-excitation est indispensable à la conception de dispositifs moléculaires. La figure 1 présente les propriétés photophysiques des complexes de Fe(II) à transition de spin. Le mécanisme de la transition de spin photo-induite a été élucidé à l'aide de méthodes spectroscopiques (optiques ou aux rayons X) ultra-rapides aussi bien en solution qu'à l'état solide¹⁶⁵

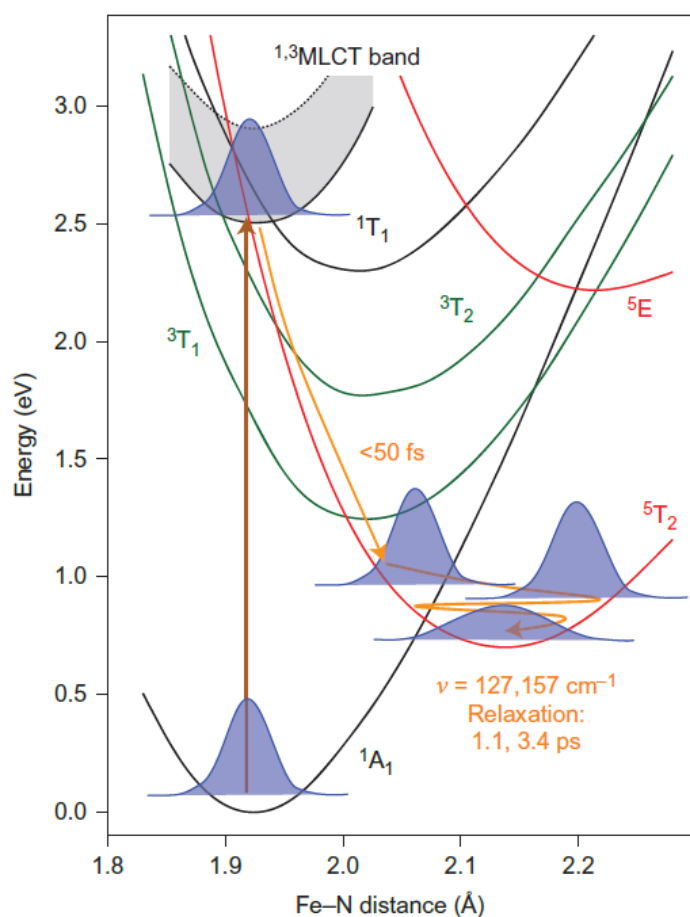


Figure 1 : illustration de la transition de spin : diagramme des courbes d'énergie potentielle des états fondamentaux et excités de nature singulet, triplet et quintuplet de spin, du complexe [Fe(bpy)₃]²⁺. Mécanisme de la conversion photo-induite BS-HS après excitation dans la bande ¹MLCT¹⁶⁶.

Ce chapitre met en relief les propriétés optiques, électrochimiques et structurales du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans les pores de films minces de silice élaborés par la méthode EASA, tant par des liaisons covalentes que par des interactions électrostatiques. L'immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par liaisons covalentes, dans les couches minces de silice, s'est effectuée en combinant la chimie click à la méthode EASA. Quant à l'immobilisation par des interactions électrostatiques, elle s'est faite par imprégnation successive du complexe dans les films de silice modifiés par la fonction sulfonate.

L'objectif de ce chapitre se décline en deux axes majeurs. Le premier consiste à discuter des avantages et inconvénients liés à chaque approche d'encapsulation de complexe, puis le second de mettre en évidence les propriétés électrochimiques et optiques du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé au sein des films de silice. Cela en vue de discuter de leurs performances, si intégrés dans des dispositifs pratiques. Les propriétés redox du film ont été mises en évidence par voltamétrie cyclique. La caractérisation structurale et optique des nanocomposites formés s'est effectuée respectivement par spectroscopie Raman et UV-vis. Les mesures de photo excitation ont été réalisées par spectroscopie d'absorption transitoire.

II. Immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par des liaisons covalentes dans des films de silice élaborés par la méthode d'auto-assemblage assistée électrochimiquement (EASA)

L'immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par des liaisons covalentes au sein des pores de films de silice a été réalisée par une stratégie de synthèse in-situ en plusieurs étapes. La première étape a consisté à élaborer par co-condensation les films de silice modifiés par des fonctions azotures, qui serviront par la suite de plateforme pour les réactions de chimie click. Cette dernière est une réaction de cyclo addition entre une fonction alcyne ($\text{—C}\equiv\text{CR}$) (R est soit un hydrogène, un groupe alkyle ou une fonction organique) et un groupement azoture ($\text{R}'\text{-N}_3$), permettant de fixer de manière covalente le groupement R ou R' désiré au sein des pores du film de silice. Dans notre cas, l'objectif était de fixer une bipyridine substituée par une fonction alcyne (schéma 1).

II.1 Synthèse de films de silice modifiés par la fonction azoture

Le protocole de synthèse suivi pour l'élaboration des films de silice fonctionnalisée avec l'azoture est identique à celui décrit par Vilà *et al*⁸¹. La solution initiale était constituée d'un mélange hydro-alcoolique (10 ml H_2O + 10 ml EtOH) contenant 140 mM de TEOS (précurseur de silice), 64 mM de CTAB, 0,1 M de NaNO_3 jouant le rôle d'électrolyte et 60 mM d'azidopropyltriéthoxysilane (AzPTES ; précurseur d'azoture). Le pH du mélange a été ajusté à 3, puis après un temps d'hydrolyse de 2,5 h, on a appliqué un potentiel cathodique de -1,3 V pendant 20 s à l'ITO (électrode de travail). Le potentiel appliqué va induire la croissance du film de silice à la surface de l'ITO avec les groupements azoture localisés au sein des pores. Le film de silice formé à la surface de l'électrode a été rincé abondamment avec de l'eau distillée puis placé dans une étuve à 131°C pendant toute une nuit. L'extraction du CTAB a été réalisée par immersion des films de silice modifiés dans une solution 0,1 M HCl / EtOH pendant 15 min.

La synthèse ci-dessus se réfère à une composition de 30% AzPTES / 70% TEOS dans le sol de départ. Le même protocole a été répété en faisant varier la quantité d'AzPTES de 30 à 5% dans le sol de départ tout en adaptant la concentration de TEOS pour obtenir une concentration totale de silane constante de 200 mM.

II.2 Couplage de la méthode EASA aux réactions de chimie click

La molécule {4-[(2-propyn-1-yloxy)]-4'-methyl-2,2'-bipyridine}, notée par la suite bpy', est constituée d'une méthyl-bipyridine modifiée par la fonction alcyne. Elle a été synthétisée au préalable (voir partie expérimentale), en vue spécifiquement des réactions in situ de chimie click sur les films de silice formés (schéma 1). La bpy' (9,4 mg) a été additionnée à un mélange H_2O / DMF (6 ml / 14 ml) contenant 4 mg d'acétate de cuivre et 12 mg d'acide ascorbique pour réduire le Cu (II) en Cu (I) ayant le rôle de catalyseur de la réaction de cyclo addition de Huisgen. Les quantités d'acétate de cuivre, de bpy' et d'acide ascorbique utilisées étaient identiques quels que soient les taux de fonctionnalisation en azoture des films de silice. Les films de silice modifiés par l'azoture ont été par la suite trempés dans le mélange préparé, puis placés à l'abri de la lumière et laissés dans le milieu réactionnel pendant 24h. Les films de silice ont été ensuite immergés pendant 15 min dans une solution d'éthanol dans laquelle on avait

dissout 0,05 M de dithiocarbamate. Cette action vise à éliminer les cations de cuivre, électroactifs, qui seront coordonnés par le dithiocarbamate.

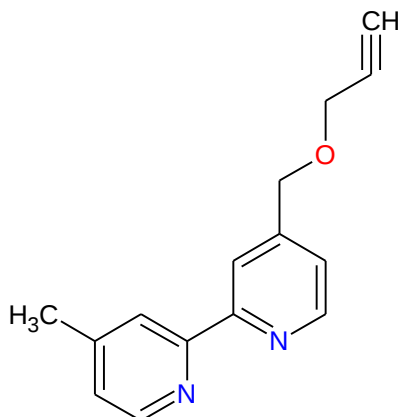


Schéma 1 : Structure de la molécule $\{(4-[(2\text{-propyn-1-yloxy})]-4'\text{-methyl-2,2'-bipyridine})\}$ (bpy') utilisée comme précurseur à la chimie click afin de fonctionnaliser le film de silice.

Il est important de noter ici qu'à l'issue de la réaction de chimie click, les parois du film de silice mésoporeuse sont tapissées de groupements bpy'. La complexation ultérieure de cette bpy' par le fer ne résultera pas rigoureusement en la formation de complexes $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, mais en des complexes que nous noterons par la suite $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')]^{2+}$ qui seront néanmoins chimiquement très proches du complexe parent $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

II.3 Synthèse in situ du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')]^{2+}$ dans les films de silice modifiés par le ligand bpy'

L'immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')]^{2+}$ dans la silice s'est effectuée en deux étapes successives. La première a consisté à tremper pendant 2h les films de silice modifiés par la bpy' dans une solution aqueuse 10 mM FeSO_4 (pH ~6) sous atmosphère d'azote. Cette imprégnation sous atmosphère inerte a pour but d'éviter l'oxydation du Fe(II) en Fe(III). Les ligands bpy' présents dans les mésopores de la silice vont fixer les cations Fe (II) et les anions sulfates seront expulsés des mésopores répulsion électrostatique (silice chargée négativement à pH~6). En effet, dans les conditions d'imprégnation, c'est-à-dire à un pH ~6, les parois du film de silice sont chargées négativement. Le film de silice a ensuite

été rincé avec une solution d'acétonitrile puis trempé à nouveau pendant 1h dans une solution d'acétonitrile contenant 30 mM de bipyridine (bpy).

Nous faisons remarquer que le solvant utilisé pour rincer les films de silice, après la phase d'imprégnation dans la solution aqueuse de FeSO_4 , avait une influence sur la quantité de complexe immobilisé. Par comparaison, un rinçage des films de silice à l'eau distillée conduit à une lixiviation partielle du Fe(II) dans la silice, en raison de son affinité avec l'eau, réduisant de fait la concentration finale du complexe.

L'utilisation de solvants organiques pour cette étape s'est avérée avantageuse. Parmi les différents solvants testés, l'acétonitrile a présenté les meilleurs résultats à la fois en terme de solubilité de bpy que d'absence de lixiviation. Une fois les films de silice immergés dans la solution de bpy, on a pu observer un changement de couleur instantané des films, passant d'incolore à rouge, alors qu'en même temps, la solution de bpy restait incolore et transparente (photo 1).

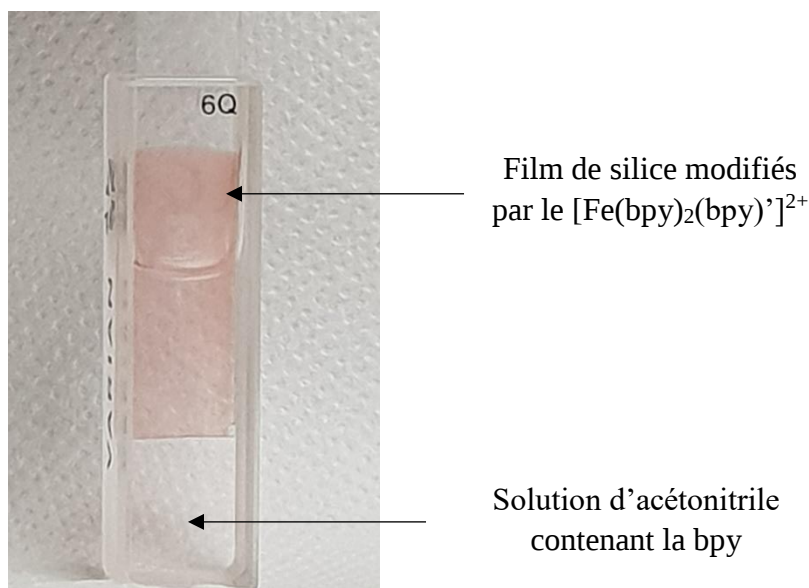


Photo 1 : Photo de film de silice immergé dans une solution d'acétonitrile contenant la bipyridine

Cela suggère d'une part qu'une fois que le Fe(II) est immobilisé dans les films de silice, il ne diffuse pas en solution. D'autre part, la coloration rouge observée dans les films de silice est caractéristique de la formation du complexe similaire à $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Le schéma 2 illustre

la méthode d'élaboration du nanocomposite $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$. L'immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ s'est effectuée dans les films de silice préparés avec différentes concentrations d'AzPTES en vue d'indiquer le taux de fonctionnalisation optimal conduisant à l'obtention de la quantité maximale de complexe encapsulé. Les nanocomposites $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ élaborés pour différentes compositions de AzPTES / TEOS ont été caractérisés par différentes techniques. Les spectroscopies infrarouge et XPS ont permis de s'assurer du succès de la réaction de chimie click et de la formation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$. La méso structure, la morphologie et l'épaisseur des films ont été analysées par des mesures de microscopie électronique à transmission (MET) puis la structure moléculaire du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ a été mise en évidence par spectroscopie Raman.

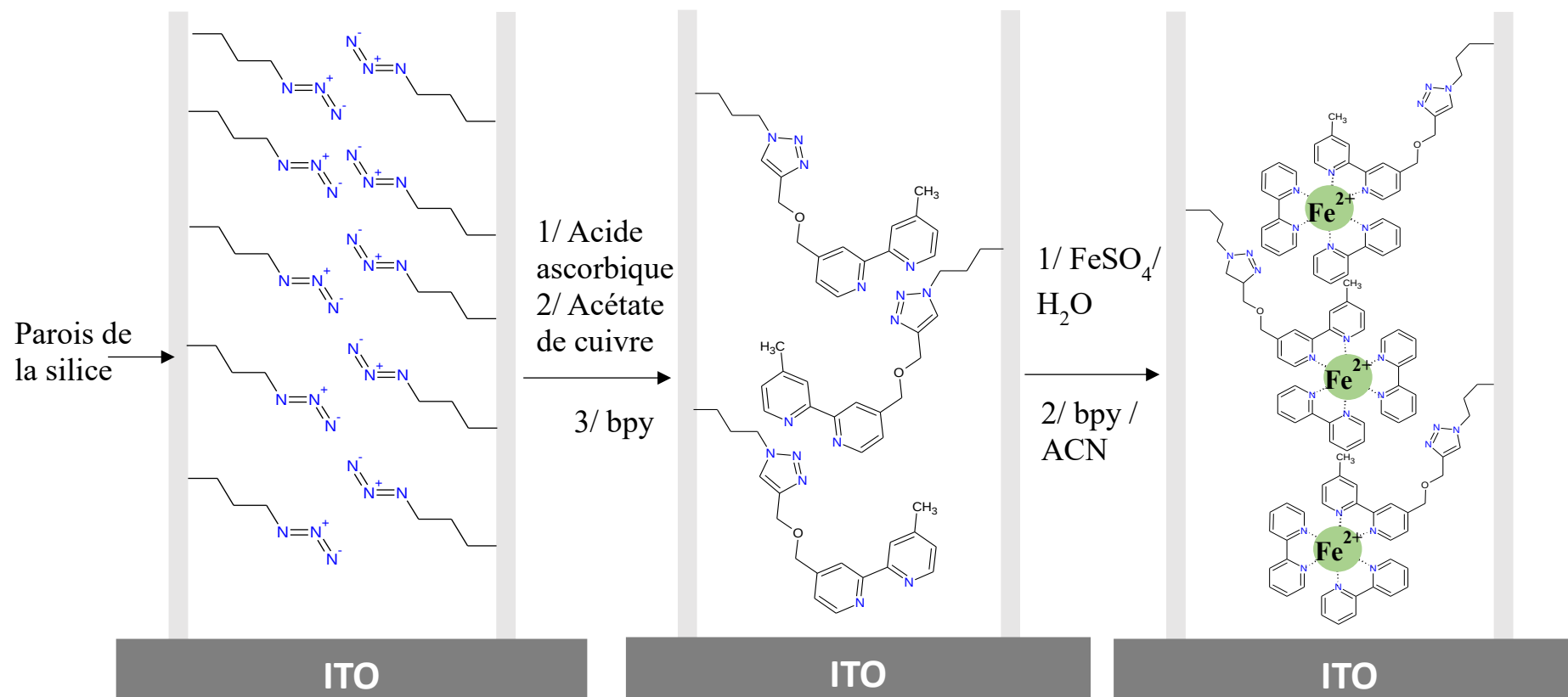


Schéma 2 : Principe de fixation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ par chimie click

Nous discuterons enfin des propriétés électro actives et optiques des nanocomposites $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ sur la base des caractérisations de voltamétrie cyclique, spectroélectrochimie, spectroscopie UV-vis et de spectroscopie d'absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde.

II.4 Caractérisation des films $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$

II.4.1 Caractérisation électrochimique des films $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ à l'aide de sondes redox

La mesure de la perméabilité de film de silice mésoporeuse par voltamétrie cyclique permet habituellement d'évaluer le taux de remplissage des mésopores et la capacité de sondes électrochimiques à diffuser au sein du film de silice. Nous avons donc utilisé cette approche pour suivre et évaluer l'efficacité des différentes étapes d'élaboration du nanocomposite, à savoir la fonctionnalisation par l'azoture et l'immobilisation du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ par chimie click. Ces mesures ont été réalisées dans une solution aqueuse de 0,1 M NaNO_3 en utilisant comme sonde redox le ferrocène diméthanol $\{\text{Fc}(\text{MeOH})_2\}$. La figure 1 montre les signaux du $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ enregistrés sur les films de silice préparés avec différentes concentrations d'azoture (5, 10, 30% dans le sol de départ) ; respectivement avant et après extraction du surfactant CTAB. Le voltampérogramme du $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ dans les films de silice préparés avec 30% de AzPTES (Fig.1A), avant extraction du CTAB, présente un signal réversible à +0,46V. Ce signal correspond au couple redox $\text{Fc}(\text{MeOH})_2^+ / \text{Fc}(\text{MeOH})_2$.

Un décalage est observé par rapport au signal mesuré sur une électrode d'ITO nue utilisée comme référence qui est localisé à +0,3V. Ce décalage est lié au fait que le $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ est partiellement soluble dans la phase cristal liquide du CTAB, ce qui limite de fait la diffusion de la sonde au sein des mésopores vers l'électrode. Après extraction du CTAB, la courbe réversible du $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ apparaît au même potentiel que celui du $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ sur l'ITO nu car la sonde électrochimique peut à nouveau diffuser librement au sein des pores. En outre, nous pouvons déduire que les films de silice sont déposés uniformément et sans fissure sur toute l'étendue de la surface de l'électrode.

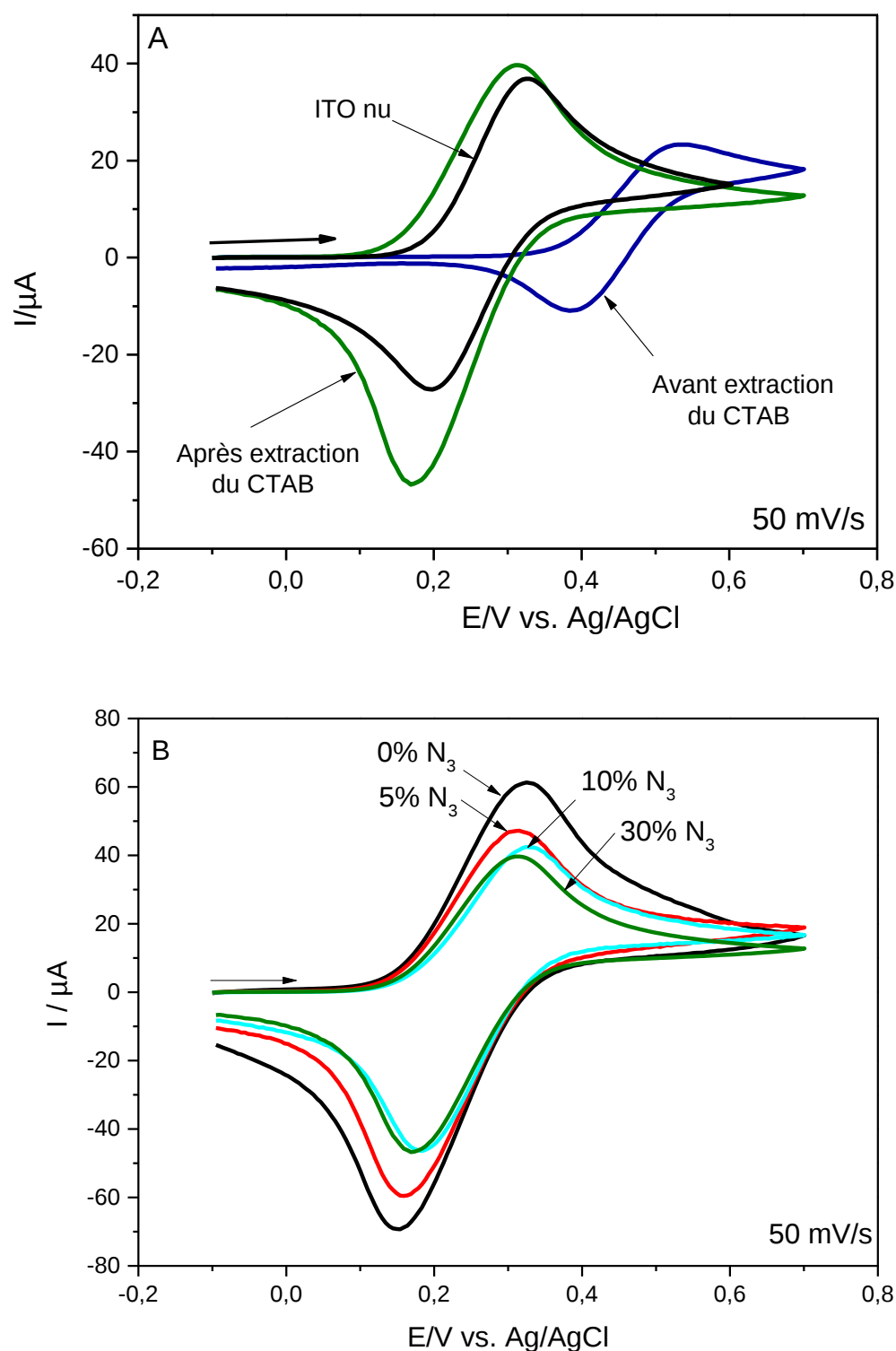


Figure 1 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 50 mV/s dans une solution aqueuse de 1 mM de $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ (0,1 M NaNO_3) A) sur une électrode d'ITO nue (noire) et une électrode modifiée avec des films de silice préparés avec 30% de N_3 respectivement avant (bleue) et après

extraction du CTAB (verte) ; B) sur des électrodes modifiées avec des films de silice préparés en présence de 0% (noire), 5% (rouge), 10% (bleue), 30 % (verte) de AzPTES

Une superposition des voltampérogrammes cycliques du $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$, enregistrés sur les films de silice préparés avec différentes concentrations de AzPTES dans le sol de départ (Fig. 1B), indique une diminution des courants de pics avec l'augmentation de la concentration de AzPTES. Ce résultat, en bon accord avec ceux de la littérature⁸¹, indique que l'augmentation du taux de fonctionnalisation induit une diminution de l'espace disponible pour les espèces électroactives libre en solution pour leur diffusion dans les mésopores. En effet, la restriction des pores des films de silice a pour conséquence majeure la diminution de la quantité des espèces électro actives parvenant à diffuser au sein du film vers l'électrode. La diminution de l'intensité du $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$, des films de silice les moins fonctionnalisés vers les plus fonctionnalisés, rend compte de la présence de groupements azoture au sein des mésopores. Cette analyse met également en évidence que la concentration en azoture dans les pores est effectivement contrôlée par la concentration en AzPTES du sol de départ.

II.4.2 Caractérisations des films $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ par spectroscopie Infrarouge

Les mesures de spectroscopie infrarouge permettent également de mettre en évidence la présence de la fonction azoture dans la silice, mais aussi de suivre l'évolution des réactions de chimie click. Ces mesures ont permis de confirmer les résultats obtenus précédemment. Les spectres infrarouges, enregistrés avant extraction du CTAB sur des films de silice préparés avec différentes concentrations de AzPTES (2,5%, 5%, 10%, 20%, 30%), sont présentés sur la figure 2. Les bandes à 2920 cm^{-1} et 2852 cm^{-1} correspondent aux bandes d'élongation symétrique et asymétriques C-H du CTAB. La bande à 2096 cm^{-1} est attribuée aux bandes d'élongation asymétrique de l'azoture et celle à 1063 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation asymétrique Si-O-Si. L'intensité de la bande de l'azoture évolue proportionnellement à la quantité d'azoture dans les films de silice. A partir du calcul de l'aire de la bande d'azoture (Fig. 2), nous avons estimé la quantité d'azotures présente dans les films de silice, en fonction du taux de fonctionnalisation (Tableau 1).

[AzPTES] / [TEOS]	2,5	5	10	20	30
Aire de la bande d'azoture (u.a.)	0,05	0,15	0,22	0,71	1,43

Tableau 1 : Quantité relative d'azoture présente dans les films de silice en fonction de la quantité d'AzPTES ajouté dans le sol de départ

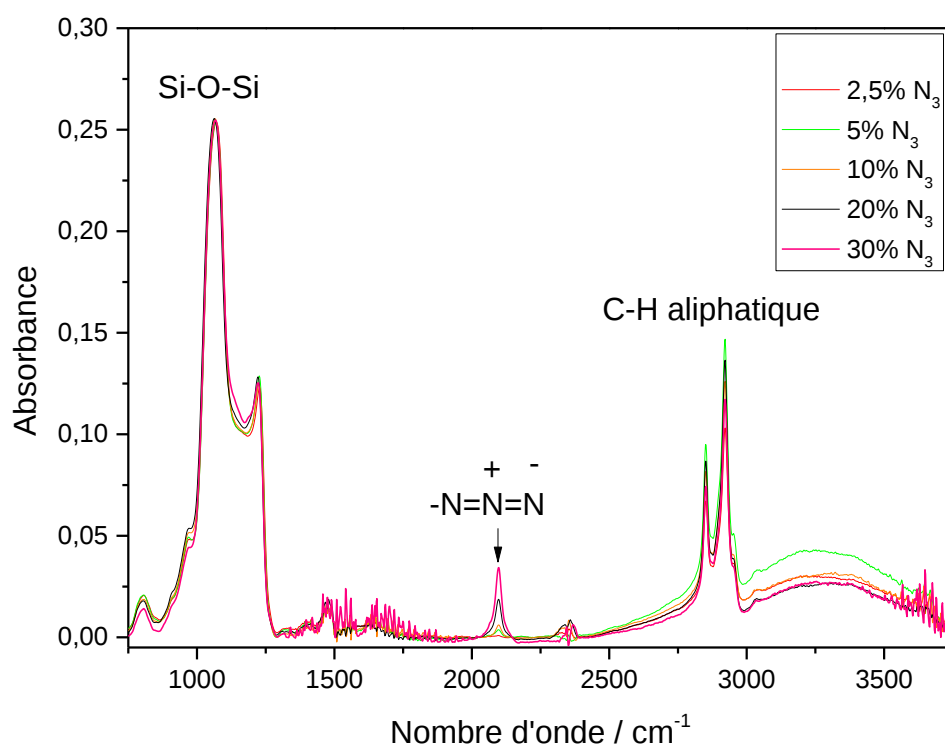


Figure 2 : Spectres infrarouges enregistrés, avant extraction du CTAB, sur des films de silice préparés avec différentes concentrations de AzPTES.

Une fois le CTAB éliminé, on observe effectivement la disparition des bandes C-H associées (Fig. 3). Ce résultat est en bon accord avec les mesures de perméabilité (Fig. 1A). Toutefois, un faible signal est observé dans la même région. Ce dernier correspond aux groupements C-H de la chaîne aliphatique liée à l'azoture. Par contre, le signal associé à la fonction azoture est

resté inchangé. Les spectres infrarouges des films de silice ont été à nouveau enregistrés après avoir réalisé, in situ, les réactions de chimie click. Comme nous l'avons indiqué plus haut, la chimie click est une réaction de cyclo-addition qui conduit à la formation d'un cycle triazole. Si la réaction a lieu, on s'attendrait à la disparition totale ou partielle de la bande de la fonction azoture à 2100 cm^{-1} . La figure 3 présente les spectres infrarouges enregistrés, après chimie click, sur les films de silice préparés avec différentes concentrations d'AzPTES. Vilà *et al*⁸¹, ont montré que le rendement de la réaction de chimie click dans les films de silice, élaborés par la méthode EASA, modifiés par l'azoture décroît avec la concentration de AzPTES ajouté dans le sol de départ.

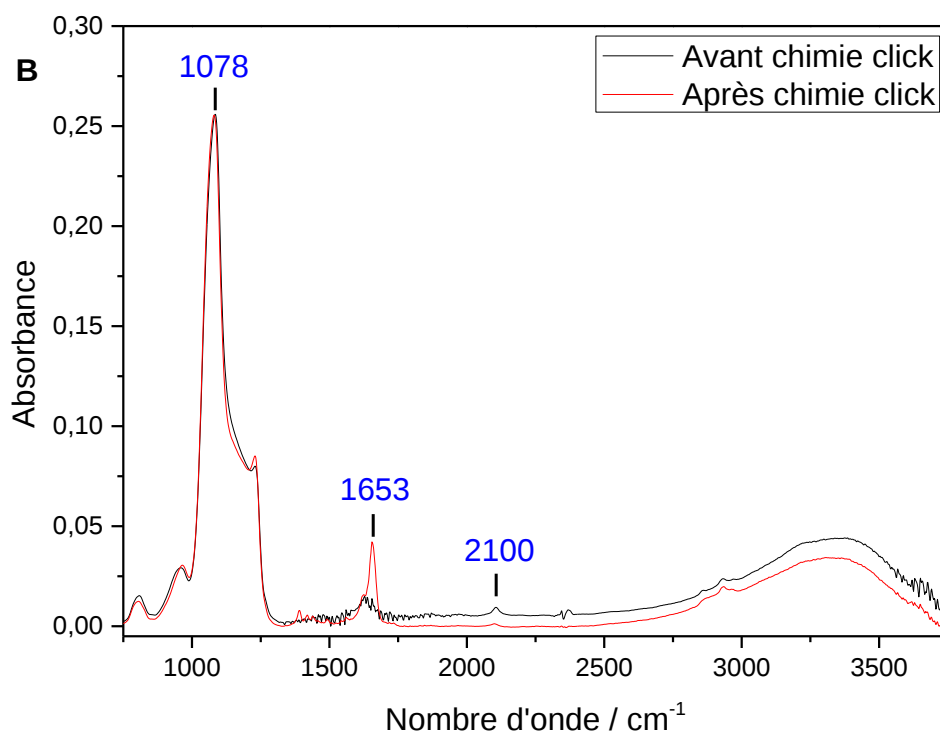
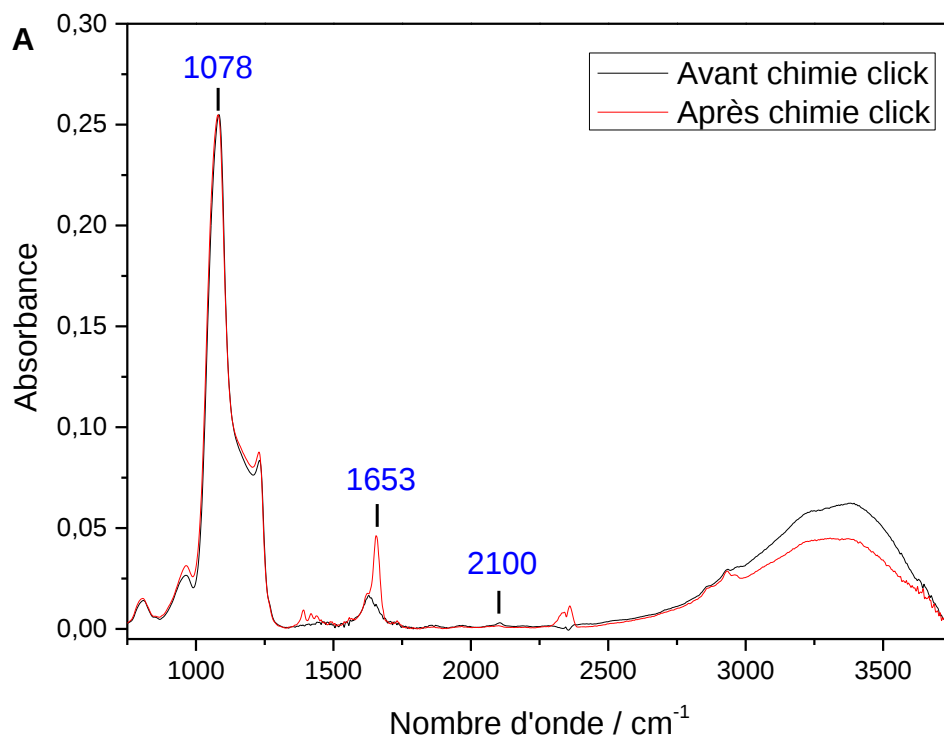
AzPTES / TEOS	2,5	5	10	20	30
Rendement de la chimie click (%)	----	100	100	54	46

Tableau 2 : Rendement de la réaction de chimie click sur les films de silice préparés avec 5, 10, 20, 30% de AzPTES dans le sol de départ

Nous avons observé que pour les films de silice préparés avec de faibles quantités d'AzPTES (5% et 10%), la bande d'élongation de l'azoture disparaît totalement (Fig. 3a, b). Cela indique que le rendement de la réaction était total. Pour les films de silice préparés avec une concentration plus élevée ($> 10\%$ de AzPTES), on a observé plutôt la diminution partielle de cette bande qui était relative à la quantité d'azoture ajoutée dans le sol de départ. Plus cette quantité était élevée, plus le rendement de la réaction de chimie click diminuait. D'autre part, ce rendement est aussi dépendant de la taille de la molécule qu'on veut immobiliser par chimie click.

Le rendement de la réaction de chimie click pour les films de silice préparés avec différentes concentrations d'azoture est présenté dans le tableau 2. Sur tous les spectres infrarouges des films de silice, enregistrés après la réaction de chimie click in situ, on observe l'apparition d'une nouvelle bande à 1653 cm^{-1} . Cette bande correspond à l'élongation des liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{N}$ de

la bpy' fonctionnalisée aux mésopores. En outre, ces bandes pourraient être liées la présence de cycles triazoles formés après la réaction de chimie click. On observe également que l'intensité de ces bandes varie selon le taux de fonctionnalisation des films.



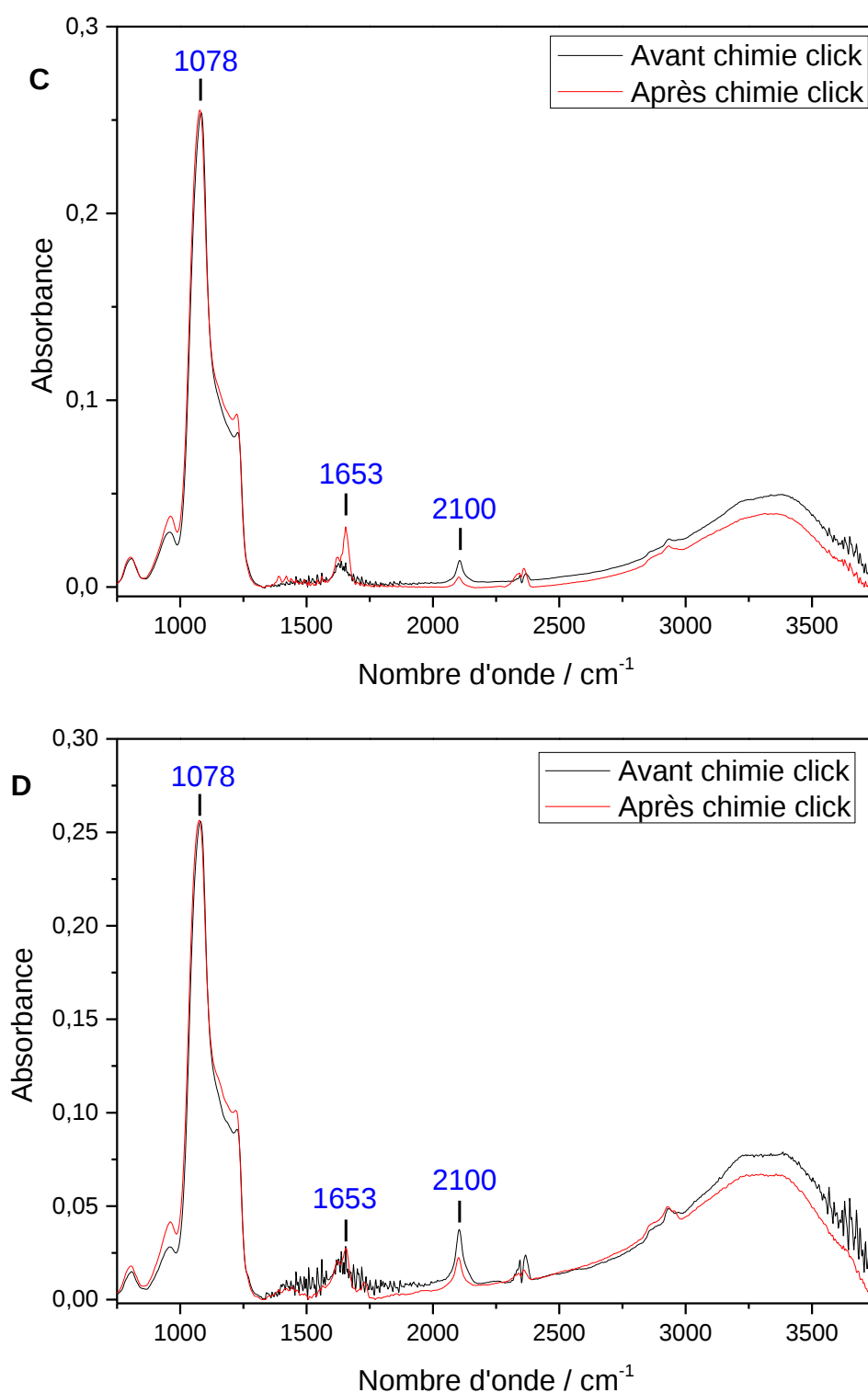
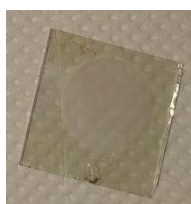


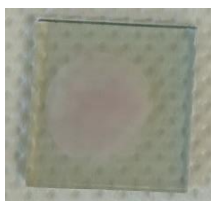
Figure 3 : Spectres infrarouge enregistrés, avant (noire) et après (rouge) chimie click, sur des films de silice préparés respectivement avec 5% (A), 10% (B), 20% (C), 30% (D) de AzPTES dans le sol de départ.

Il est déjà établi que l'élaboration de films de silice fonctionnalisés par co-condensation conduit à une répartition homogène des groupements immobilisés au sein des mésopores¹⁶⁷. La distance entre les différentes fonctions organiques dans les mésopores varie avec la quantité du précurseur organosilane additionné dans le sol de départ. Plus la concentration des groupements fonctionnels, dans le film de silice, est élevée, plus la distance entre deux sites adjacents est courte.

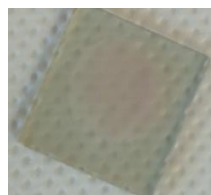
Après imprégnation des films de silice, modifiés par le ligand bpy', dans la solution aqueuse de FeSO_4 , une faible coloration rose était observée sur les films de silice préparés avec une concentration supérieure ou égale à 10% de AzPTES. Cela indique qu'à partir de 10% de AzPTES dans le sol de départ, les groupements bpy' attachés de façon covalentes aux parois de la silice sont suffisamment proches pour former le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3']^{2+}$. Cette coloration était d'autant plus intense que la quantité d'azoture additionné à la préparation des films de silice était élevée (voir photo 2).



A



B



C

Photo 2 : Coloration des films de silice préparés avec 10% (A), 20% (B), 30% (C) d'azoture après immersion dans une solution aqueuse 0,1 M FeSO_4

N'étant pas parvenu à faire une différence entre les spectres infrarouges avant et après immobilisation du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$, nous utiliserons, dans la suite de nos travaux, la spectroscopie Raman à ces fins.

En conclusion, nous pouvons dire que le taux de fonctionnalisation de nos films de silice en azoture puis en bpy' attachée de manière covalente peut être contrôlé par la concentration en AzPTES du sol de départ.

II.4.3 Organisation de la mésoporosité des films en fonction du taux de fonctionnalisation en azoture

Les précédents travaux portant sur la fonctionnalisation en azoture de la silice ont indiqué que le taux de fonctionnalisation avait une influence tant sur l'organisation que sur l'orientation des films de silice mésoporeuse formés⁸¹. Il a été établi à la suite de ces recherches que les films de silice préparés avec une concentration inférieure ou égale à 40% de AzPTES / TEOS dans le sol de départ conservaient la structure verticale du film. Au-delà de cette quantité de précurseurs d'azoture dans le sol, on obtenait plutôt des films ayant une structure vermiculaire ou amorphe.

Les images de microscopie électronique à transmission (MET) obtenues à partir des films de silice préparés avec différentes concentrations de AzPTES (de 5 à 30% par rapport à la concentration de TEOS dans le sol de départ) sont présentées (Annexe 5). On observe que jusqu'à 30% de AzPTES dans le sol, les films de silice conservent leur arrangement hexagonal et leur orientation perpendiculaire par rapport à l'électrode. Toutefois, quelques défauts commencent à apparaître par endroit.

II.4.4 Conformation structurale du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')]^{2+}$ au sein des films : effet de confinement

L'effet de confinement de complexes ou molécules dans des matrices hôtes peut influencer leurs propriétés physico-chimiques. On peut dans notre cas s'attendre à ce que le complexe puisse présenter une distorsion par rapport à la conformation trigonale idéale D_3 adoptée en solution aqueuse. Au sein des films, on peut en effet considérer que le complexe est dans une situation solvatée et confinée. C'est ce que nous avons essayé d'élucider en considérant les propriétés structurales du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')]^{2+}$ immobilisé dans les films de silice. Nous avons pour cela effectué des mesures de spectroscopie Raman de résonance sur le nanocomposite élaboré en utilisant comme référence le spectre Raman du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$ sous forme de poudre microcristalline, mesuré dans les mêmes conditions. Nous avons réalisé les spectres Raman des films de silice avant et après la réaction de chimie click en excitant avec un laser d'une longueur d'onde de 532 nm, c'est-à-dire proche du maximum de la bande d'absorption MLCT de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

La figure 4A présente le spectre obtenu après l'immobilisation covalente de la bpy'. Nous relevons d'abord qu'avant l'étape de la chimie click, le spectre des films de silice (insert Fig. 4A) présente deux bandes centrées à 551 cm^{-1} et 1098 cm^{-1} . Ces bandes correspondent respectivement aux vibrations de déformation et d'élongation Si-O-Si. Toujours dans les mêmes conditions de mesure nous avons enregistré les spectres Raman après la réaction de chimie click. On observe que de nouvelles bandes font leur apparition dans la région de 1000 à 1700 cm^{-1} . Cette région est caractéristique des noyaux aromatiques de la bipyridine. On distingue en particulier deux bandes à 1615 et 1565 cm^{-1} que l'on attribue aux vibrations d'élongation C=C, tandis que celles situées à 1444 et 1317 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation C=N^{179, 180}. En outre, la bande à 1005 cm^{-1} est caractéristique des mouvements de respiration du noyau pyridine. L'ensemble des bandes observées après l'étape de chimie click indique la présence de la bpy' au sein du film et confirme ainsi que la réaction de chimie click s'est déroulée avec succès.

Le composé $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$ a été préparé à partir d'une solution aqueuse de 3 mM FeSO_4 placée sous atmosphère d'azote. A cette solution nous avons additionné trois équivalents de bipyridine (bpy), puis le mélange fut laissé sous agitation mécanique à température ambiante pendant 5 à 10 min. A l'ajout de la bpy dans le mélange on pouvait observer un changement brusque de la coloration de la solution d'incolore à rouge. Quelques gouttes d'une solution aqueuse 0.1 M de lithium perchlorate (LiClO_4) ont été rajoutées au mélange en vue de le faire précipiter. Le précipité recueilli fut alors séché sous une pompe à vide.

Nous avons enregistré le spectre Raman de la poudre cristalline, déposée sur une lame de verre (Fig.4B). Tout comme pour le spectre de la bpy' fonctionnalisée à la silice, on peut apercevoir des bandes dans la région de 1000 à 1700 cm^{-1} indiquant la présence des ligands bpy. Outre ces bandes, on note la présence de bandes dans les régions inférieures à 800 cm^{-1} . Nous porterons une attention particulière aux bandes à 164 et 367 cm^{-1} qui sont attribuées respectivement aux élongations Fe-N et aux vibrations de flexion N-Fe-N¹⁶⁸. Cette région (nombres d'ondes inférieurs à 400 cm^{-1}) peut fournir de précieux renseignements sur la sphère de coordination du cation métallique.

La superposition des spectres obtenus pour le nanocomposite préparé avec 5% d'AzPTES dans le sol de départ et pour la poudre $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$ présentée sur la figure 4B montre que ces spectres sont quasi identiques sur toute la région étudiée. Cela confirme bien la formation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ au sein des mésopores. Cependant le $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ dans la silice a un environnement différent de celui du complexe libre (poudre). L'effet de

l'environnement (parois de la silice) sur le complexe encapsulé est indiqué sur le spectre par un décalage, d'environ 10 cm^{-1} , des bandes d'élongations Fe-N vers les faibles nombres d'ondes. Cela suggère que la distance Fe-N du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans la silice s'est quelque peu allongée. L'élongation des distances Fe-N est induite par la distorsion de la sphère de coordination du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ engendrée par les contraintes stériques exercées par les parois de la silice. L'analyse des différents spectres effectués après chaque étape permet de dire que le $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est immobilisé au sein de la silice par des liaisons covalentes et que les parois de la silice exercent un effet stérique entraînant une augmentation du volume de sa sphère de coordination.

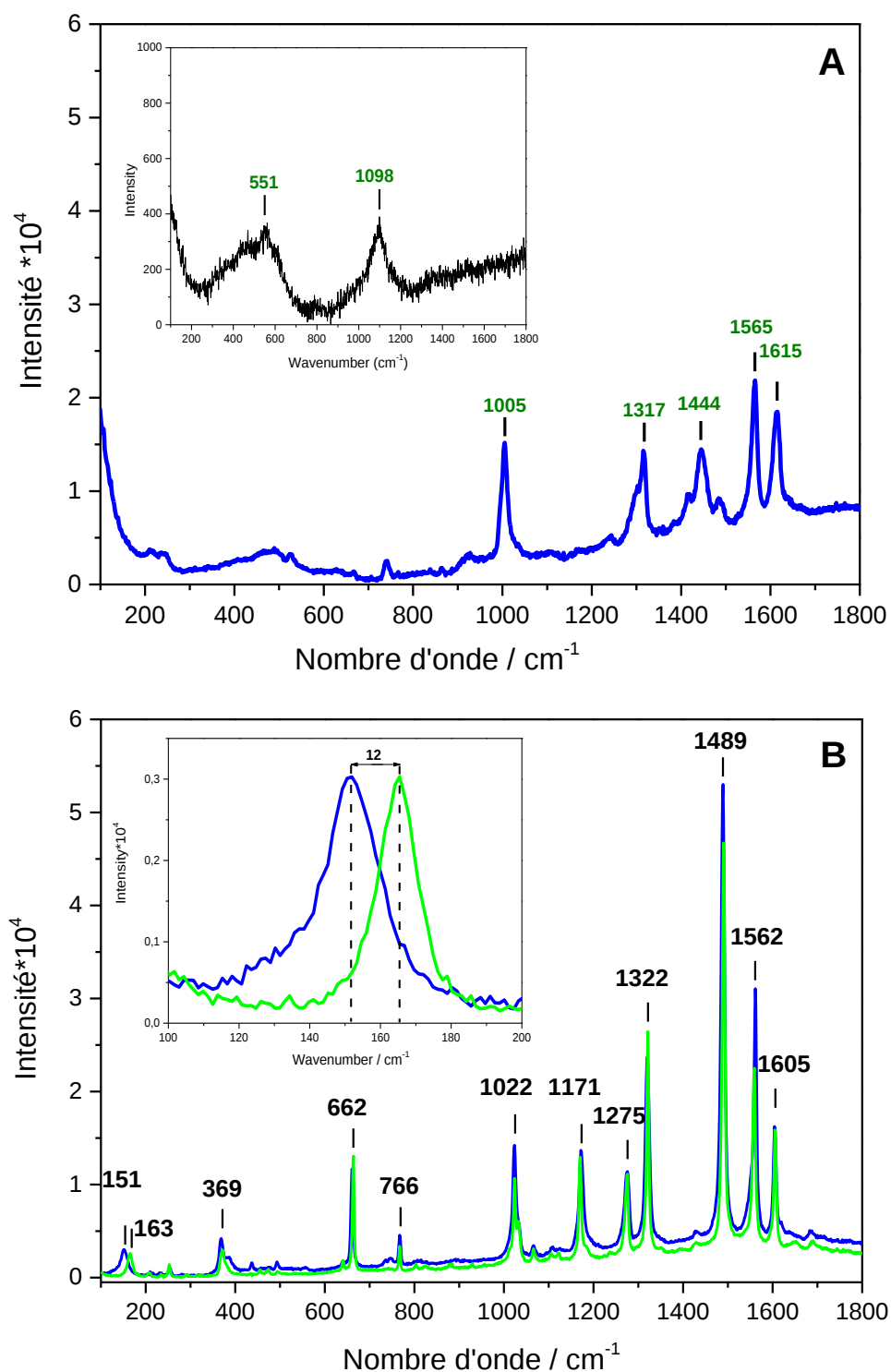


Figure 4 : Spectres Raman enregistrés à 532 nm, A) sur des films de silice préparés avec 5% d'azoture avant (insert) et après (rouge) fonctionnalisation de la bpy' ; B) sur la poudre $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$ (vert) et sur le film $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')]^{2+}$ préparé à partir de 5% de AzPTES (bleu). (Longueur d'onde d'excitation= 532 nm).

Aussi, après la formation du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ dans la silice, on a observé que les bandes de vibration de la bipyridine coordonnée (région de 1000 à 1700 cm^{-1}) étaient plus intenses et mieux affinées comparées à celle de la bpy' immobilisée seule dans la silice. Ce constat avait déjà été relevé sur le spectre vibrationnel du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mesuré en temps réel¹⁶⁹.

Cette amélioration des bandes spectrales est attribuée aux transferts électroniques ayant lieu lors de la résonnance. En effet, le $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ immobilisé dans la silice présente une large bande d'absorption à 527 nm (Fig. 9) qui correspond à la bande MLCT. L'enregistrement des spectres en excitant avec un laser d'une longueur d'onde à 532 nm, va induire un transfert électronique de $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{MLCT}$. C'est ce qui explique le fait que les bandes de la bpy' coordonnées sont mieux définies. La superposition des spectres Raman de résonnance du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ immobilisé dans les films de silice préparés avec différentes concentrations de AzPTES (2,5%, 5%, 10%, 30%) est présentée sur la figure 5. Aucune différence remarquable, permettant d'estimer le film ayant la quantité maximale de $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$, n'est observable.

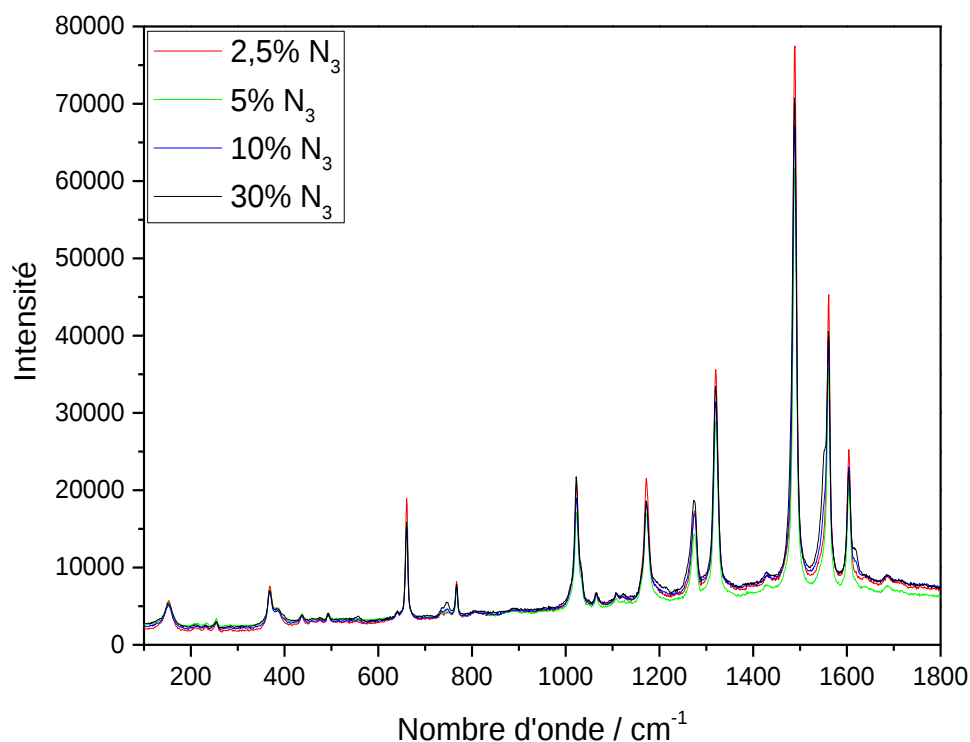


Figure 5 : Spectres Raman de résonnance de $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ enregistrés sur les films de silice préparés avec différentes concentrations de AzPTES, 2,5% (rouge), 5% (vert), 10% (bleu), 30% (noir). (Longueur d'onde d'excitation= 532 nm).

La très bonne qualité des spectres Raman enregistrés sur les films pourrait laisser supposer qu'un dépôt cristallin contenant les espèces $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ait pu se former à la surface des films lors de leur préparation. Afin d'infirmar cette possibilité, des mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur les films.

II.4.5 Caractérisation des films $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ par diffraction des rayons X

Comme on peut le constater sur la figure 6, le $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$ sous forme microcristalline présente des pics de diffraction fins et bien définis, confirmant sa bonne cristallinité. A l'opposé, lorsque dans les mêmes conditions de mesure, on enregistre le spectre de diffraction du $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ préparé avec 5% d'azoture (insert figure 5), on observe principalement une bosse de diffusion très large superposée à quelques pics très fins. Ce spectre est très différent de celui de la poudre de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$. En revanche, ce spectre correspond exactement à celui enregistré sur une électrode d'ITO nue. Plusieurs conclusions peuvent être déduites de ces observations :

- ✓ Le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ immobilisé dans la silice ne forme pas d'agrégats cristallin, il est plutôt sous forme de molécules isolées.
- ✓ Le complexe n'a pas recristallisé en surface du film.

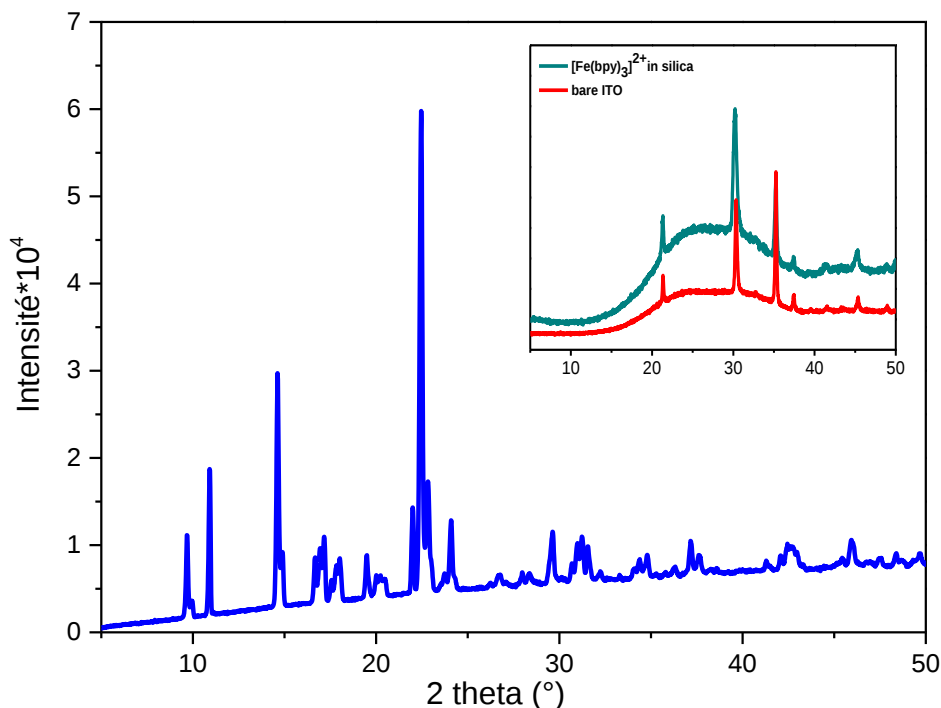


Figure 6 : Spectre de diffraction des rayons X du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$ sous forme de poudre microcristalline (bleu) et du nanocomposite déposé sur ITO préparé avec 5% d'azoture (vert en insert), et de l'ITO nu (rouge en insert).

II.4.6 Propriétés électrochimiques des nanocomposites

Toutes les analyses précédentes confirment la formation et l'immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ dans les mésopores des films de silice. Nous avons donc évalué les propriétés électrochimiques du nanocomposite par des mesures de voltamétrie cyclique. Nous avons discuté précédemment (paragraphe II.4 et Fig. 1B) que l'augmentation du taux de fonctionnalisation entraîne une limitation du transport de masse en raison de la diminution de l'espace disponible au sein des pores. D'un diamètre moyen de 1,36 nm¹⁷⁰, de peu inférieur à celui des pores de la silice (2 nm), la présence du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ au sein des pores de la silice pourrait entraver l'accès aux pores en surface ou induire une limitation du transport de masse. De ce constat, il apparaissait important de vérifier que les pores en surfaces du film sont toujours accessibles. Nous avons effectué des mesures de perméabilité sur les films de silice, préparés à partir de 5, 10, 30 % de AzPTES, modifiés par le $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$, en utilisant le $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ comme sonde redox, tout comme au paragraphe II.4. Les signaux enregistrés dans

une solution aqueuse 1 mM $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ (0,1 M NaNO_3) sont présentés dans la figure 7 et comparés aux signaux enregistrés pour des films seulement fonctionnalisés en azoture. Dans les trois cas de figure, on observe un signal réversible à +0,26 V vs Ag/AgCl. D'autre part, on note également que la diminution des courants de pics de la sonde $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ est plus importante après formation du complexe. Cette diminution des courants de pics est d'autant plus importante que l'encombrement des mésopores est important. Étonnamment, les courants de pics anodiques décroissent des films de silice les plus concentrés vers les moins concentrés en azotures ($I_{\text{pa}} (5\% \text{ N}_3) < I_{\text{pa}} (10\% \text{ N}_3) < I_{\text{pa}} (30\% \text{ N}_3)$). Cela suggère que la concentration de $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ encapsulé dans les films est plus importante dans les films de silice fonctionnalisée à partir d'une solution contenant 5% d'azoture. L'immobilisation covalente de $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ au sein de la silice n'entrave donc pas l'accessibilité de ses mésopores, même pour des concentrations élevées en azoture.

Le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ possède en solution aqueuse une réponse électrochimique stable, réversible et bien définie basée sur l'oxydation du cation métallique¹⁷¹. En solution organique, il est possible d'observer en plus les signaux correspondants à la réduction des trois ligands bpy. En solution, il est de plus en plus utilisé comme catalyseur dans l'élaboration de composés organiques¹⁷². Dans la littérature, on relève certains travaux dans lesquels ce complexe a été immobilisé dans différentes matrices telles que les zéolites¹⁷³, les nanotubes de carbone¹⁷⁴ et même dans la silice¹⁷⁵. L'immobilisation de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ devrait permettre son utilisation dans de réels dispositifs, et pourrait par exemple servir de capteur ampérométrique à la détection des nitrites NO_2^{-176} .

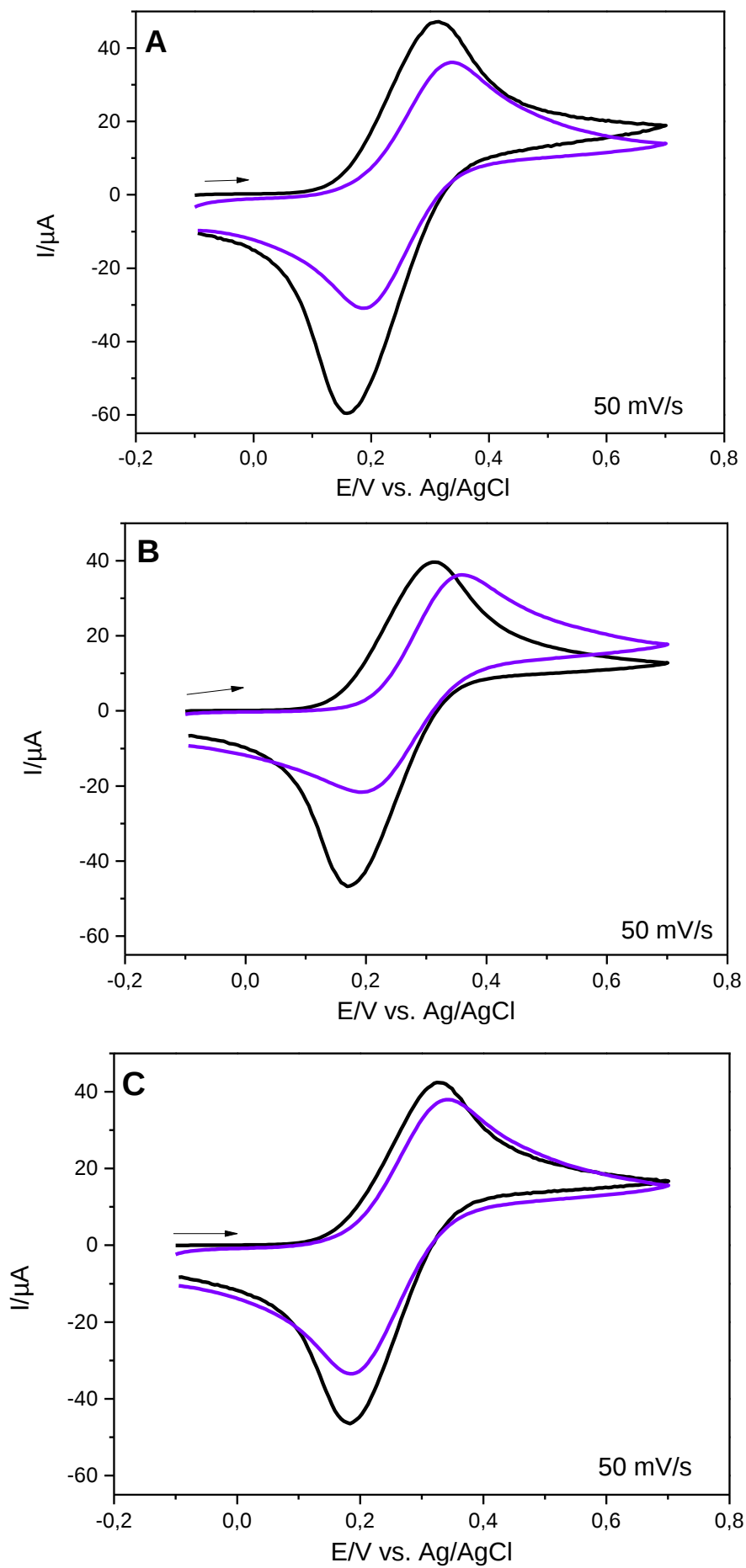
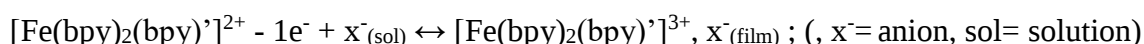


Figure 7 : Voltammogrammes cycliques de 1 mM $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ en solution aqueuse (0,1 M NaNO_3) enregistrés à 50 mV/s sur des films de silice fonctionnalisés avec 5% (A), 10% (B), 30% (C) d'azoture, respectivement avant chimie click (noir) et après immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ (violet).

L'investigation des propriétés électrochimiques du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ immobilisé dans la silice s'est effectuée par des mesures de voltamétrie cyclique dans une solution aqueuse de 0,1 M NaNO_3 . La figure 8 présente les voltampérogrammes du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ immobilisé dans des films de silice préparés avec différentes concentrations d'AzPTES (5%, 10%, 20%, 30%). Ces voltampérogrammes cycliques (CV) obtenus sont réversibles et apparaissent à un potentiel de +0,87V vs Ag / AgCl, identiques à ceux du complexe en solution aqueuse (insert Fig. 8C), ce qui confirme une fois de plus la formation du complexe au sein des films. La superposition de ces voltammogrammes révèle que les courants de pics du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ mesurés dans les films de silice préparés avec 5% d'azoture sont plus importants que ceux des autres pourcentages d'azoture. Les courants de pics étant proportionnels à la concentration de $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ dans les films de silice, cela suggère que la quantité de complexe maximale est obtenue avec les films de silice préparés avec 5% d'azoture. Les propriétés électrochimiques du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ immobilisé dans la silice sont donc préservées : le film est parfaitement électroactif. La différence entre potentiel de pic anodique et cathodique (ΔE_p) de 120 mV indique un processus redox quasi-réversible avec transfert d'un électron suivant l'équation :



Le mécanisme de transfert de charge est basé sur un saut d'électrons entre les sites électroactifs adjacents^{81,144} compte tenu du fait que la silice elle-même n'est pas conductrice.

Par intégration du courant des courbes I-E, nous avons obtenus une valeur de la charge (**Q**) de 111 μC , pour le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans les films de silice préparés avec 5% d'azoture. Le nombre **n** de mole de $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ étant lié à **Q** par la relation $n = Q / ZF$ (**F** est la constante de Faraday = 96485 C mol⁻¹, **Z** = 1), on trouve une valeur de **n** égal à **1,15.10⁻⁹ mol**. De là, nous pouvons calculer la concentration de surface **Γ** en complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ selon la formule $\Gamma = n / A = 5,87 \text{ mol cm}^{-2}$, avec **A** = 0,196 cm² (superficie de l'électrode). Ces valeurs se rapportent au complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ immobilisé dans les films de silice préparés avec

5% d’AzPTES. Les résultats obtenus pour les autres concentrations d’azoture sont consignés dans le tableau 3.

Ratio MPTMS/TEOS dans le sol de départ	$\Gamma \text{ (mol.cm}^{-2}\text{)} \times 10^{-9}$
5/95	5,87
10/90	2,33
20/80	3,80
30/70	5,84

Tableau 3 : Récapitulatif des quantités de $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ présentes dans les films de silice préparés à partir de diverses concentrations de AzPTES dans le sol de départ.

Considérons à présent plus en détail la réponse électrochimique des nanocomposites $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ élaborés à partir de 5% d’azoture (Fig.8B). On constate que les courants de pics sont proportionnels à la racine carrée de la vitesse de balayage sur toute la fenêtre de potentiel étudiée (10 à 70 mV). Le système étudié est donc limité par la diffusion. D’autre part, on peut remarquer que la valeur de ΔE_p augmente légèrement avec l’augmentation de la vitesse de balayage.

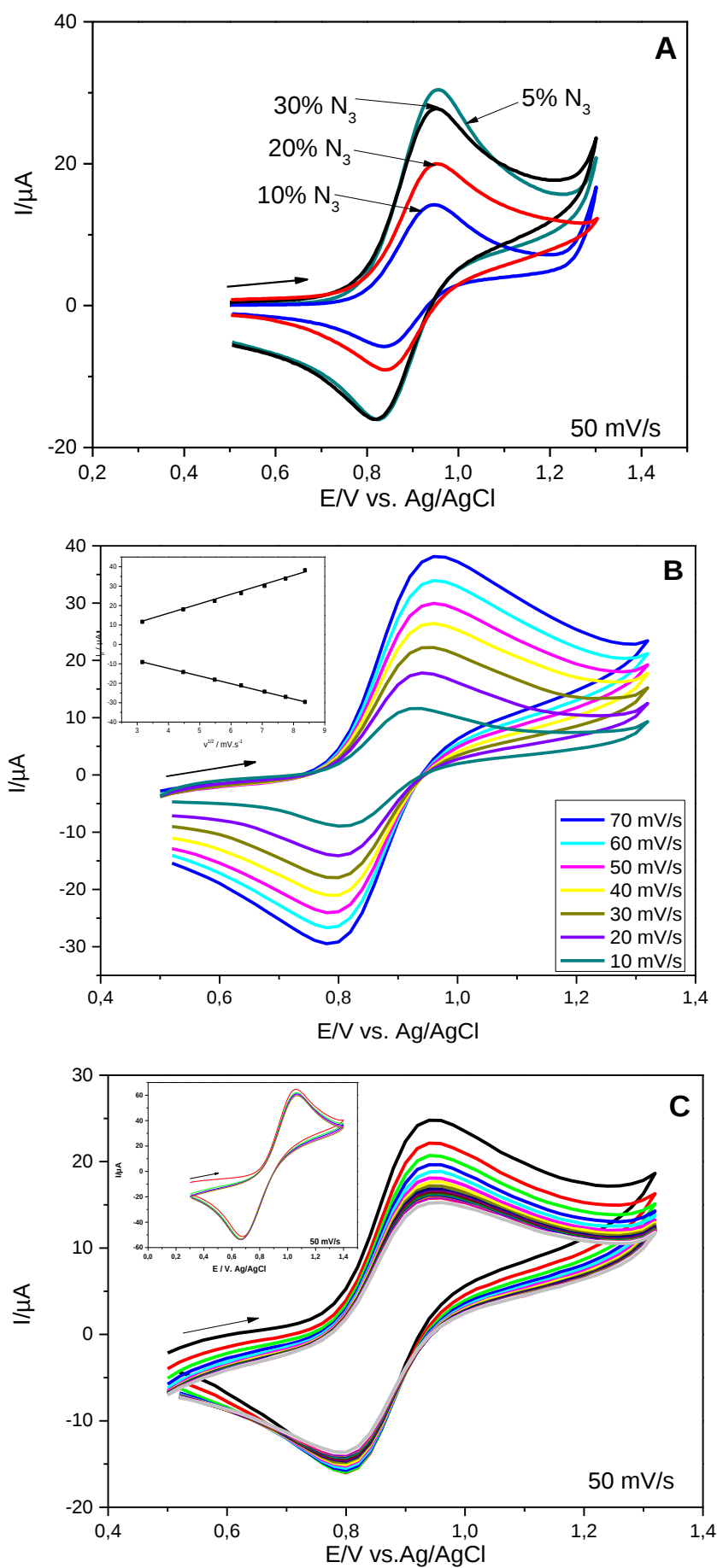


Figure 8 : Voltammogrammes cycliques du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$, A) enregistrés à 50 mV/s dans des films de silice préparés avec 5%, 10%, 20%, 30% d'azoture ; B) enregistrés à différentes vitesses de balayage, respectivement 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 mV/s, sur des films de silice préparés avec 5% d'azoture (I_p en fonction de $v^{1/2}$ en insert) ; C) Voltammogrammes cycliques du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ enregistrés sur plusieurs balayages successifs (20 scans) sur des films de silice préparés avec 5% d'azoture. Voltammogrammes de 2 mM $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en solution aqueuse 0,1 NaNO_3 enregistrés sur ITO nu à 50 mV/s (insert)

Cette situation indique que le transfert d'électrons se fait plus difficilement à haute vitesse de balayage. En effet, la compensation de charge des molécules isolées dans la silice entraîne une diffusion des anions de l'électrolyte à travers le film. Cependant, compte tenu de l'encombrement des pores et des charges négatives de la silice, ceux-ci peinent à diffuser au sein des films. Cela est notamment perceptible par les courants de pics anodiques supérieurs aux courants de pics cathodiques. Les CV enregistrés lors d'un balayage continu de 20 scans entre 0,5 et 1,3 V à 50 mV/s sont stables. On peut en déduire que le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ immobilisé dans la silice par des liaisons covalentes est stable d'un point de vue redox.

II.4.7 Propriétés optiques des nanocomposites

La formation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ dans les films de silice s'accompagne d'un changement spontané de la coloration des films de silice (photo 1). Comme référence, nous avons mesuré le spectre UV-Vis d'une solution aqueuse 2 mM $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (insert Figure 9) en utilisant une cellule en quartz de 1 mm d'épaisseur. Ce spectre présente deux bandes d'absorption localisées à 520 nm et 350 nm correspondant au transfert de charge métal ligand (MLCT) de la transition $d \rightarrow \pi^*$. Outre celles-ci, on observe une autre bande d'absorption intense à 300 nm qui est attribuée au transfert de charge ligand-ligand (LLCT) de la bpy correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature¹⁶².

Le spectre UV-Vis du nanocomposite $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ déposé à la surface de l'ITO, enregistré in situ, présentait une ligne de base très mal défini. Il est particulièrement délicat de mesurer les spectres UV-vis de tels nanocomposites, principalement à cause de la diffusion importante de lumière causée par le film de silice mésoporeux. En vue d'améliorer la qualité

des spectres, les films de silice modifiés par le $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ ont été immergés dans de l'acétonitrile puis mesurés tels quels dans une cuvette contenant de l'acétonitrile comme solvant. Il y a de cette manière une correspondance assez bonne (mais non parfaite) d'indice de réfraction entre la silice mésoporeuse et l'acétonitrile (procédé connu sous le terme « indice matching »), ce qui diminue fortement (sans toutefois totalement l'atténuer) la ligne de base due à la diffusion de la silice.

Le spectre d'absorption du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ immobilisé dans la silice présente deux bandes d'absorption dont une localisée à 355 nm et l'autre à 527 nm correspondant toutes les deux aux bandes MLCT. La bande correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du ligand bpy est masquée par la diffusion de la silice non entièrement atténuée par l'« indice matching ». Ces résultats confirment que les propriétés optiques du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$ sont maintenues dans le nanocomposite. Toutefois, on relève ici également un léger décalage (environ 5 nm) vers le rouge de la bande principale MLCT. Ce décalage de la MLCT du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ dans la silice par rapport à celle du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$ en solution, caractéristique des systèmes confinés, est lié aux interactions des parois du film de silice avec le complexe¹⁷⁵. Cette influence de la silice sur les propriétés du complexe avait également été observée par spectroscopie Raman (Fig. 4).

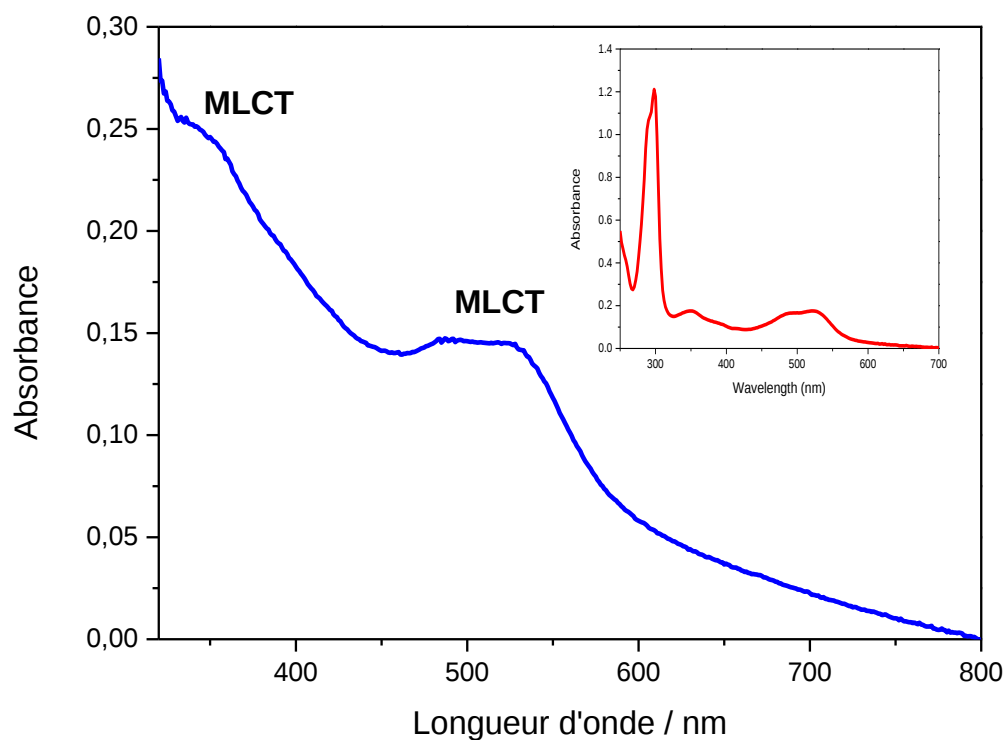


Figure 9 : Spectre UV-vis du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ attaché de façon covalente dans la silice (bleu) ; en solution aqueuse 2 mM $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$ (insert ; rouge)

Des analyses précédentes, le $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ immobilisé dans les films de silice mésoporeuse, déposés sur l'ITO, conserve ses propriétés optiques et électro-actives. Le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ en solution ne présente pas de bande d'absorption dans la région du visible (Fig. 10). L'oxydation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ entraîne donc la diminution, voir la disparition de la bande MLCT principale. On pourrait donc imaginer suivre la variation de l'absorbance du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$, lorsqu'on lui applique un potentiel susceptible de modifier son état d'oxydation. Si tel est le cas, il serait possible de considérer notre système $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ comme un bon candidat pour l'élaboration de dispositifs optiques contrôlés soit par le courant soit par un potentiel appliqué. Des mesures de spectroélectrochimie ont été réalisées dans ce sens.

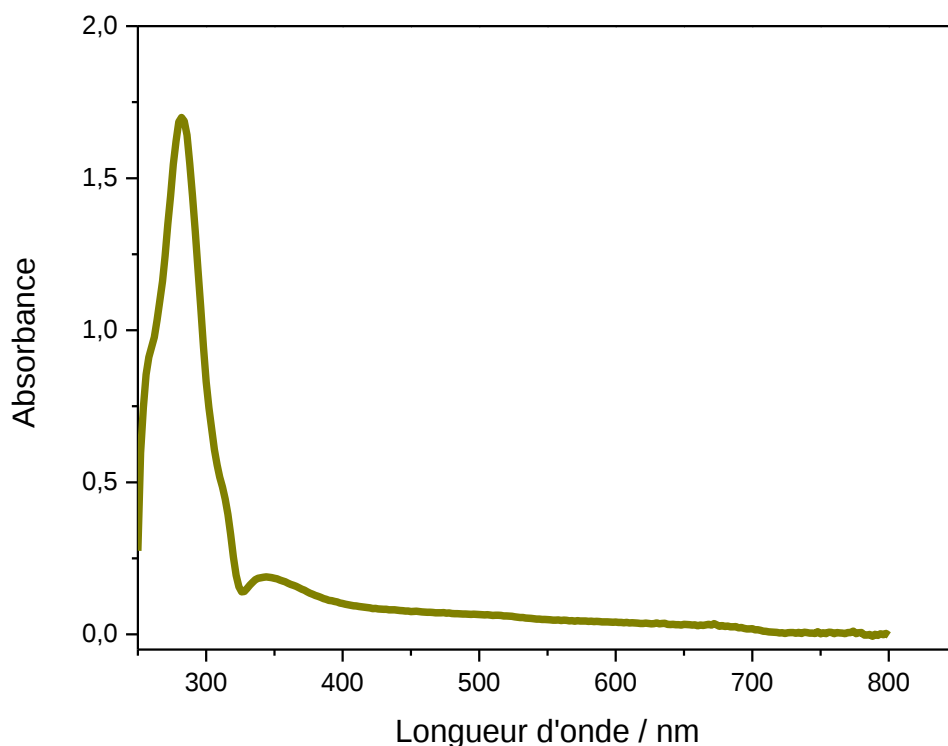


Figure 10 : Spectre UV-vis de 2 mM $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ dans l'eau

La spectroélectrochimie est une technique permettant l'acquisition simultanée d'informations spectroscopiques et électrochimiques. Elle peut être réalisée tant en solution qu'in situ sur un nanocomposite.

Dans le cas présent, nous avons associé un spectrophotomètre UV-vis à un potentiostat. Dans une cellule en quartz contenant une solution d'acétonitrile 0,05 M NBu_4BF_4 (tétrabutylammonium tétrafluoroborate), on a introduit une électrode de référence (Ag / AgCl), une contre électrode (acier inoxydable) et un film de silice modifiés par le $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ déposés sur ITO (électrode de travail) tous connectés à un potentiostat. L'ensemble a alors été placé dans un spectrophotomètre (schéma 3).

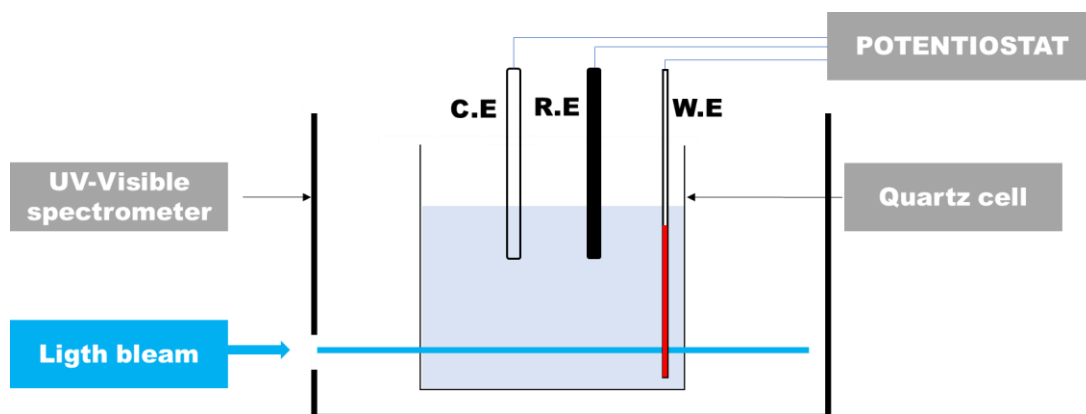
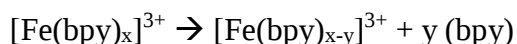


Schéma 3: Montage de la spectroélectrochimie

Une fois le dispositif installé, on a appliqué un potentiel de 1,3 V (pour favoriser l'oxydation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$) (Fig. 11a), à l'électrode modifiée par le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ immergée dans 0,1 M $\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, pendant 1h30 tout en mesurant chaque deux minutes le spectre d'absorption visible.

On constate une diminution progressive de la bande MLCT après application du potentiel. Aussi, après 1000 s, l'absorbance du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ immobilisé dans les films de silice ne diminuait plus (Fig. 11a). Le fait que le complexe soit immobilisé au sein des mésopores par des liaisons covalentes nous amène à écarter l'hypothèse de la désorption. La diminution de l'absorbance du film $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$, lors de l'application d'un potentiel de 1,3 V, dans la région du visible serait donc le résultat de l'oxydation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ en $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{3+}$.

Le cation Fe^{3+} a de faibles propriétés π -donneur en raison de sa charge élevée et le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ est thermodynamiquement instable en solution. En raison de son instabilité, ce dernier est susceptible de se décomposer suivant l'équation :



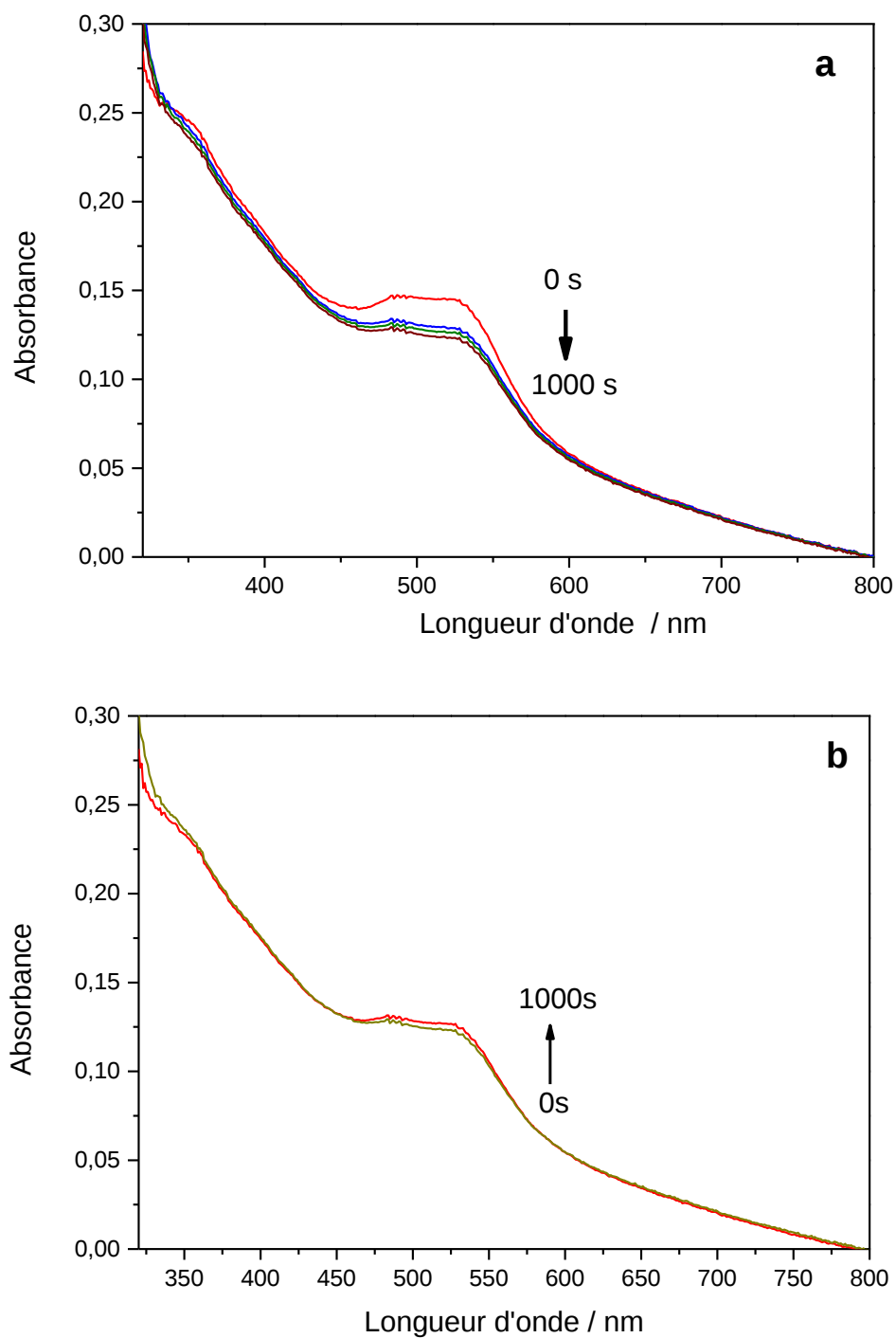


Figure 11 : Variation de l'absorbance du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$, immobilisé dans les films de silice préparés avec 5% de AzPTES, en fonction du temps ; a) après application d'un potentiel de 1,3 V ; b) après application d'un potentiel de 0,5V.

On relève dans la littérature certains exemples de décomposition¹⁷⁷ de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$. Une autre explication de la diminution de l'absorbance du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ dans la silice pourrait donc être la décomposition du complexe. Nous y reviendrons dans la suite de nos travaux.

Le couple redox immobilisé étant réversible, l'application d'un potentiel approprié, c'est-à-dire inférieur à 0,8V d'après la figure 8, permet de régénérer le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ (cf Fig. 12b). De fait, on s'attend à retrouver l'absorbance initiale ou observer une augmentation de l'absorbance par formation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$. Nous avons appliqué un potentiel de 0,5V à l'électrode modifiée par le film $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ pendant 1000 s. La figure 11b présente l'évolution de l'absorbance du $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ lorsqu'on lui applique un potentiel de 0,5V. On note une légère augmentation de l'absorbance ; environ 18% de l'absorbance initiale, ce qui prouve une réversibilité redox de nos nanocomposites, mais partielle. Le fait qu'on ne retrouve pas l'absorbance de départ pourrait donc confirmer l'hypothèse de la décomposition du complexe par l'application d'un potentiel sur une longue durée.

Afin d'observer la variation réversible de l'absorbance et limiter au mieux la décomposition du complexe, nous avons modifié notre approche. Cette fois ci, la longueur d'onde du spectrophotomètre UV-vis a été fixée à 525 nm puis, tout en effectuant des balayages successifs de voltamétrie cyclique entre 0,5 et 1,3 V à 50 mV/s (Fig. 12b) dans une solution d'acétonitrile (0,1 M TBABF₄), on a mesuré la variation d'absorbance. En accord avec les résultats de la figure 11a, on observe une diminution de l'absorbance durant le processus d'oxydation (balayage de 0,5 → 1,3 V). Lors du processus inverse de réduction, on peut remarquer que l'absorbance du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ augmente à nouveau (Fig. 12a), indiquant que le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ immobilisé dans la silice a été régénéré. L'expérience répétée sur 5 cycles ne présente qu'une diminution d'environ 1% entre l'absorbance finale et initiale. La variation de l'absorbance est constante et réversible. Les conditions expérimentales n'étant pas les plus appropriées (cellule utilisée pour les mesures de spectroélectrochimie peu adaptée), il était difficile de répéter cette expérience sur plusieurs cycles. Cette expérience révèle qu'il est possible de contrôler les propriétés optiques du film $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$, déposé à la surface de l'ITO, en lui appliquant un potentiel approprié.

Comme nous l'avons indiqué en introduction du chapitre, l'immobilisation de complexe par des liaisons covalentes dans la silice requiert l'élaboration de ligands modifiés par une ou plusieurs fonctions alcyne.

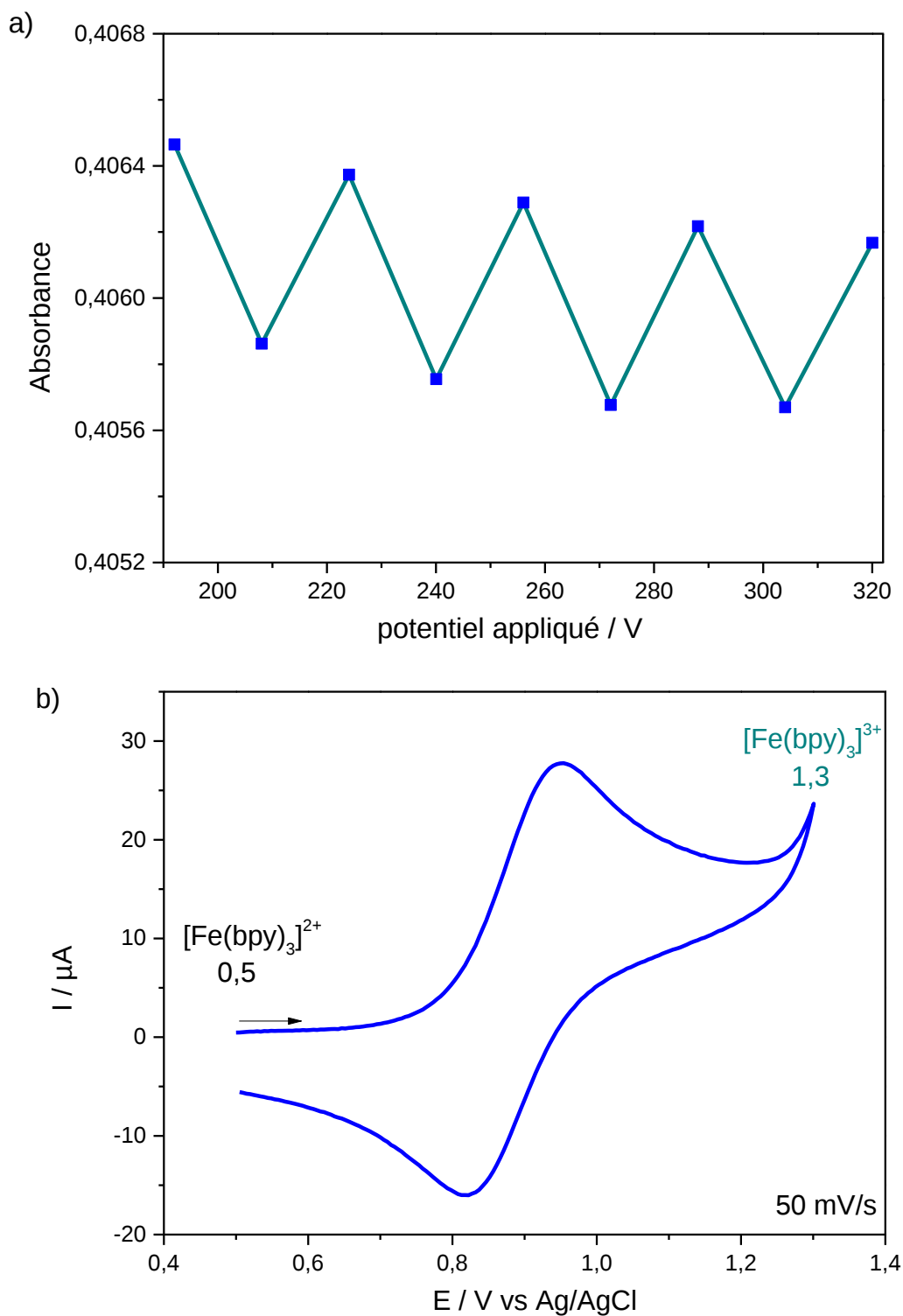


Figure: 12 : a) Variation de l'absorption UV-vis du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ immobilisé par des liaisons covalentes dans les films de silice préparés avec 5% de AzPTES en fonction du potentiel appliqué; b) voltammogrammes cycliques enregistrés dans une solution aqueuse 0,1M NaNO_3 , du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ dans les films de silice préparés avec 5% de AzPTES, à 50 mV/s.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous nous attèlerons à présenter les avantages et inconvénients d'une approche d'immobilisation de complexe, plus simple, basée sur l'utilisation de film de silice modifiés par des groupements sulfonate.

III. Immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par des interactions électrostatiques dans les films de silice élaborés par la méthode d'auto-assemblage assistée électrochimiquement (EASA)

L'immobilisation du complexe cationique $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par des interactions électrostatiques s'est effectuée dans des films de silice fonctionnalisés par le groupement sulfonate anionique. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, la présence de groupements sulfonate dans les pores de la silice contribue à la stabilisation du complexe immobilisé via des liaisons hydrogène formées avec les molécules d'eau.

III.1 Synthèse de films de silice fonctionnalisés par le sulfonate

Le mode d'élaboration des films de silice fonctionnalisés par le sulfonate que nous avons employé est identique à celui décrit dans le chapitre III. Toutefois, en vue de faire une comparaison juste entre cette approche et celle basée sur une immobilisation covalente (détaillée dans la partie II), nous avons préparé ces films en utilisant différentes concentrations de 3-mercaptopropyl triméthoxysilane (MPTMS) (de 5 à 30% par rapport à la concentration de TEOS) dans le sol de départ.

III.2 Formation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans les films de silice modifiés par le sulfonate

La synthèse in situ du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans les films de silice modifiés s'est effectuée en suivant la même procédure d'imprégnation que celle des films de silice modifiés par des groupements azoture. A savoir, les films de silice modifiés par le sulfonate ont été trempés

successivement dans une solution aqueuse contenant 10 mM de FeSO_4 , puis dans une solution d'acétonitrile contenant 30 mM de bpy. On a remarqué également un changement brusque de la coloration des films de silice, passant d'incolore à rouge lorsqu'ils sont trempés dans la solution de bpy sans que le reste de la solution ne change de coloration (photo 3). Si dans le cas précédent, le fait que la solution n'ait pas changé de couleur semblait plus logique du fait que le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ était lié à la silice par des liaisons covalentes, ici ça l'est moins car il est immobilisé par de simples interactions électrostatiques. Cela suggère qu'il y a une forte interaction entre les groupements sulfonate de la silice et le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, favorisant la bonne stabilisation du complexe dans le milieu confiné.

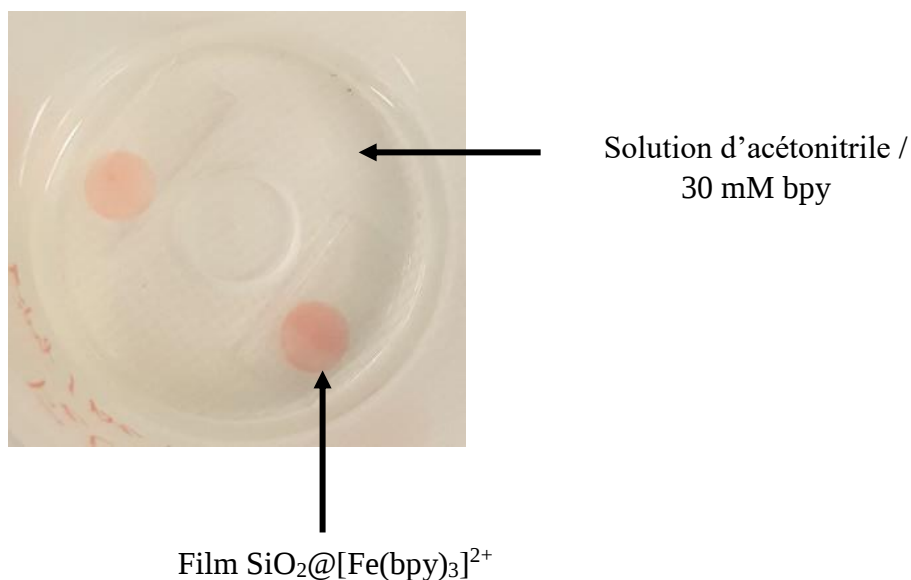


Photo 3 : Films de silice modifiés par le sulfonate immergés dans une solution bpy / ACN après leur immersion dans une solution aqueuse de FeSO_4

La même observation avait été relevée avec des membranes de nafion dans lesquelles le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ avait été immobilisé¹³⁴. La principale similitude des films de silice modifiés par des groupements sulfonate et les membranes de nafion est la présence de groupements sulfonate au sein de leurs pores. Le schéma de synthèse proposé ci-dessous décrit la formation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans le film de silice modifiés par le sulfonate (schéma 3)

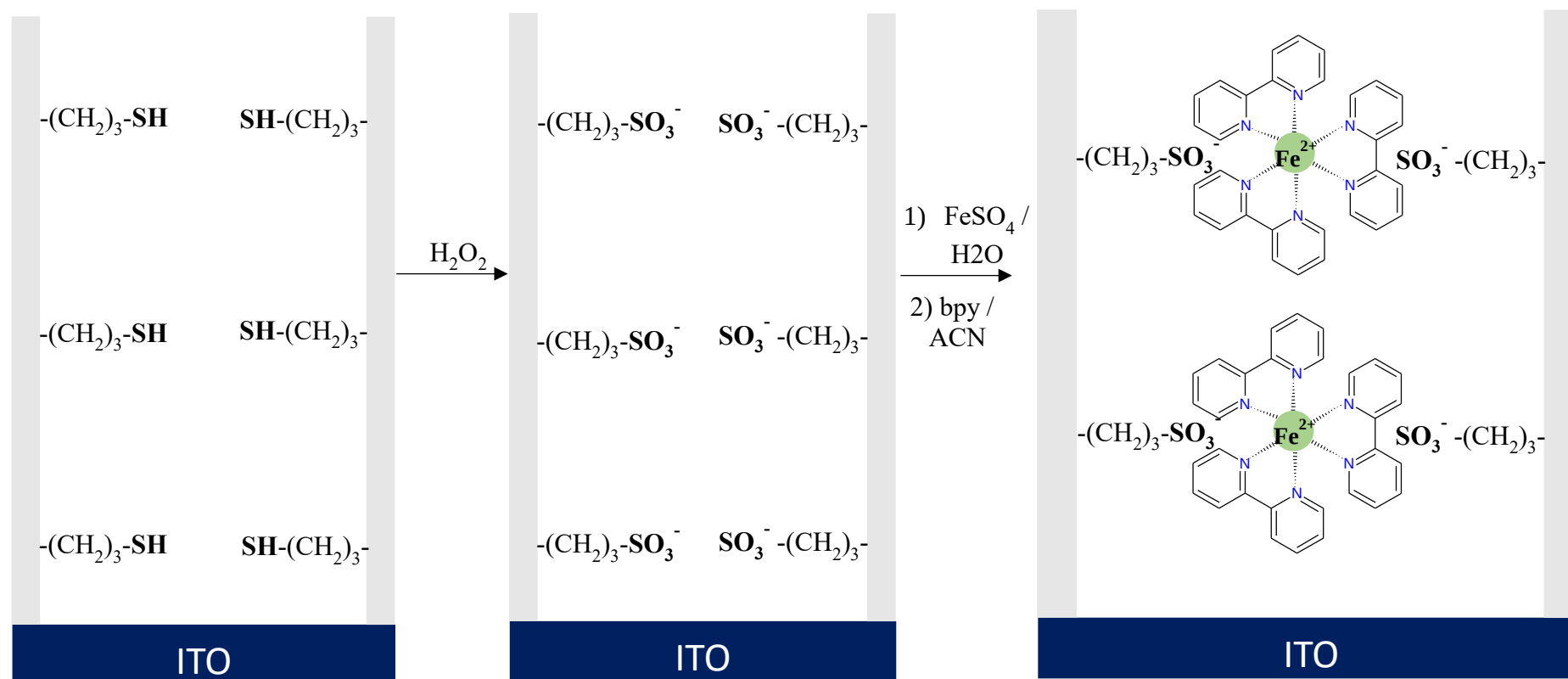


Schéma 3 : Etapes de formation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans les films de silice modifiés par le sulfonate

III.3 Caractérisations des films de silice modifiés par le sulfonate déposés à la surface de l'ITO

III.3.1 Mesure de la perméabilité des films de silice modifiés par la fonction sulfonate, à l'aide de sondes redox

La figure 13 correspond à la voltamétrie cyclique de 1 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, enregistrée dans une solution aqueuse de 0,1M NaNO_3 , sur des films de silice fonctionnalisés par le thiol (-SH) à partir de 20% de MPTMS dans le sol de départ. Avant extraction du CTAB, aucune courbe redox correspondante au couple $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ n'était perceptible. Cela révèle que la sonde redox n'a pas diffusé au sein du film vers la surface de l'électrode. La raison est que, contrairement au $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$, celle-ci n'est pas soluble dans la phase cristal liquide du CTAB. Le film de silice modifiés par le sulfonate est donc sans fissure et déposé de manière homogène sur toute la surface de l'électrode, sinon on aurait aperçu une courbe redox similaire à celle caractéristique de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en solution. Après extraction du CTAB, on observe un voltampérogramme réversible à $E_{1/2} = -0.16\text{V}$ correspondant à la réduction du $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (-0.23 V) et à l'oxydation du $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (-0.1 V). On fait remarquer que la valeur de $E_{1/2}$ du couple redox $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$, dans les films de silice modifiés par le sulfonate, est proche de celle obtenue sur ITO (-0.15 V) indiquant que la sonde redox peut diffuser librement vers l'électrode.

Différents facteurs tels que la charge des groupements fonctionnalisés à la silice ou encore l'orientation des mésopores des films de silice peuvent influencer le transport de masse de la sonde redox utilisée. Par exemple, une sonde redox cationique aura tendance à s'accumuler dans les films de silice non modifiés à un pH compris entre 3 et 6 en raison des groupements silanolate présents sur les parois du film dans cette gamme de pH (le point isoélectrique de la silice est 2.5). Les films de silice modifiés par des groupements thiol « SH » peuvent subir une oxydation partielle, au cours de leur élaboration, pour donner des groupements sulfonate « $-\text{SO}_3^-$ ». Dans ces conditions, la quantité de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ accumulé sera d'autant plus élevée que le taux de sulfonate dans les films de silice sera élevé. En d'autres termes, les courants de pics du $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ croîtront avec l'augmentation de la quantité de sulfonate dans la silice. A l'opposé, l'effet inverse serait observé si on utilisait une sonde redox neutre tel que le $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$. Ces deux sondes redox ont donc été utilisées pour rendre compte de l'effet du taux de fonctionnalisation du thiol dans les films de silice.

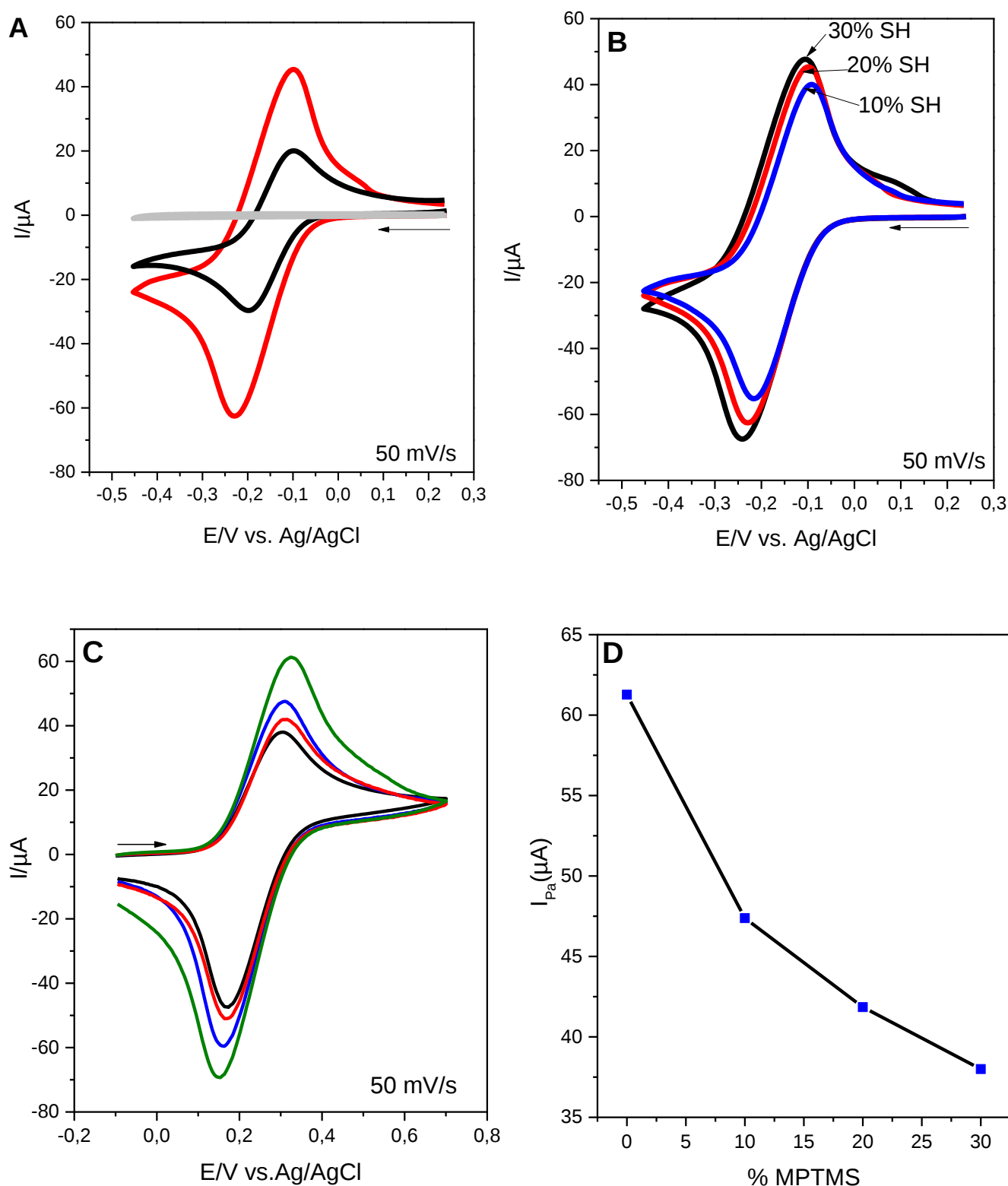


Figure 13 : Voltampérogrammes cycliques de 1 mM de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ enregistrés à 50 mV/s dans une solution aqueuse (0,1 M NaNO_3) ; A) sur une électrode d'ITO nue (noir) et une électrode modifiée avec des films de silice préparés avec 30% de MPTMS avant (gris) et après (rouge) extraction de CTAB; B) sur des films de silice préparés avec 30% (noir), 20% (rouge),

10% (bleu) ; C) Voltampérogrammes cycliques de 1 mM de $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ enregistrés à 50 mV/s dans une solution aqueuse (0,1 M NaNO_3) sur des films de silice préparés avec 0% (vert), 10% (bleu), 20% (rouge), 30% (noir) de MPTMS; D) variation des courants de pics anodiques du $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ dans les films de silice en fonction du taux de fonctionnalisation du MPTMS.

Les figures 13B et 13C montrent respectivement les voltampérogrammes cycliques de 1 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ et 1 mM $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ enregistrés, dans une solution aqueuse 0,1M NaNO_3 , sur des films de silice préparée à partir de différentes concentrations de MPTMS (10, 20 et 30% de MPTMS). On observe que les courants de pics cathodiques et anodiques du $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ augmentent avec le taux de fonctionnalisation (Fig. 13B) des films de silice montrant ainsi que la quantité de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ accumulé dans la silice augmente avec le taux de fonctionnalisation. L'effet inverse devrait être observé si les groupements « -SH » n'étaient pas oxydés car ils sont neutres. On en déduit donc que ceux-ci ont été partiellement oxydés durant leur élaboration par la méthode EASA. Par contre, les courants de pics de la sonde redox $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ diminuent des films de silice non fonctionnalisés aux films de silice plus concentrés en -SH, mettant en évidence une limitation de la diffusion, de ces espèces électroactives en solution aqueuse, au sein du film. Ces deux mesures ont permis de mettre en évidence le taux d'encombrement et l'accessibilité des mésopores des films de silice.

L'orientation des films de silice déposés à la surface de l'électrode peut également influencer la diffusion d'espèces électroactives en solution en son sein. Par exemple, le taux de diffusion d'une espèce électroactive en solution sera moins élevé dans des films de silice avec des mésopores orientés parallèlement à l'électrode que dans des films dont les mésopores sont orientés perpendiculairement à l'électrode. D'autre part, le taux de fonctionnalisation maximal des films de silice élaborés par la méthode EASA, tout en conservant une orientation perpendiculaire des canaux par rapport à l'électrode, dépend considérablement de la nature de l'organosilane utilisé (10% pour l'amine⁵⁸, 60% pour le méthyle⁵⁶, 40% pour l'azoture⁸¹). En effet, une concentration trop élevée d'organosilane dans le sol de départ peut conduire à l'obtention de films de silice vermiculaires ou amorphes. Pour cette raison, nous avons réalisé des mesures de microscopie électronique à transmission sur les films de silice élaborés avec différentes concentrations de MPTMS (10%, 20%, 30%).

III.3.2 Organisation de la mésoporosité des films de silice en fonction du taux de fonctionnalisation en sulfonate

Pour rappel, les films de silice mésoporeuse non modifiée, élaborés par la méthode EASA, sont organisés et présentent des mésopores orientés verticalement à la surface de l'électrode^{77,80}. Les images de la microscopie électronique à transmission (Figure 14) obtenues pour des films de silice préparée avec différentes concentrations de MPTMS (10%, 20%, 30%) présentent une structure mésoporeuse hexagonale bien définie et organisée (resp. Fig. 14A₁, 14B₁, 14C₁). De plus, la transformée de Fourier de ces films présente six tâches de diffraction symétrique indiquant une structure cristalline hexagonale. Dans le cas des films de silice les plus concentrés en MPTMS, on observe des tâches de diffraction uniquement du premier ordre. Cependant, pour les films moins concentrés en MPTMS, on observe des tâches s'étendant au deuxième voir troisième ordre, ce qui indique que l'organisation de ces films s'étend sur de plus grandes distances. En outre, les images de la coupe transversale (Fig. 14A₂, 14B₂, 14C₂) du film montrent des lignes droites, quel que soit la concentration, indiquant que les films de silice conservent leur orientation verticale jusqu'à 30% de MPTMS dans le sol de départ. Toutes ces conclusions sont conformes à celles faites par Vilà *et al*¹⁰².

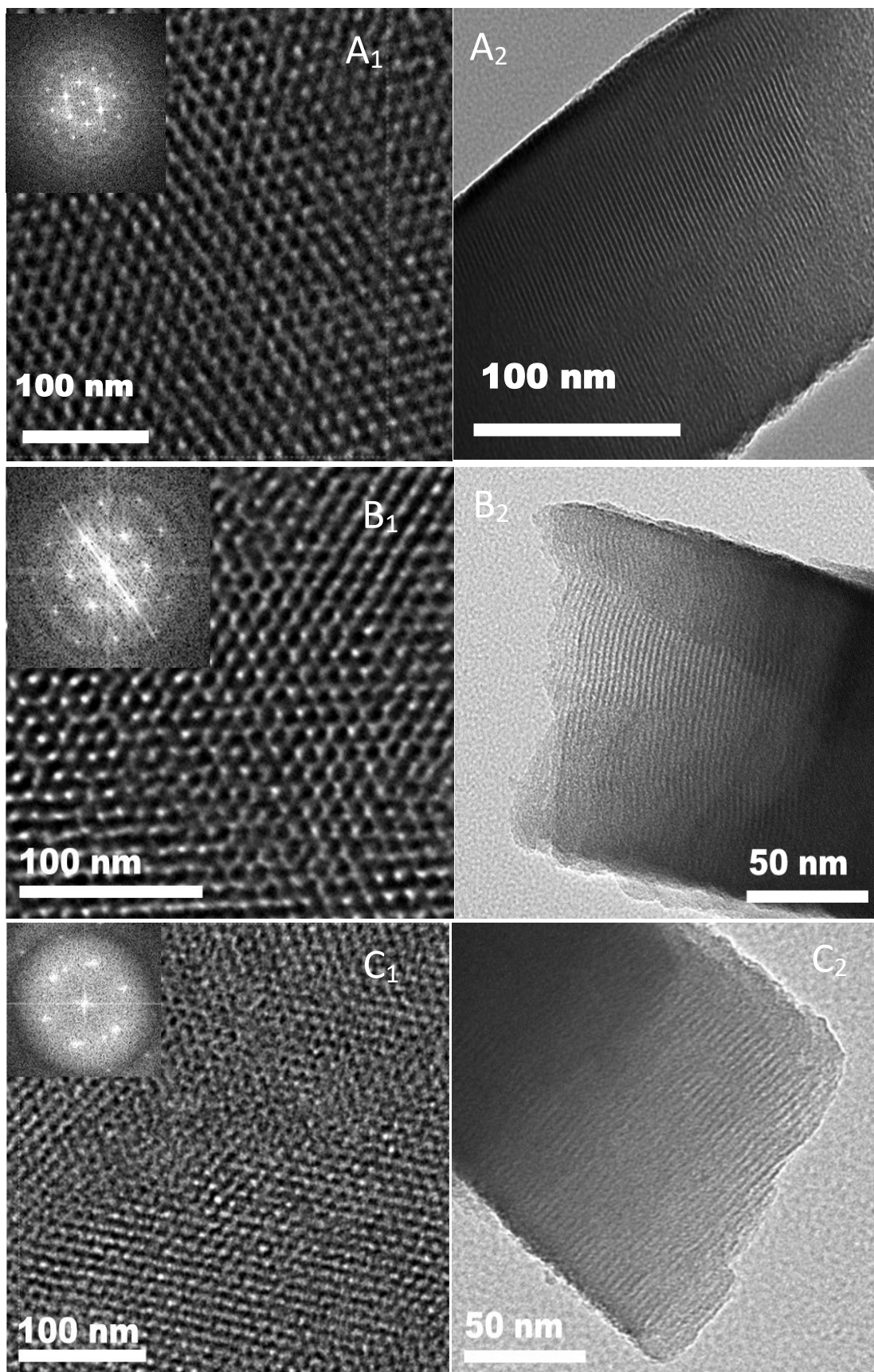


Figure 14 : Images de microscopie électronique à transmission réalisées sur des films de silice, préparés avec 10, 20, 30% de MPTMS, après extraction du CTAB. Vue de dessus (à gauche) ; coupe transversale (à droite).

III.3.3 Caractérisation électrochimique du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé par des interactions électrostatiques au sein des films de silice modifiés par le sulfonate

III.3.3.1 Voltamétrie cyclique de la sonde redox $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ dans les films $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$

La figure 15 présente les signaux de 1 mM $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ en solution aqueuse sur des films de silice modifiés par le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$. La valeur des courants de pics (I_{pa} ; $|I_{pc}|$) de la sonde redox est de (32,2 μA ; 38,5 μA) et (28,2 μA ; 28,9 μA) dans les films de silice modifiés par le sulfonate, respectivement avant et après la formation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$. La légère baisse des courants de pics après immobilisation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans la silice indique une limitation de la diffusion de la sonde redox en raison de l'encombrement des mésopores. L'allure du voltampérogramme du $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ dans les films de silice en présence du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, n'était pas bien définie comme cela avait pu être observé dans le cas précédent (fixation covalente). Cette différence est liée au fait qu'ici le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est maintenu au sein des mésopores du film par des interactions électrostatiques. Donc lors de l'oxydation du ferrocène en ion ferrocérium ($[\text{Fc}(\text{MeOH})_2]^+$), les ions ($[\text{Fc}(\text{MeOH})_2]^+$) formés interagissent avec les groupements sulfonate et le $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ présent dans les mésopores provoquant de ce fait une perturbation du complexe. Toutefois, les mésopores des films de silice modifiée par les groupements sulfonate demeurent accessibles après l'encapsulation du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

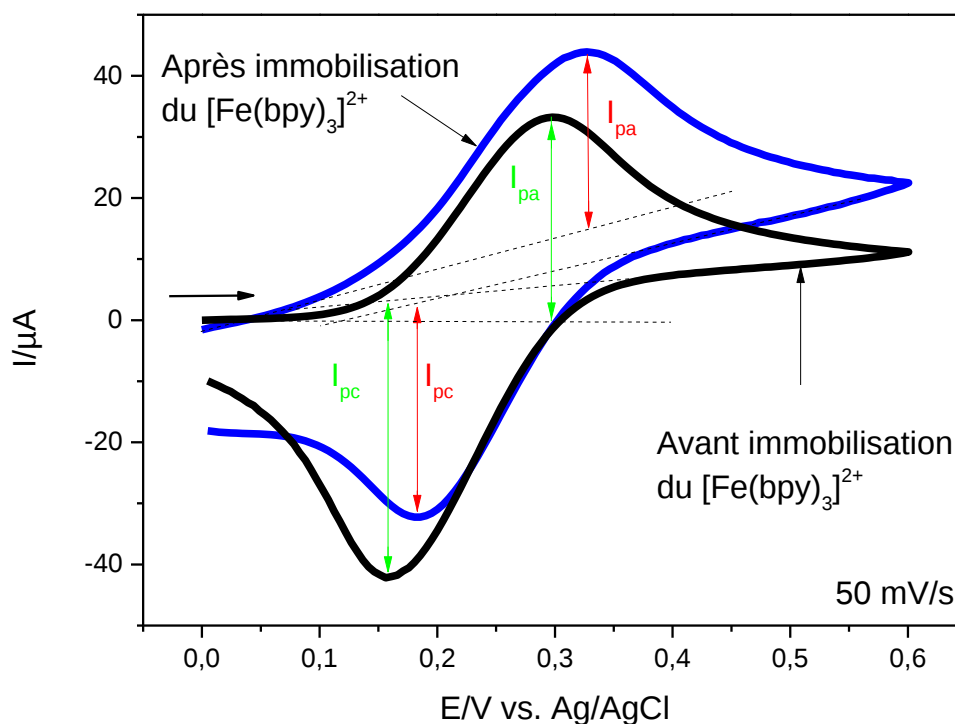
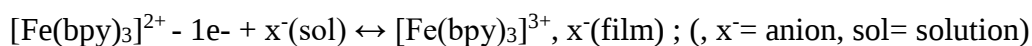


Figure 15: Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans une solution aqueuse 1mM $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ (0,1 M NaNO_3) dans les films de silice préparés avec 5% de MPTMS respectivement avant (noire) et après (bleue) encapsulation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, pH ~6

III.3.3.2 Voltamétrie cyclique du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans les films de silice

La caractérisation électrochimique de l'espèce $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans les films de silice a été effectuée par voltamétrie cyclique dans une solution aqueuse de 0,1M NaNO_3 , à pH ~6, sur des films de silice préparés avec différentes concentrations de MPTMS (Fig. 16A). On obtient des signaux réversibles, avec une valeur de $E_{1/2} = +0,87\text{V}$ vs Ag / AgCl, correspondant à un transfert d'un électron du couple redox $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+} / [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ selon l'équation :



Les courants de pics du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ enregistrés varient selon le taux de fonctionnalisation des films de silice.

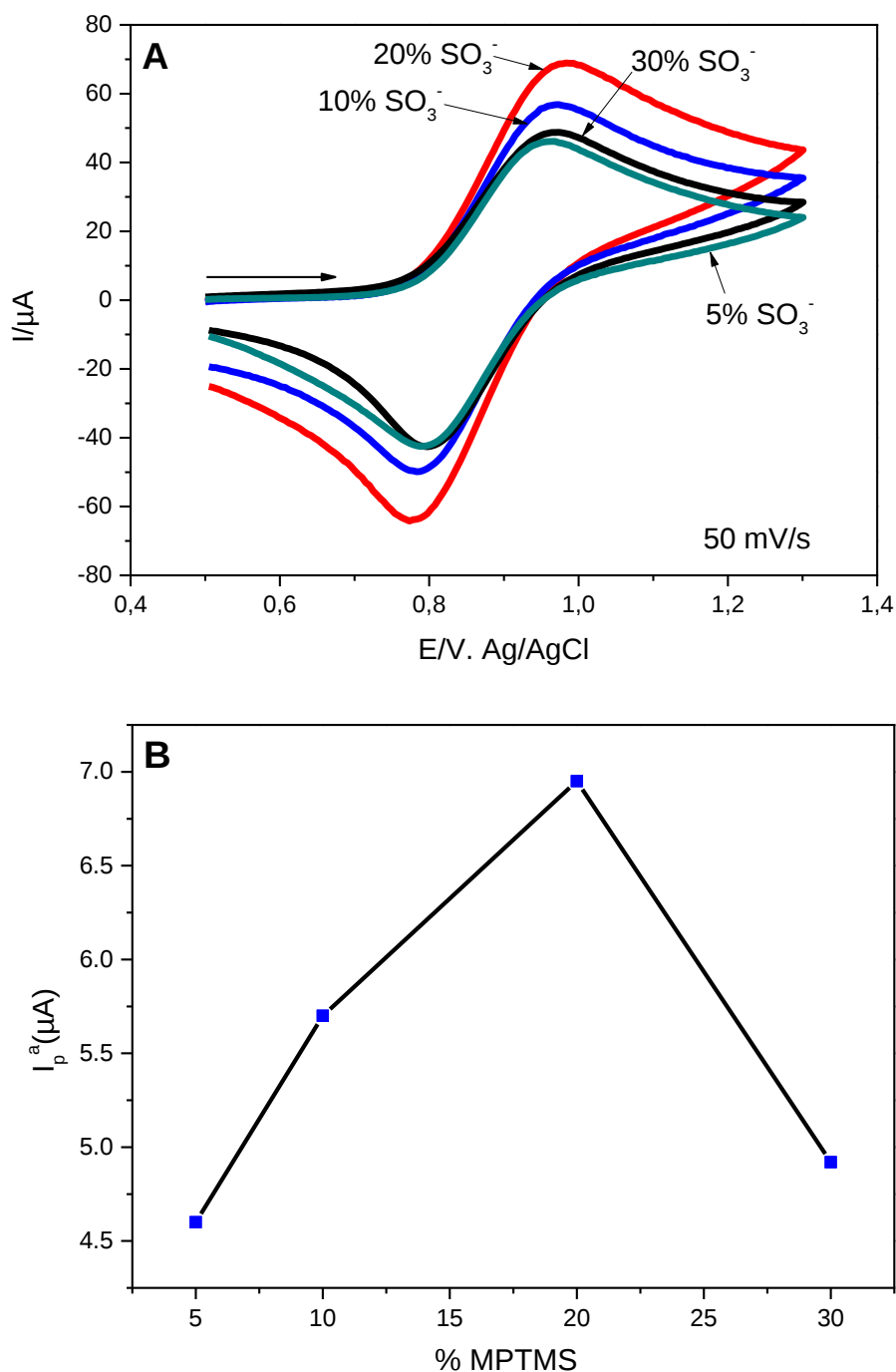


Figure 16 : A) Voltammogrammes cycliques du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ enregistrés dans une solution aqueuse de 0,1M NaNO_3 à pH ~6 sur des films de silice, préparés avec 5%, 10%, 20%, 30% de MPTMS, déposée sur ITO ; B) variation des courants de pics du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en fonction du taux de fonctionnalisation des films de silice.

En particulier, les courants de pics du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ augmentent de façon régulière des films de silice préparés avec 5% de MPTMS aux films de silice préparés avec 20% de MPTMS, avant

de décroître brusquement (Fig.16B). La valeur maximale des courants de pics a donc été enregistrée pour les films de silice préparés avec 20% de MPTMS contre 5% de AzPTMS lorsque le complexe était immobilisé dans la silice par des liaisons covalentes. Celle-ci, proportionnelle à la concentration de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, indique que la quantité maximale de complexe dans la silice est obtenue avec des films de silice préparés avec 20% de MPTMS.

Les courants de pics du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ sont quasi similaires dans les films préparés avec 5% et 30% de MPTMS. On interprète cela par le fait que l'encombrement des mésopores des films de silice préparés avec 30% de MPTMS est tel que les ligands bpy peinent à diffuser au sein du film, réduisant ainsi la quantité de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ formée. Si l'on s'en souvient, le courant maximal enregistré pour la sonde redox $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ avait été obtenu pour les films de silice fonctionnalisés avec 30% de MPTMS. De cette observation, le confinement d'une quantité optimale de complexe dans la silice dépend :

- ✓ De l'organisation du film de silice (selon qu'il est organisé à courte distance ou à longue distance.
- ✓ Du diamètre des molécules cibles et de celui des pores des films de silice
- ✓ Du taux de fonctionnalisation de la silice

Le courant et la charge sont liés par la formule :

$Q = I \times t$, où t correspond au temps

L'intégration des courants de pics anodiques, enregistrés lors de la voltamétrie cyclique, nous donne une valeur de $Q = 3.54 \cdot 10^{-4} \text{ C}$ ($Q = I \times t$) correspondant à un nombre de mole n de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ égal à $3.7 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$ ($n = Q / F$) ; où F : constante de Faraday = 96485 C mol^{-1} . A partir de cette valeur on peut calculer la concentration de surface Γ en complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à partir de la formule suivante :

$\Gamma = n / A$ (A = superficie de l'électrode)

$\Gamma = 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$

A partir de l'épaisseur des films de silice 180 nm et de la densité des films de silice on obtient une valeur estimée à $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en supposant que toutes les espèces sont électroactives. Les calculs précédents se réfèrent au $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans des films de silice préparés avec 20% de MPTMS. Le tableau 4 regroupe les concentrations en surface de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans les films de silice préparés avec différentes concentrations de MPTMS (5%, 10%, 20%, 30%).

On constate que les courants de pics du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans la silice sont quasiment le double de ceux obtenus sur les films formés par liaison covalente dans la silice (Fig. 28), indiquant qu'on immobilise plus de complexe dans les films de silice modifiés par le sulfonate.

Ratio MPTMS/TEOS dans le sol de départ	Γ (mol.cm^{-2}) $\times 10^{-8}$	Γ (mol.cm^{-3}) $\times 10^{-3}$	Hauteur moyenne de la silice (nm)
5/95	1,2	0,6	195
10/90	1,4	0,8	190
20/80	1.9	1	180
30/70	1,2	0,7	170

Tableau 4 : Récapitulatif des quantités de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ présentes dans les films de silice préparés à partir de diverses concentrations de MPTMS dans le sol de départ.

De même que dans le cas des polymères redox immobilisés à la surface d'électrode, le rapport $I_p/Lv^{1/2}$ en fonction de $v^{1/2}$ est donné par la relation¹⁷⁸

$$I_p / Lv^{1/2} = (F^2 / 4RT) * h \Gamma v^{1/2}; \text{ où } L = \pi * d * N_{\text{pore}}$$

Avec d: diamètre des pores (cm); N_{pore} : nombre de pores; h: longueur d'un saut d'électron (cm); Γ : concentration de surface du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (mol.cm^{-2}); v: vitesse de balayage (V.s^{-1}); R: constante des gaz parfaits ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$); T: température (K); F: constante de Faraday (C.mol^{-1}). En tenant compte de la densité des pores qui est de 75000 pores / μm^2 , du diamètre de pore égal à 2 nm et du diamètre des films de silice de 5 mm, on déduit par calcul la valeur de L qui est égale à $3,7.10^6$ cm.

Compte tenu du fait que nous sommes dans le cas d'un processus limité par la diffusion, l'équation précédente devient : $I_p / L * v^{1/2} = 2,69 \times 10^{-5} \Gamma (D_{\text{app}})^{1/2}$, où D représente le coefficient de diffusion apparent dû au saut d'électron. Les valeurs de Γ rapportées dans le

tableau 5 sont une estimation des quantités de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans les films de silice mais celles-ci ne reflètent pas les valeurs exactes. Dans ces conditions on ne peut calculer avec précision la valeur du coefficient de diffusion apparent (D_{app}) mais plutôt le produit de la concentration de surface par le coefficient de diffusion apparent $\{\Gamma (D_{\text{app}})^{1/2}\}$. Les valeurs de $\Gamma (D_{\text{app}})^{1/2}$ pour les films de silice préparés avec différentes concentrations de MPTMS sont résumées dans le tableau 5.

% MPTMS dans le sol de départ	5	10	20	30
$\Gamma (D_{\text{app}})^{1/2} \times 10^{-16}$ (mol.cm ⁻¹ .s ^{1/2})	1,76	2,17	2,6	1,86

Tableau 5 : Valeur $\Gamma (D_{\text{app}})^{1/2}$ en fonction de la quantité de MPTMS ajouté dans le sol de départ

La variation linéaire des courants de pics avec la racine carrée de la vitesse de balayage (Fig. 17) révèle que la réaction électrochimique au sein du film est limitée par la diffusion des anions de l'électrolyte support, chargé d'assurer la compensation de charge de même que dans les films de silice modifiés par l'azoture. Les systèmes irréversibles sont caractérisés par une valeur de $\Delta E_p \geq 212 \text{ mV}^{179}$ or ici la valeur de ΔE_p est égale à 95 mV (à 10 mV/s) pour les films de silice préparés avec 20% de MPTMS, ce qui confirme que le $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans la silice se comporte de manière réversible. De plus, quel que soit le taux de fonctionnalisation des films de silice, on remarque que l'augmentation de la vitesse de balayage entraîne une légère augmentation des valeurs de ΔE_p qui peut être liée à la chute ohmique. Compte tenu du fait que le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est localisé le long des parois du film de silice, le mécanisme de transfert d'électrons est un saut d'électrons entre sites électro actifs adjacents. En principe, le transfert d'électrons est d'autant plus rapide que les sites électro actifs seront proches les uns des autres. Les nanocomposites fortement concentrés en $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ devraient donc favoriser le transfert d'électrons, en d'autres termes la valeur de ΔE_p doit être d'autant plus faible que la quantité de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans la silice est grande.

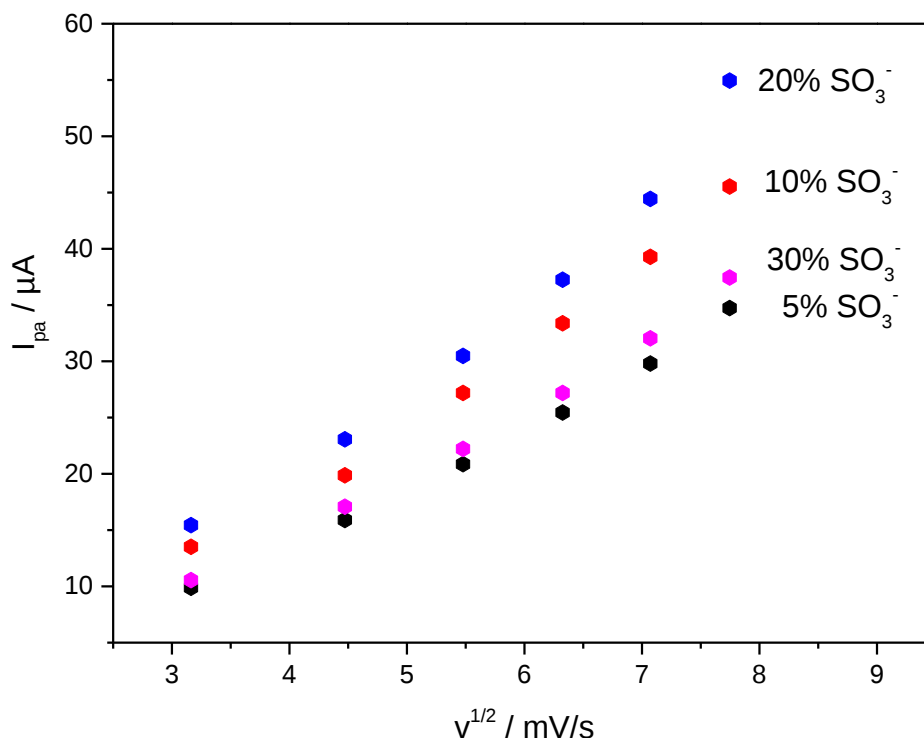


Figure 17 : Variation des courants de pics anodiques du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, immobilisé dans des films de silice préparés avec différentes concentrations de MPTMS, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Contre toute attente, c'est le constat inverse qui est fait ici (Fig. 18). Dans les mêmes conditions d'analyses, la valeur de ΔE_p dans les films de silice préparés avec 5% de sulfonate (78 mV) est inférieure à celle des films de silice préparés avec 20% de sulfonate (97 mV). Cela indique que le transfert d'électron est plus rapide dans les films de silice moins concentrés en $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Cela peut s'expliquer par l'organisation interne du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ au sein des mésopores du film de silice fortement chargés, ne permettant pas un saut efficace d'électrons d'un centre électroactifs à un autre.

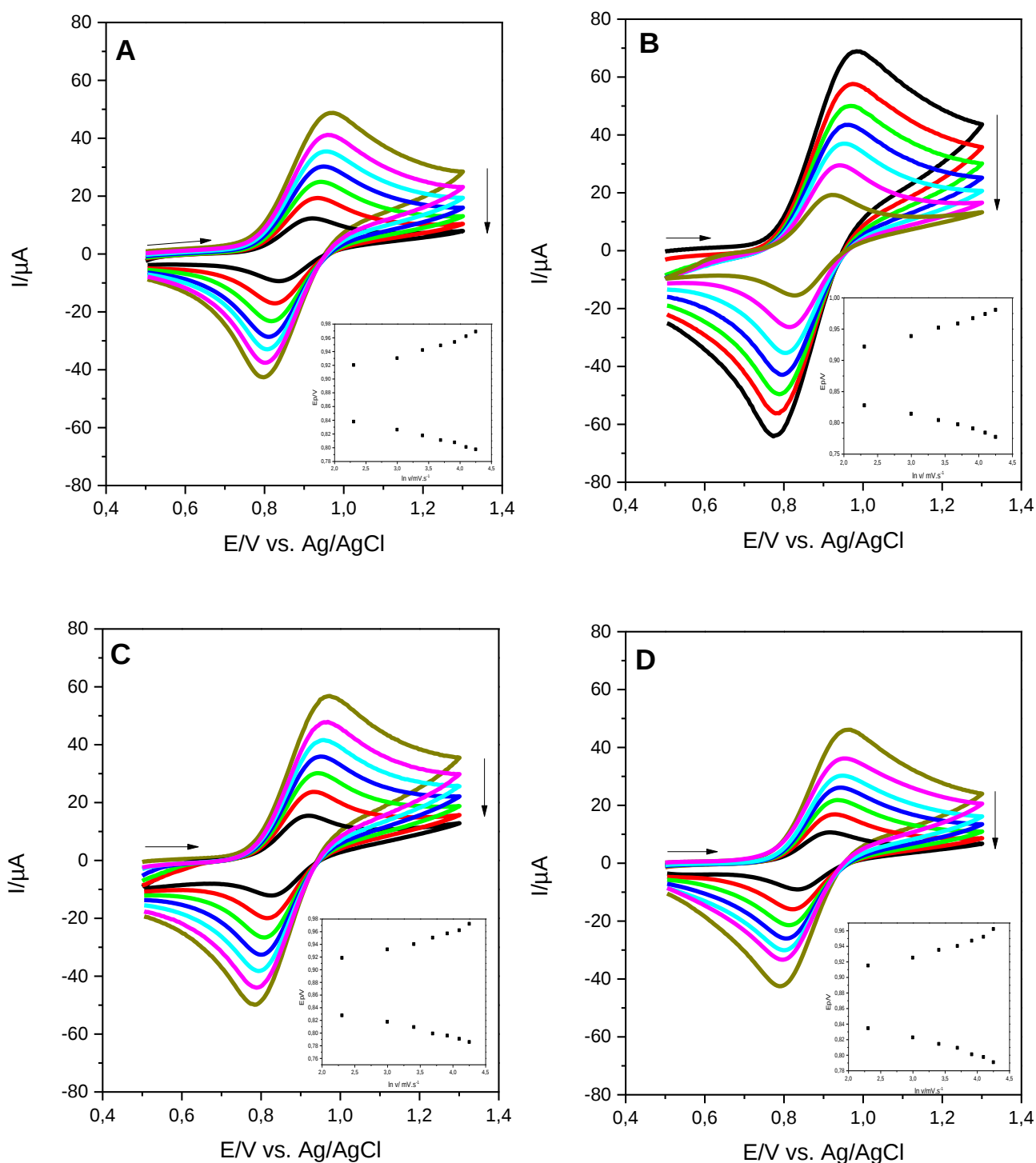
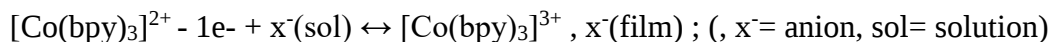
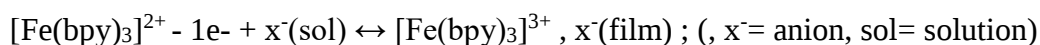


Figure 18 : Voltampérogrammes cycliques du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ enregistrés, à différentes vitesses de balayage (de 10 à 70 mV/s), sur des films de silice préparés avec différentes concentrations de MPTMS dans le sol de départ respectivement 30% (A), 20% (B), 10% (C), 5% (D). La variation des potentiels de pics (ΔE_p) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage est présentée en insert.

III.3.4 Co-immobilisation par interactions électrostatiques des complexes $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans les films de silice modifiés par le sulfonate

Face à la versatilité de l'approche d'encapsulation de complexes cationiques dans les films de silice modifiés par le sulfonate; nous avons employé cette approche pour l'immobilisation simultanée de deux complexes de coordination différents ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$) au sein du même film de silice. Une telle initiative tire tout son sens du fait que cela permettrait de combiner en un même matériau les propriétés de différents complexes et donc de concevoir des matériaux avec des performances uniques.

Pour ce faire, des films de silice préparés avec 20% de MPTMS, après formation du sulfonate dans la silice, ont été trempés pendant 2h dans une solution aqueuse sous azote contenant 5 mM CoSO_4 / 5 mM FeSO_4 . Après cette période, les films de silice furent rincés avec de l'acétonitrile puis immergés à nouveau dans 30 mM bpy/AcN . Les nanocomposites formés présentaient une coloration rouge moins intense que lorsque le $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ était immobilisé seul dans la silice. La formation des deux complexes au sein du film a été mise en évidence par des mesures de voltamétrie cyclique réalisées dans une solution aqueuse 0,1 M NaNO_3 . Ces voltampérogrammes (Figure 19) présentent deux signaux réversibles à 0,1V et 0,85V correspondants respectivement à un transfert d'un électron des couples redox $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+} / [\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ et $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+} / [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ selon les équations :



Cependant, on remarque que les courants de pics ($I_{\text{pa}}, |I_{\text{pc}}|$) du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ (5,3 μA , 2,5 μA) sont largement supérieurs à ceux du $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ (0,6 μA , 1 μA) alors que les mêmes concentrations ont été additionnées en solution. Cela indique que la quantité de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans la silice est supérieure à celle du $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

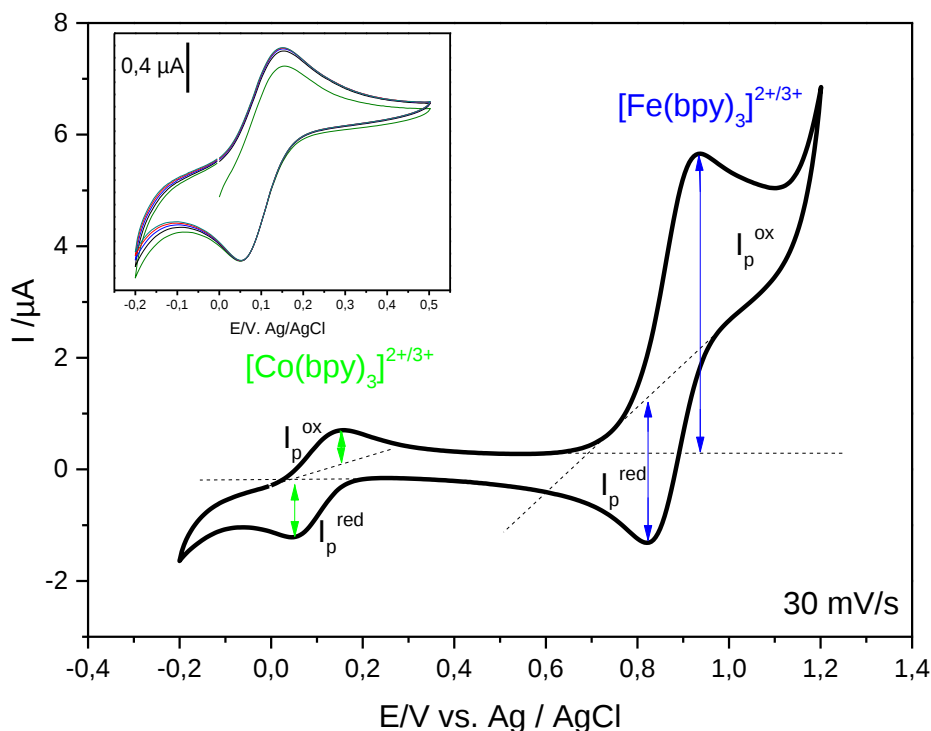


Figure 19 : Voltampérogramme cyclique du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et du $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$, enregistré à 30 mV/s dans une solution aqueuse (0,1 M NaNO_3), sur des films de silice préparés avec 20% de MPTMS ; balayage successif de 5 scans à 30 mV/s (insert)

Les diamètres des cations métalliques étant approximativement identiques, cette différence de concentration peut être liée à une préférence des films de silice modifiés par le sulfonate pour les complexes cationiques de Fe^{2+} . La même observation a été faite sur des complexes de métaux de transition $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{+2/3+}$ immobilisés dans le nafion²¹. Le signal du $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ co-immobilisé avec le $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans la silice est stable (insert Figure 19). Etrangement, toutes nos tentatives d'immobiliser le $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ seul dans les films de silice ont conduit à l'obtention de voltammogrammes quasi-réversibles avec une vague d'oxydation mal définie contrairement à son signal de réduction (Fig. 20a). Le complexe immobilisé dans les films de silice modifiés par le sulfonate sous sa forme Co^{2+} est visiblement moins stable que sous la forme Co^{3+} . Cette hypothèse est consolidée par le fait que lors du changement de valence de Co^{3+} en Co^{2+} puis en Co^{+} , le courant cathodique enregistré respectivement lors de la première réduction est largement supérieur à la seconde (Fig. 20b).

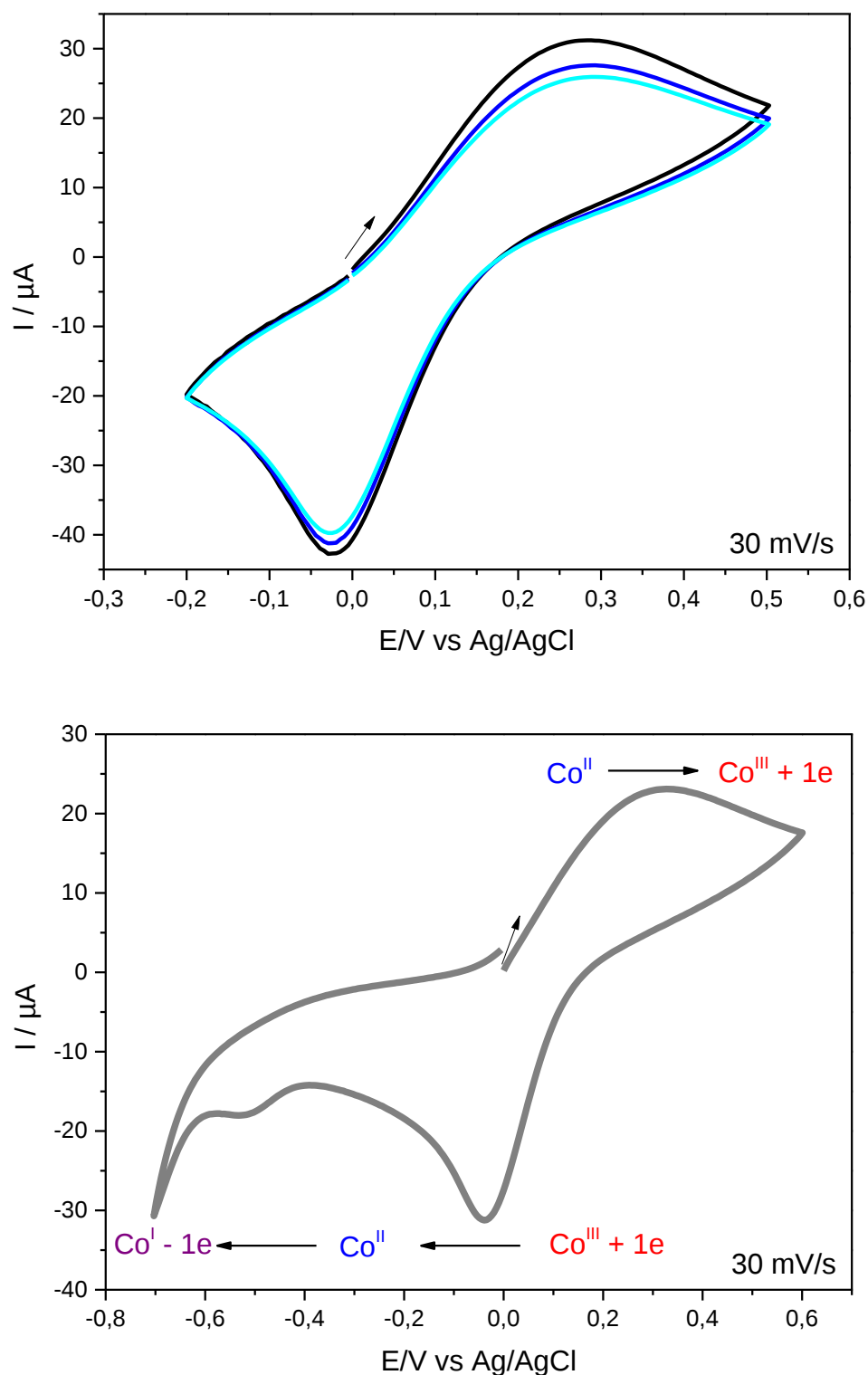


Figure 20 : Voltammogrammes cycliques, enregistrés dans une solution aqueuse de 0,1M NaNO_3 , du $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans les films de silice préparés avec 20% de MPTMS

Cela pourrait expliquer les très faibles courants mesurés correspondants au $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$ lors de la co-immobilisation. Et pourtant le signal du $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ est stable et réversible lors de la co-immobilisation. Cette observation suggère que la présence du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ contribue à la stabilisation du complexe $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans les films de silice. Toutefois, il reste difficile de maîtriser la quantité d'espèces formées dans la silice.

III.3.5 Conformation structurale du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans les films de silice

La caractérisation structurale du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans les films de silice modifiés par le sulfonate s'est effectuée par spectroscopie Raman. Le spectre Raman de résonnance du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans les films de silice modifiés par le sulfonate est présenté dans la Figure 21A. Il révèle la présence des bandes d'élongation $\text{C}=\text{C}$ à 1605 et 1562 cm^{-1} ; $\text{C}=\text{N}$ à 1489 et 1322 cm^{-1} . Les bandes à 1171 cm^{-1} et 1022 cm^{-1} correspondent respectivement aux déformations angulaires des liaisons $\text{C}-\text{H}$ distordues dans le plan et aux mouvements de respiration du noyau pyridine. Ces bandes sont caractéristiques du noyau pyridine. En outre, on détecte une bande à 1275 cm^{-1} qui est attribuée aux élongations inter-noyau $\text{C}-\text{C}$ ^{180, 181}. Toutes ces bandes correspondent bien aux vibrations des ligands bpy coordonnés au Fe^{2+} . Les bandes à 150 et 369 cm^{-1} quant à elle indiquent respectivement la présence des bandes d'élongation $\text{Fe}-\text{N}$ et des vibrations de flexion $\text{N}-\text{Fe}-\text{N}$ ¹⁶⁸. Par ailleurs, en superposant les spectres Raman de résonnance du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans la silice (Fig. 21 A1) et de la poudre cristalline $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{SO}_4)$ (Fig. 21 A2), on observe que ceux-ci sont identiques. La structure du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est donc maintenue au sein des mésopores des films de silice modifiés par le sulfonate.

La synthèse in situ du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans les mésopores des films de silice induit un décalage des bandes d'élongation $\text{Fe}-\text{N}$ vers les faibles valeurs de nombre d'ondes comparé à la poudre cristalline. Il y a donc eu une élongation des longueurs de liaison $\text{Fe}-\text{N}$ après le confinement du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Cette bande d'élongation $\text{Fe}-\text{N}$ apparaît à 155 cm^{-1} dans les films de silice modifiés par le sulfonate contre 150 cm^{-1} lorsque le complexe est attaché par des liaisons covalentes (Fig.21B). Cette différence indique que les bandes d'élongations $\text{Fe}-\text{N}$ sont moins étirées dans les mésopores des films de silice lorsque le complexe est immobilisé par des interactions électrostatiques que lorsqu'il est attaché par des liaisons covalentes. On rappelle que ce décalage est engendré par les contraintes stériques exercées par les parois du film de

silice sur le complexe. Plus les contraintes exercées par les parois des films de silice sont importantes, plus la distorsion du complexe sera accentuée et donc les longueurs de liaisons Fe-N seront étirées. Les contraintes stériques exercées sur le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par les parois des films de silice sont moins importantes lorsqu'il est immobilisé par des interactions électrostatiques que des liaisons covalentes. En effet, dans la dernière situation, avant la formation du complexe, les parois des films de silice sont pré-fonctionnalisées par des ligands bpy' qui vont encombrer les pores et réduire leurs diamètres. C'est cet encombrement des pores qui va donc accentuer les contraintes stériques exercées sur le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Par ailleurs, nous avons observé un léger fond de fluorescence lors de l'enregistrement du spectre du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans les films de silice modifiés par le sulfonate. Le constat n'ayant pas été relevé lors de l'enregistrement des spectres sur les films de silice modifiés par l'azoture nous croyons donc que les groupements sulfonate présents dans la silice en sont à l'origine. Toutefois, cela n'entravait en rien la mesure des spectres.

Le spectre de diffraction des rayons X du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans les films de silice modifiés par le sulfonate présente des pics de diffraction semblables à ceux de l'ITO non modifiée (spectre pas présenté), indiquant que le complexe n'a pas cristallisé au sein du film (voir Fig. 6). Quel que soit l'approche suivie, le complexe immobilisé dans la silice n'est pas cristallin.

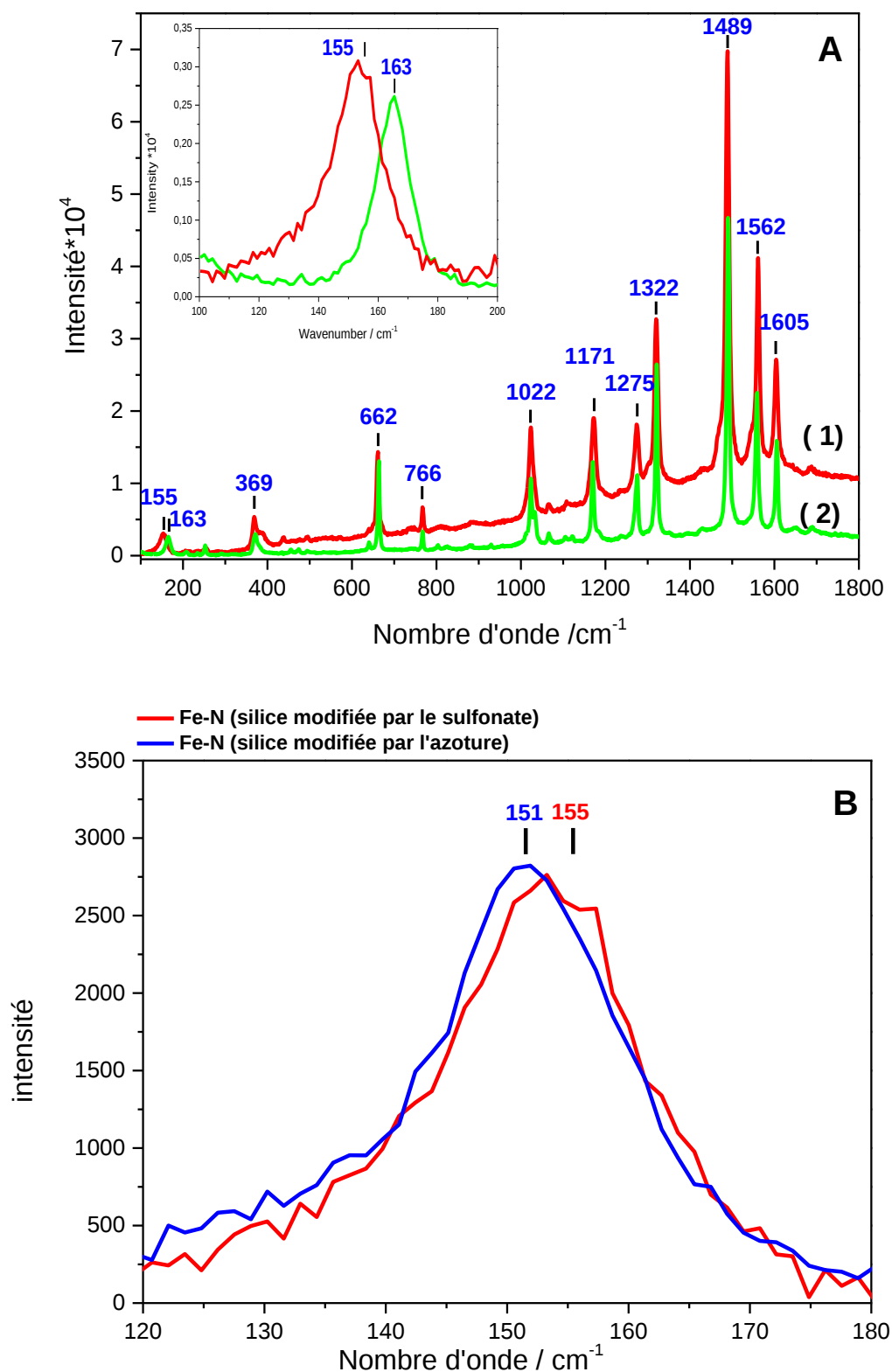


Figure 21: A/ (1) Spectre de résonnance Raman du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans des films de silice préparés avec 20% de MPTMS ; (2) poudre cristalline du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{SO}_4)$; (Insert Bandes d'élongation Fe-N) ; B/ Superposition des bandes

d'élongation Fe-N du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé par interactions électrostatiques (rouge), et du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ immobilisé par liaisons covalentes (bleu)

III.3.6 Caractérisation optique du nanocomposite $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé par interactions électrostatiques dans la silice

III.3.6.1 Mesure d'absorption UV-Vis

La mesure des propriétés optiques des nanocomposites s'est réalisée in situ, dans les mêmes conditions d'analyses que précédemment. Le spectre d'absorption UV-vis présente une bande intense centrée à 527 nm et une autre de très faible intensité à 355 nm correspondantes toutes les deux aux transitions MLCT (Figure 22). Comme indiqué précédemment, le décalage des longueurs d'onde de transitions MLCT des complexes immobilisés dans la silice est lié à un effet de confinement.

L'apparition de ces bandes aux longueurs d'onde identiques à celles observées dans l'approche par immobilisation covalente, confirme les résultats obtenus par spectroscopie Raman. A savoir, la structure du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ présent dans la silice n'est pas modifiée quelle que soit l'approche utilisée pour la fixation.

Ce résultat est une preuve supplémentaire de la formation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ au sein des mésopores des films ainsi que du changement de sa conformation intervenant lors de son confinement dans les mésopores de la silice.

Toutefois, aucune différence n'a été observée entre les spectres d'absorption UV-vis des nanocomposites $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ comme c'était le cas en spectroscopie Raman. Cela pourrait s'expliquer par la faible différence des nombres d'onde des bandes d'élongation Fe-N dans les deux approches.

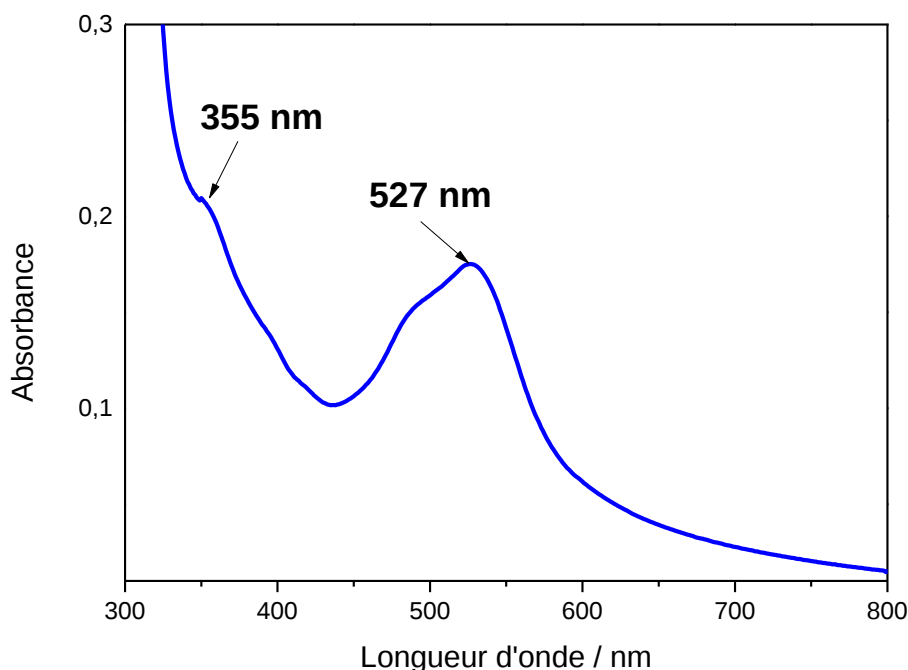


Figure 22 : Spectre UV-vis du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé par des interactions électrostatiques dans les films de silice modifiés avec 20% de MPTMS

Les propriétés optiques du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé par des interactions électrostatiques, dans les films de silice, sont maintenues à l'échelle nanométrique. D'autre part, l'absorbance mesurée est plus intense et mieux définie comparée à la première approche, suggérant que l'on a encapsulé une plus grande quantité de complexe. Ce résultat est en bon accord avec les conclusions de la voltamétrie cyclique.

III.3.6.2 Mesures de spectroélectrochimie

Les mesures de spectroélectrochimie ont été réalisées, in situ, en plaçant le nanocomposite élaboré ($\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$) dans une cellule en quartz contenant une solution d'acétonitrile (0,1 M TBABF₄) (voir schéma 3). Un potentiel de 1V fut appliqué à l'électrode de travail ($\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$) pendant 1h30 tout en mesurant chaque deux minutes le spectre d'absorption visible dans la région de 300 à 800 nm. Le potentiel appliqué a pour rôle de provoquer l'oxydation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$. Le choix du potentiel s'est fait sur la base des voltammogrammes cycliques obtenus précédemment (Fig. 18) ; nous montrerons dans la suite de nos travaux l'effet d'un potentiel plus élevé sur les propriétés

optiques du complexe. On observe une diminution progressive de l'absorbance de la bande MLCT avec le temps (Fig. 23) à potentiel constant, ce qui s'interprète par la formation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$. On rappelle que le spectre d'absorption UV-vis du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ enregistré en solution aqueuse ne présente pas d'absorbance dans le visible (insert figure 11a). Le maintien du potentiel appliqué, sur une longue période, aura donc comme conséquence d'augmenter la quantité de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ formé au sein du film. Par conséquent, c'est la formation du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ au sein des films de silice qui expliquerait cette diminution progressive de l'absorbance. De plus, cette diminution de l'absorbance s'est faite beaucoup plus rapidement que lorsque le $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ était immobilisé par des liaisons covalentes. Dans ces conditions, on pourrait émettre l'hypothèse que la diminution de l'absorbance serait attribuée à une possible désorption du complexe. Pour ce faire, le complexe étant réversible chimiquement, nous avons appliqué à l'électrode de travail cette fois-ci un potentiel de 0,5 V.

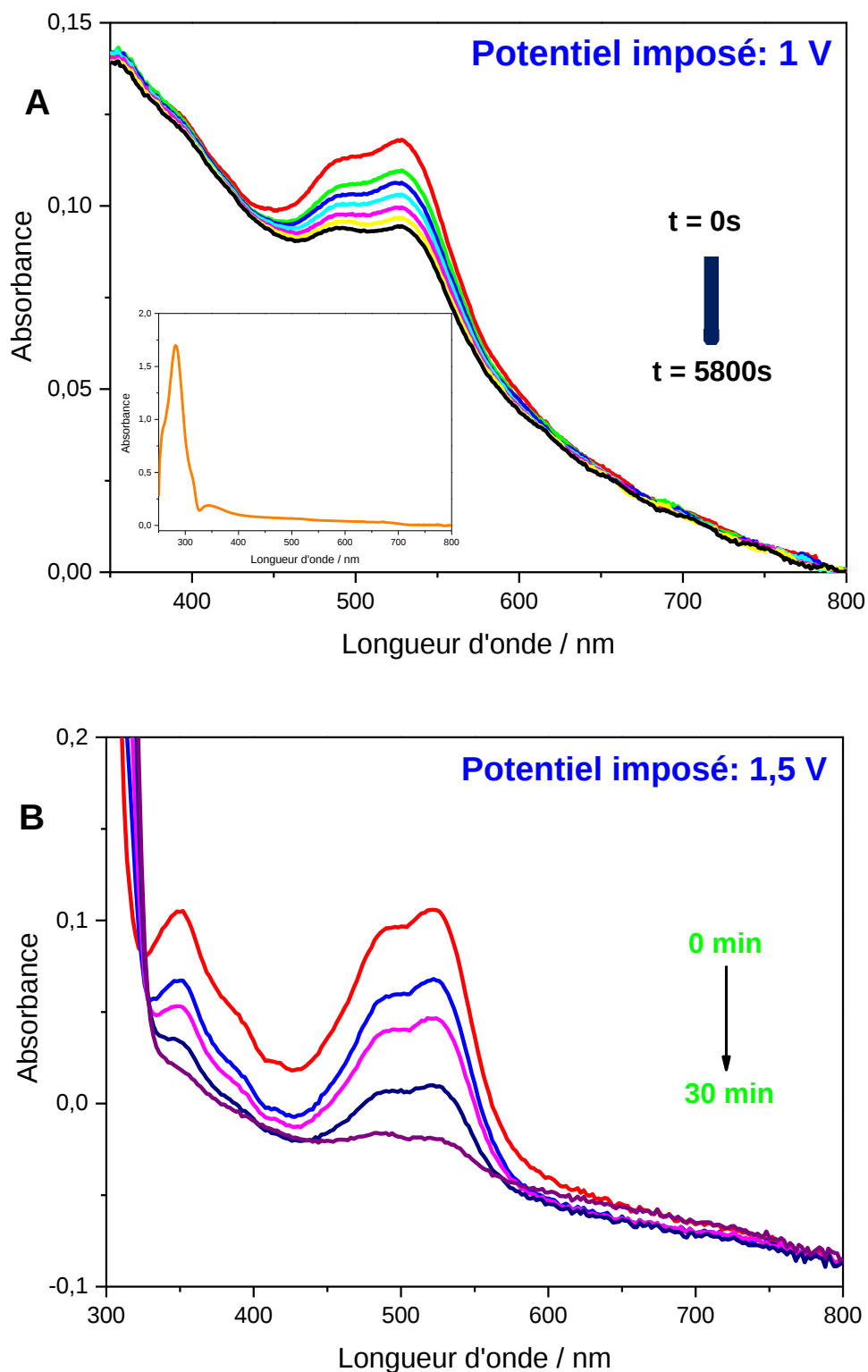


Figure 23: Variation du spectre d'absorption UV-vis du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans les films de silice par interactions électrostatiques en fonction du potentiel appliqué (A) 1 V ; (B) 1,5 V.

Ce potentiel devrait réduire les espèces $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ formées, et si elles sont présentes dans les films de silice, on devrait observer une augmentation de l'absorbance. Au bout de 30 min, aucune augmentation de l'absorbance n'avait été observée. Cela indique que l'application du potentiel d'oxydation (1V) avait entraîné une désorption partielle du complexe.

De tout ce qui précède, l'application d'un potentiel plus élevé (1,5 V), entrainerait une diminution plus rapide de l'absorbance. Nous avons appliqué un potentiel de 1,5V à l'électrode de travail pendant 1h. La figure 23B présente la diminution de l'absorbance du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé dans les films de silice lorsqu'on lui applique un potentiel de 1,5 V. Au bout de 30 min, l'absorbance avait quasiment disparu or il fallait plus d'une heure pour observer une telle diminution lorsqu'on appliquait un potentiel de 1V. Cette observation est donc cohérente. Les mesures de spectroélectrochimie ont été réalisées dans le but de vérifier s'il était possible de contrôler les propriétés optiques du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans la silice en lui appliquant un potentiel. Nous avons observé que l'application d'un potentiel sur une durée prolongée n'avait pas permis de contrôler de façon réversible les propriétés de ce dernier. Pour remédier à cela, l'enregistrement des spectres d'absorption UV-vis s'est effectué, sur des temps très courts (environ 16 s), durant un balayage en potentiel.

Concrètement, nous avons effectué des mesures de voltamétrie cyclique de 0,5V à 1,3 V, dans une solution d'acétonitrile (0,1 M TBABF₄) à 50 mV/s, puis le faisceau du spectrophotomètre UV-vis a été fixé à 525 nm pour suivre uniquement les variations de la bande MLCT. On s'attend à ce que la formation du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ entraîne la diminution de l'absorbance et que la régénération du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ lors du balayage inverse permette de retrouver l'absorbance initiale. La variation de l'absorbance de la bande MLCT selon l'état d'oxydation du complexe est présente dans la figure 24. Comme attendu, le balayage vers des potentiels plus positifs entraînent la diminution de l'absorbance. Par contre, lors du balayage inverse, l'absorbance croît à nouveau. Toutefois, on ne retrouve pas l'absorbance de départ. De plus, celle-ci diminue avec le nombre de cycles de balayage. Cette situation confirme le phénomène de désorption décrit plus haut.

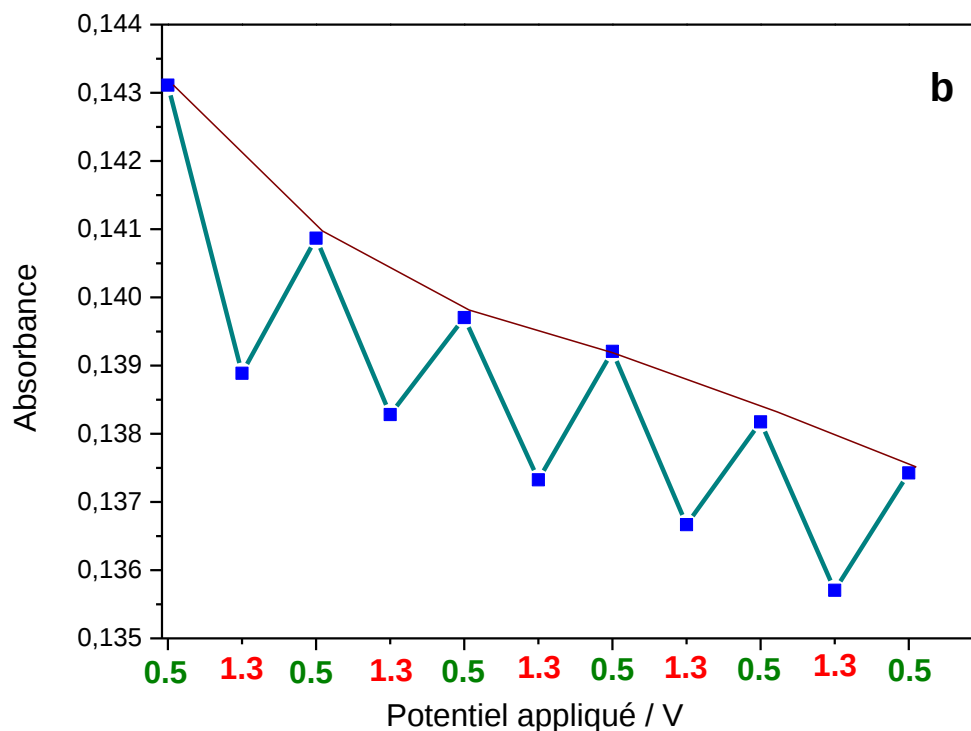


Figure 24 : Evolution de la variation d'absorbance du complexe immobilisé dans les films de silice modifiée par le sulfonate en fonction de son état d'oxydation.

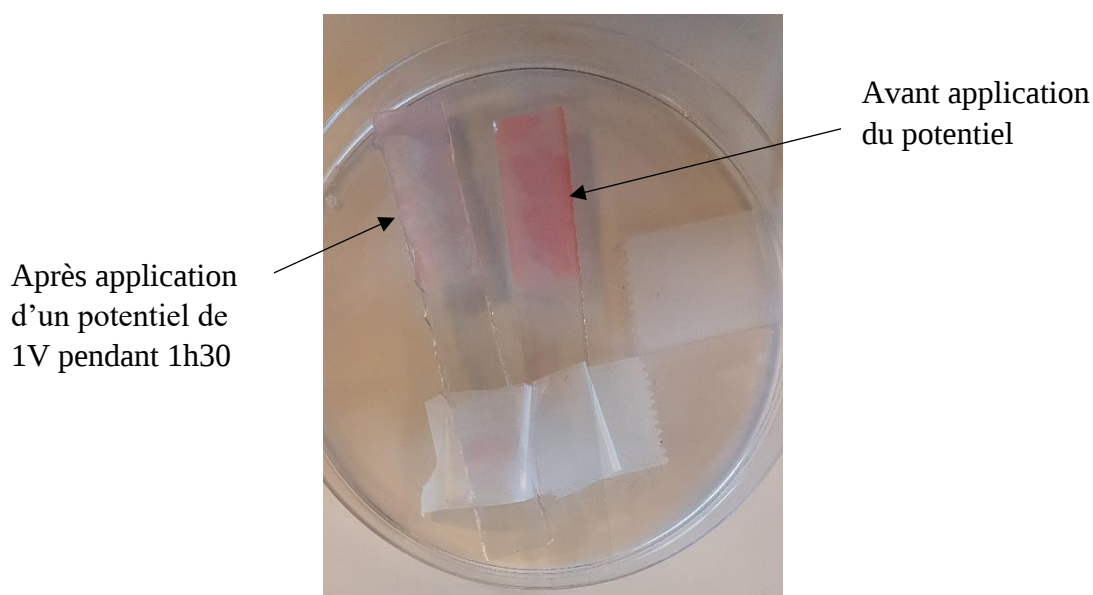


Photo 4 : Film de silice avant et après application de 1V à l'électrode de travail

III.4 Etude de la transition de spin photo-induite du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé par des liaisons covalentes dans les films de silice

Les caractérisations précédentes (XPS, DRX, Raman, infrarouges, mesures de perméabilité) ont révélé que le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, au sein de nos nanocomposites $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ est immobilisé sous forme de molécules isolées sur les parois des mésopores des films de silice. Compte tenu de la stabilité du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé par des liaisons covalentes dans les films de silice, ceux-ci ont été retenus pour l'étude de la transition de spin. Nous avons choisi en particulier les films de silice préparés avec 5% d'AzPTES car ces derniers présentaient la quantité la plus élevée de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$. La mise en évidence de la transition de spin photo-induite, du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ immobilisé dans la silice, s'est effectuée par spectroscopie d'absorption transitoire résolu en temps de l'ordre de la nanoseconde dont le montage expérimental est présenté ci-dessous (Schéma 3). Compte tenu des molécules d'eau déjà présentes dans le film de silice et aussi pour faciliter le peuplement de l'état HS, la mesure de la transition de spin photo induite du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ immobilisé dans la silice a été réalisée en trempant le film de silice modifié dans une cuve en quartz, d'une épaisseur de 1 cm, contenant de l'eau distillée. Cette approche permet également d'évacuer rapidement l'énergie thermique engendrée au sein du film de silice par le laser pulsé. Etant donné la résolution temporelle de notre expérience, nous ne pourrions mettre en évidence les mécanismes de relaxation initiaux mais plutôt le temps de relaxation de l'état $^5\text{T}_2$ vers $^1\text{A}_1$ tel qu'indiqué sur la Figure 1.

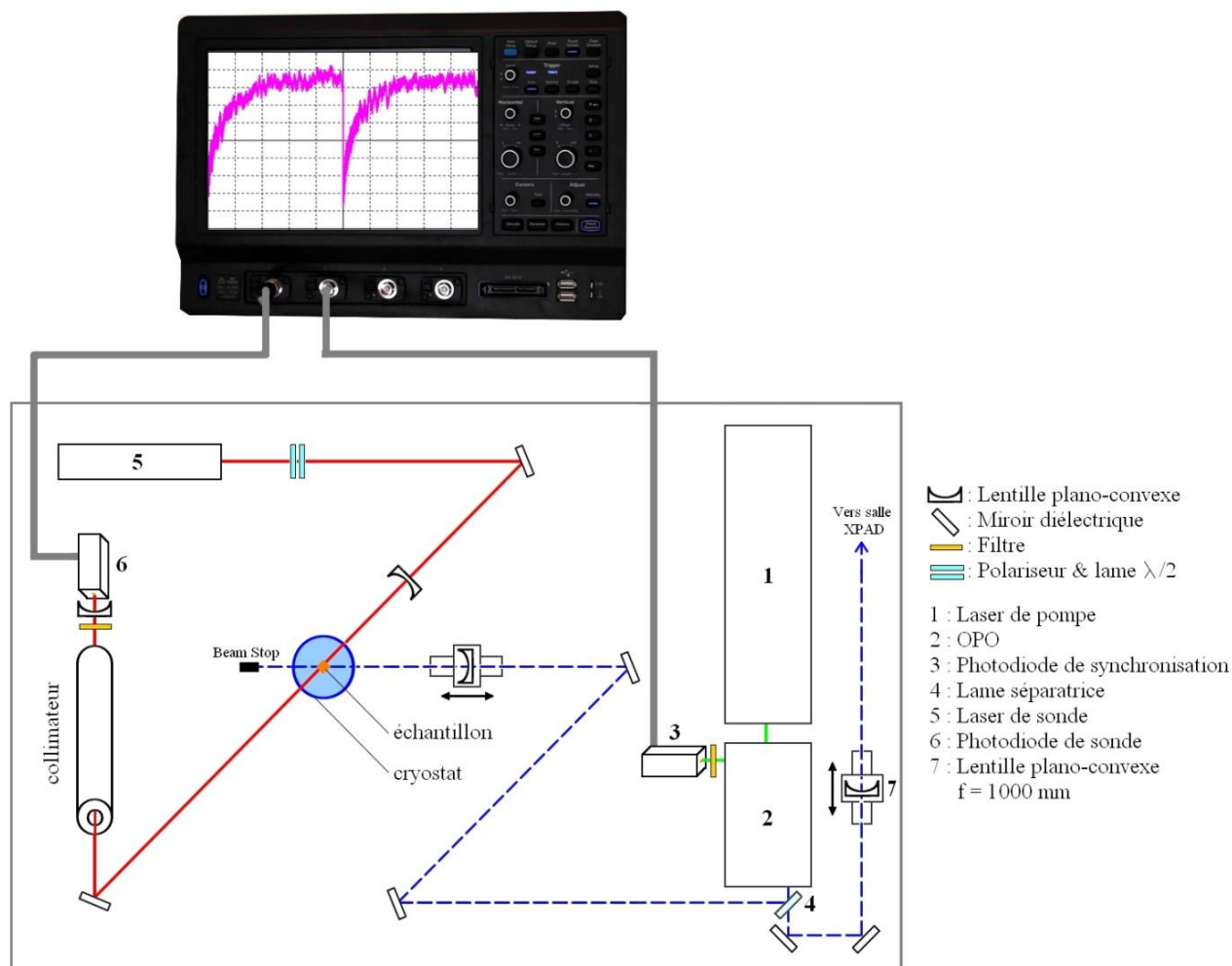


Schéma 3 : Montage expérimental de la spectroscopie d'absorption transitoire de l'ordre de la nanoseconde résolu en temps¹⁸²

Les mesures ont été effectuées à température ambiante. On rappelle que le spectre d'absorption du nanocomposite $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ présente, à l'état fondamental, une large et intense bande d'absorption centrée à 527 nm (Fig. 23A). Celle-ci correspond à la transition optique $^1A_1 \rightarrow ^1\text{MLCT}$ de la molécule à l'état fondamental. L'ensemble des expériences présentées dans la suite a été effectué en excitant la bande d'absorption $^1A_1 \rightarrow ^1\text{MLCT}$ avec une pompe à impulsion d'une longueur d'onde de 470 nm. Nous avons choisi comme longueur d'onde de sonde 532 nm, c'est-à-dire proche du maximum de la bande MLCT. D'autre part, le laser de

pompe correspond à des pulses laser de durée 5 ns, ce qui donne la résolution du dispositif expérimental.

Le principe de cette expérience consiste à envoyer des impulsions laser d'une durée de 5 ns sur les films de silice modifiés par le $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$. Ces impulsions vont favoriser le dépeuplement de l'état LS au profit de l'état HS, ce qui va s'accompagner d'une diminution de l'absorbance du complexe. Le temps de vie dans différents états excités, $^1\text{MLCT}$ et $^3\text{MLCT}$, du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en solution étant de très courte durée (de l'ordre de la centaine de femtoseconde), le complexe relaxe très rapidement vers l'état excité HS, plus rapidement que la résolution de notre expérience. En revanche, la durée de vie de l'état HS étant suffisamment longue, notre expérience est sensible à la relaxation HS $\rightarrow$ BS.

On doit donc observer en sondant à une longueur d'onde correspondant à la bande MLCT de l'état fondamental, une diminution de l'absorbance puis une restitution de la valeur d'absorbance correspondant au repeuplement de l'état fondamental LS. Le phénomène réversible, lorsqu'il a lieu, indique qu'il y a eu transition de spin photo-induite et que les propriétés optiques du complexe peuvent être contrôlées par excitation lumineuse.

Nous avons procédé à différentes mesures afin de détecter et isoler le signal correspondant aux molécules de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ au sein des films :

- ✓ Mesure du solvant seul
- ✓ Mesure de films de silice sans complexe
- ✓ Mesure de films de silice avec complexe.

En absence de complexes et de films de silice en solution aqueuse, aucune variation d'absorption n'est observée suite à l'excitation (Fig. 25b). Cette observation est en accord avec le fait que l'eau distillée n'absorbe pas dans le visible. Un film de silice non modifié et sans CTAB a été par la suite introduit dans la solution d'eau distillée précédente. Avant excitation de l'ensemble, l'absorbance du film de silice était nul car dans les conditions de mesures la silice est transparente. Après excitation du film de silice immergé dans l'eau, on observe une augmentation de l'absorbance (Fig. 25a). Cette augmentation de l'absorbance peut être attribué de la dissipation de chaleur, induite par le laser, au sein de la silice.

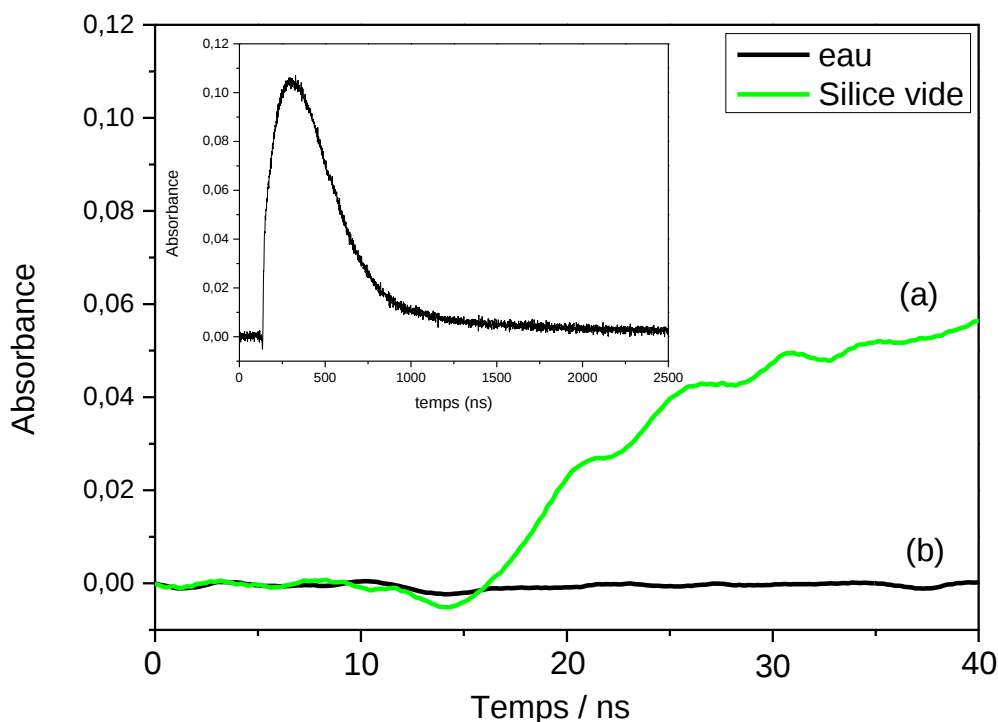


Figure 25 : Evolution temporelle de la variation d'absorption transitoire sous excitation par laser pulsé (a) dans les films de silice vide (verte), (b) dans de l'eau distillée pure. Spectre enregistré aux temps longs après photo-excitation des films de silice non modifiés (insert).

En guise de référence, nous avons enregistré dans les mêmes conditions le spectre d'absorption transitoire de 0,1 mM de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en solution aqueuse. Lors de l'excitation du complexe en solution, on observe une diminution instantanée de l'absorbance qui revient par la suite à sa valeur initiale après l'excitation (Fig. 26 a). Le temps de relaxation de $^5\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$ a été estimé à 6,68 ns (valeur du signal expérimental). Cette valeur, largement supérieure à celle que l'on trouve dans la littérature, qui est de 0,65 ns¹⁸³, est liée à la résolution de notre appareil qui a une largeur intrinsèque de 5 ns. Toutefois, on détecte bien la transition de spin photo-induite du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en solution. La figure 26b présente le spectre d'absorption transitoire enregistré sur le film de silice $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')]^{2+}$ trempé dans une solution d'eau distillée. Tel qu'observé pour le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en solution, l'absorbance diminue instantanément durant l'excitation suite à la transition BS $\rightarrow$ HS. Cependant, celle-ci ne revient pas à son absorbance initiale. Ce comportement, déjà observé dans les films de silice vide, est lié à l'énergie thermique engendrée dans la silice par le laser pulsé.

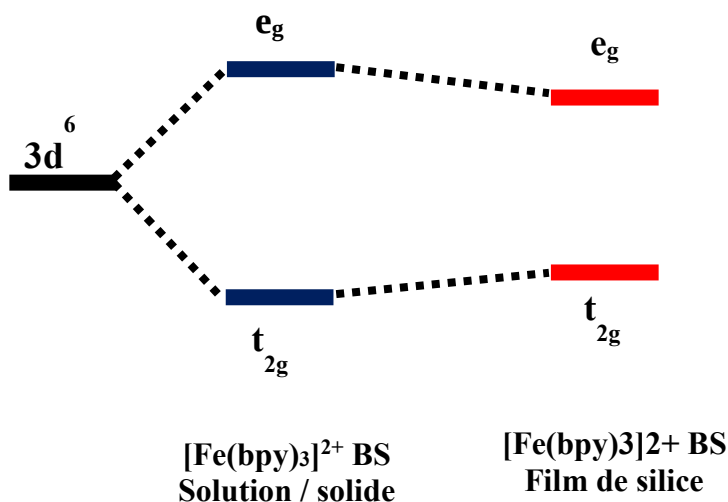


Schéma 4 : Estimation de la variation des niveaux d'énergies du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en solution (resp, solide) et dans les films de silice

En mesurant la largeur à mi-hauteur du signal expérimental, on définit le temps de relaxation de l'état $^5\text{T}_2$ vers $^1\text{A}_1$. Celui-ci d'une valeur de 5,86 ns pour les films $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')]^{2+}$, est plus rapide que celui du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en solution (6,68 ns). L'une des causes pourrait être la distorsion de la sphère de coordination du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans les mésopores des films de silice. En effet, cette distorsion engendre une élongation des liaisons métal-ligands (Fe-N) et donc une modification des niveaux d'énergies du complexe à l'état BS. On estime que l'énergie du champ cristallin du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans la silice sera inférieure à celle du complexe en solution et à l'état solide (conformément aux résultats de la spectroscopie UV-vis et Raman) (schéma 4). Le système va donc relaxer plus rapidement dans $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')]^{2+}$.

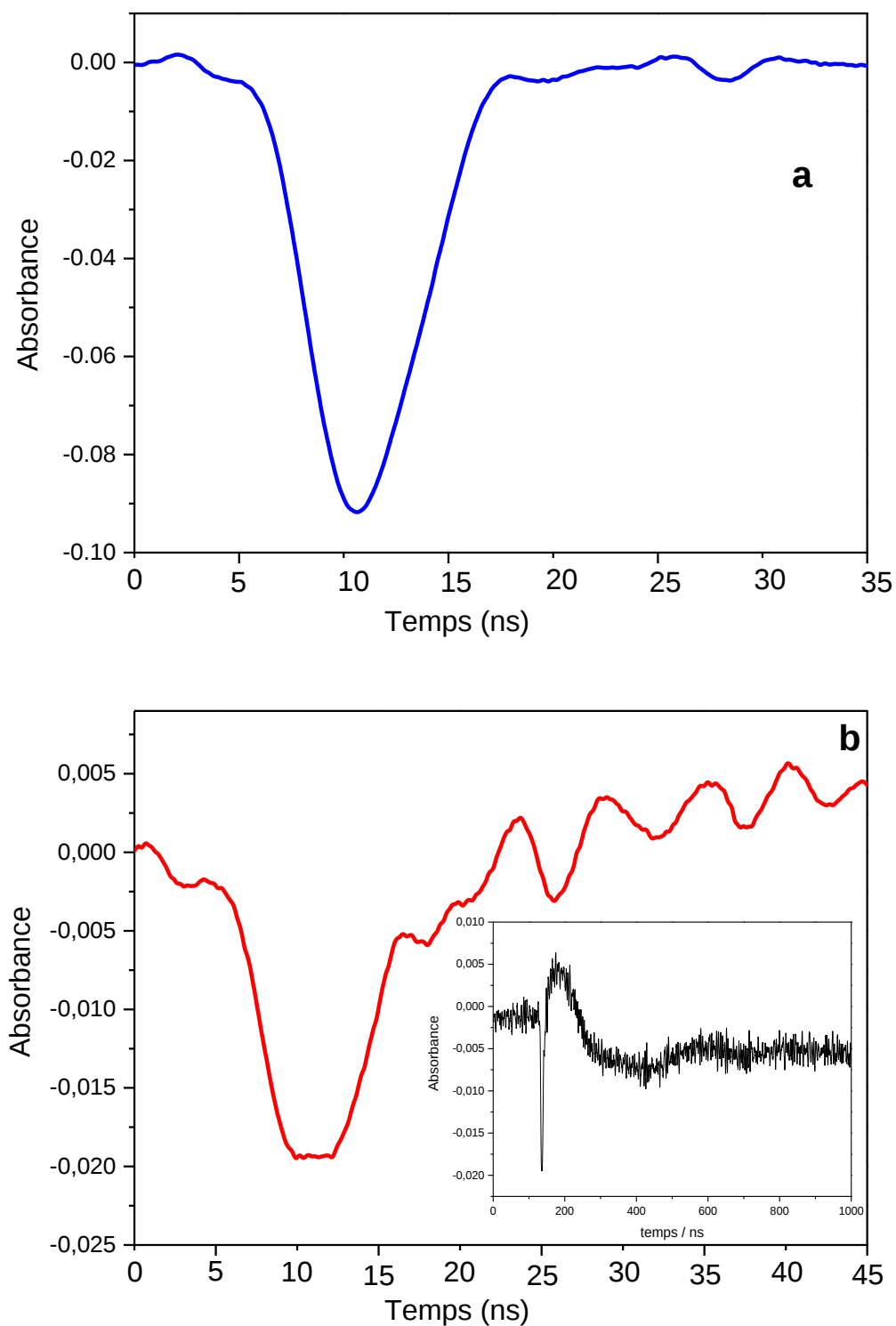


Figure 26 : Variation du spectre d'absorption transitoire, enregistré sous un laser pulsé 470 nm, a) de $0,1 \text{ mM } [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans l'eau ; (b) du $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$, aux temps courts, immergé dans une cuve en quartz contenant de l'eau. Relaxation du $\text{SiO}_2@[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ enregistré aux temps longs (insert).

III.5 Etude comparée des approches d'immobilisation (interactions électrostatiques et liaisons covalentes) du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans les mésopores des films minces de silice

Les deux approches suivies dans cette étude favorisent la préservation des propriétés structurales, électrochimiques et optiques du complexe encapsulé, le $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans le cas présent. Toutefois une brève comparaison entre celles-ci nous montre que chacune d'elle présente certaines particularités.

III.5.1 Approche d'immobilisation par liaisons covalentes du $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy}')]^{2+}$

Les composés immobilisés par des liaisons covalentes au sein des films de silice ont l'avantage d'être stable chimiquement et électrochimiquement. Cela pourrait permettre d'effectuer par exemple des mesures de voltamétrie cyclique à des vitesses de balayage élevées. Les propriétés d'un complexe sont fortement dépendantes de la nature des ligands qui le composent. L'utilisation de ligands de nature différentes pourrait être un moyen de moduler les propriétés des complexes formés. Considérons le cas des complexes à transition de spin pour illustrer cette situation. Lorsqu'on utilise un ligand à champ fort, on forme un complexe à l'état bas spin. A l'opposé si le ligand est à champ faible on privilégie la formation d'un complexe à l'état haut spin.

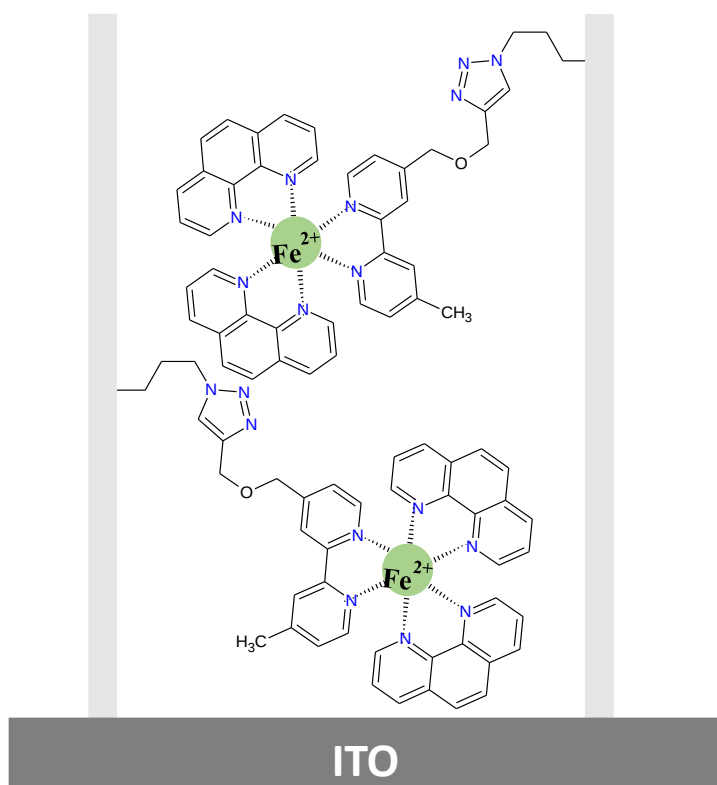


Figure 27 : Schéma illustrant le greffage du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})'(\text{phen})_2]^{2+}$ par chimie click

La combinaison de ligands à champ fort et à champ faible pourrait permettre d'ajuster le champ global des ligands et conduire à un complexe à transition de spin (recherché pour l'élaboration de dispositifs de stockage d'information ou de capteurs optiques). La figure 27 est un exemple de complexe avec des ligands différents qu'on peut former au sein des mésopores des films de silice. Un tel complexe peut être élaboré en fonctionnalisant dans un premier temps le ligand bpy' aux films de silice, puis par imprégnation successive des films de silice modifiés dans une solution aqueuse de FeSO_4 et une solution d'acétonitrile contenant le ligand 1,10-phénantroline.

Le principal inconvénient lié à la combinaison de la chimie click à la méthode EASA est sans doute la synthèse de ligands fonctionnalisés soit par l'azoture, soit par des groupements alcyne. Ces synthèses sont très souvent difficiles à réaliser. Les principaux avantages et inconvénients de la combinaison de la chimie click et de la méthode EASA sont résumés dans le tableau 5.

Avantages	Inconvénients
✓ Les complexes immobilisés sont stables ✓ Il est possible de former des complexes ayant des ligands de natures différentes	✓ La synthèse des ligands modifiés par les fonctions alcynes ou l'azoture est assez fastidieuse ✓ le choix des polymères que l'on peut immobiliser par des liaisons covalentes est assez limité

Tableau 5 : Avantages et inconvénients liés à l'approche de combinaison de la chimie click et de la méthode EASA

III.5.2 Immobilisation par interactions électrostatiques dans les films de silice modifiés par le sulfonate

La Figure 28 présente la superposition des courants de pics des complexes $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ immobilisés dans les films de silice préparés avec 5% d'azoture et ceux du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisés dans les films de silice préparés avec 20% de MPTMS dans le sol de départ.

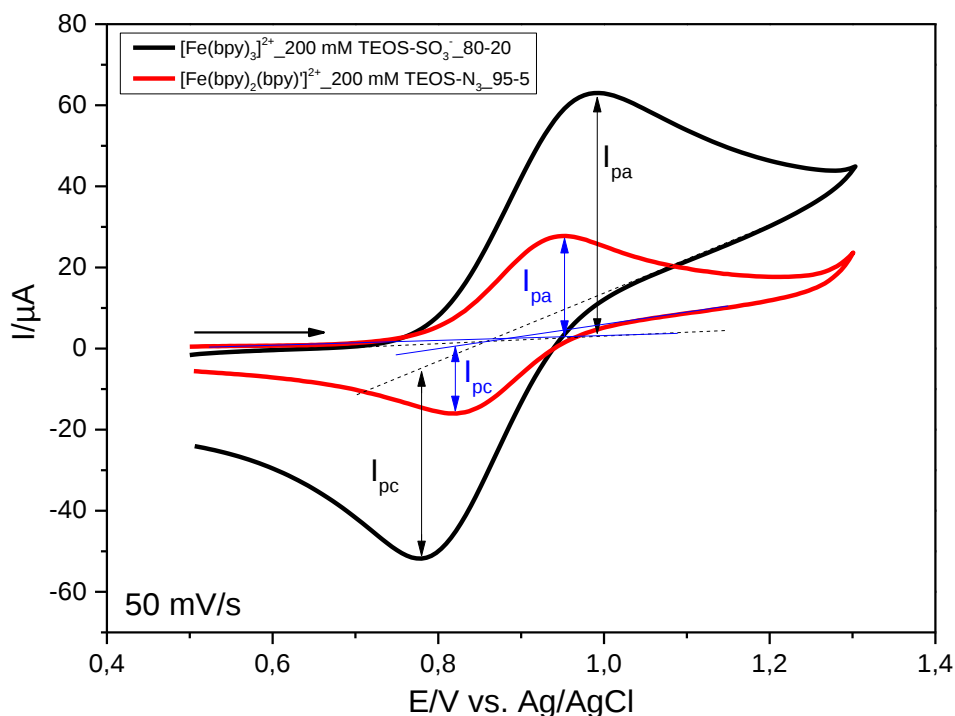


Figure 28 : Voltammogrammes cycliques, enregistrés dans une solution aqueuse 0,1 M NaNO_3 , du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé par liaisons covalentes dans les films de silice préparés avec 5% de N_3 (rouge), immobilisés par interactions électrostatiques dans les films de silice modifiés par le sulfonate préparés avec 20% de MPTMS.

Les courants de pics (I_{pa} , $|I_{\text{pc}}|$) des complexes immobilisés dans les films de silice sont (60 μA , 47 μA) et (25 μA , 16 μA) respectivement dans les films silice modifiés par le sulfonate et modifiés par l'azoture. On observe que les courants mesurés dans les films de silice modifiés par le sulfonate sont deux fois supérieures à ceux obtenus lorsque le complexe est immobilisé par des liaisons covalentes. Or, la quantité de courant traversant l'électrode est proportionnelle à la quantité d'espèces électroactives. Ce constat indique que l'on peut encapsuler plus d'espèces électroactives dans les films de silice modifiés par le sulfonate.

L'approche d'encapsulation par interactions électrostatiques est extrêmement versatile, ce qui peut permettre d'envisager l'immobilisation de complexes de différentes dimensionnalités. L'élaboration de fil moléculaire ou de polymère de coordination monodimensionnel suscite de plus en plus d'attention du fait qu'ils favorisent l'étude des phénomènes de transfert d'électrons. De plus, de tels systèmes présentent des propriétés physiques exceptionnelles¹⁸⁴ faisant d'eux de bon candidats pour l'élaboration de dispositifs mémoire¹⁸⁵. Vu la simplicité de cette approche, nous l'avons appliquée à la formation de polymères monodimensionnels au sein des

mésopores des films de silice modifiés par le sulfonate. Comme prototype, nous avons utilisé le $([\text{Fe}(\text{TPPZ})_2]^{2+})_n$; le TPPZ étant le Tétra-2-pyridinylpyrazine ; (Fig. 29). La coloration du film indique que la complexation a bien eu lieu au sein du film. Une étude approfondie s'avère nécessaire pour confirmer qu'il s'agit bien d'un polymère 1D.

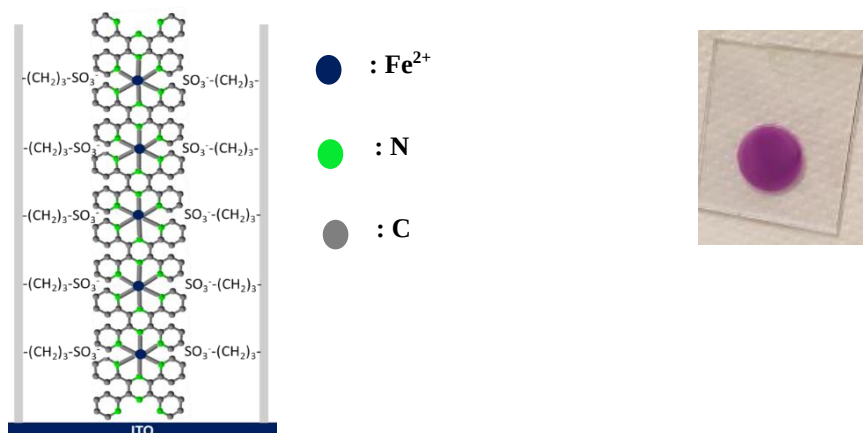


Figure 29 : Représentation schématique du complexe $([\text{Fe}(\text{TPPZ})_2]^{2+})_n$ immobilisé dans les mésopores des films minces de silice (à gauche) ; photo du film de silice modifiés par le $([\text{Fe}(\text{TPPZ})_2]^{2+})_n$ (à droite).

L'inconvénient majeur de cette approche est dû au fait que les complexes sont immobilisés au sein des mésopores par des interactions électrostatiques. Cela limite le champ d'application de tels dispositifs. Les avantages et inconvénients liés à l'encapsulation de complexe dans les films de silice modifiés par le sulfonate sont regroupés dans le tableau 6.

Avantages	Inconvénients
✓ C'est une approche assez simple et applicable à tout type de complexes cationiques ✓ On peut encapsuler des quantités de complexe assez élevées (jusqu'à 1 mol/cm^{-3}) ✓ L'encapsulation de polymères linéaires au sein des mésopores se fait aisément	✓ Les complexes sont immobilisés par des interactions électrostatiques ✓ Les complexes ou polymères qu'on forme dans les mésopores des films de silice ont tous la même nature

Tableau 6 : Avantages et inconvénients liés à l'immobilisation de complexe dans des films de silice modifiés par le sulfonate.

IV. Conclusions

Au terme de cette étude, nous pouvons confirmer sur la base des mesures de perméabilités, le succès de l'encapsulation du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{bpy})']^{2+}$ au sein des pores des films de silice, ordonnés et orientés verticalement, élaborés par la méthode EASA.

L'étude de la variation de la vitesse de balayage a mis en évidence le fait que les réactions redox $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ sont limitées par la diffusion des anions chargés d'assurer la compensation de charges au sein des films.

La caractérisation structurale du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ confiné, dans la silice, réalisée par spectroscopie Raman a confirmé la nature du complexe dans les pores de la silice et que la sphère de coordination du complexe se déformait lors du confinement.

Le spectre d'absorption UV-Visible des films de silice modifiés par le $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ présentait deux bandes d'absorption dont une large et intense centrée à 527 nm et une de plus faible intensité centrée à 355 nm correspondant aux bandes MLCT.

L'élaboration de films de silice modifiés par Co-condensation du AzPTES avec le TEOS a permis d'attacher le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par liaisons covalentes aux parois des pores en utilisant la réaction de chimie click. Le complexe encapsulé présentait de ce fait une grande stabilité au sein des pores du film de silice. La quantité maximale de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ encapsulé dans la silice a été obtenue pour les films de silice préparés avec 5% de AzPTES dans le sol de départ. En revanche dans les films de silice modifiés par le sulfonate où le $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ était immobilisé par des interactions électrostatiques, la quantité maximale de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ encapsulé fut obtenue pour les films de silice préparés avec 20% de MPTMS dans le sol de départ. En substance, ces deux approches conduisent pratiquement aux mêmes résultats à savoir même signature électrochimique, structurale et optique du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ confiné dans la silice. Toutefois, certaines différences demeurent. L'approche de confinement basée sur l'utilisation de films de silice modifiés par chimie click favorise la stabilité des complexes immobilisés mais l'on ne peut encapsuler une très grande quantité. Par contre, celle faisant recourt aux films de silice modifiés par le sulfonate permet d'encapsuler de grandes quantités de complexe, est assez versatile mais les complexes immobilisés sont moins stables que précédemment.

Enfin, et le plus important, les mesures d'absorption transitoire pompe-sonde résolue en temps ont révélé que le $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ confiné dans les pores de la silice conserve ses propriétés de transition de spin photo-induite.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux nous ont permis d'évaluer les différentes approches permettant d'immobiliser efficacement des complexes au sein des films de silice mésoporeuse. Hormis l'imprégnation successive dans les films de silice non modifiés, chacune des approches suivies convient à l'encapsulation durable ou pas des complexes étudiés. L'encapsulation one pot du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]$ dans les films de silice a conduit à deux situations distinctes selon la concentration de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]$ ajouté au sol de départ. Lorsque la concentration est inférieure à 3 mM, la mésostructure des films est préservée et le complexe est co-incorporé avec le surfactant mais, une bonne partie est éliminée lors de l'extraction du CTAB. A l'opposé, pour les fortes concentrations de complexes (≥ 5 mM), des films vermiculaires sont obtenus mais le complexe est immobilisé durablement et se comporte comme un agent directeur dans la formation du film. Cette approche a l'avantage de conduire à l'obtention de nanocomposites fonctionnels en une seule étape. Toutefois, l'augmentation du pH, liée à la méthode EASA, constitue une limite dans la mesure où elle entraîne l'oxydation du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]$. L'intérêt potentiel de ces nanocomposites a été illustré par la réduction électrocatalytique de l'eau oxygénée.

Par la suite, la synthèse in situ du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ a été effectuée, par imprégnation successive, d'une part dans les films de silice non modifiés et d'autre part dans les films de silice fonctionnalisés par des groupements sulfonate. Le complexe immobilisé dans les films de silice fonctionnalisés par le sulfonate avait une réponse électrochimique quasi-réversible située dans la région de potentiel positif. De plus, après imprégnation du polymère de triazole, leurs colorations avaient changé, passant d'incolore à rose sur une période d'environ six mois. Le changement de coloration pourrait indiquer qu'il y a eu soit une transition de spin, soit que le complexe formé au sein des films s'est restructuré pour former des dimères ou des trimères à l'état BS. Ces observations n'avaient pas été faites après imprégnation dans les films de silice non modifiés. La présence de groupements sulfonate dans les films de silice favorise donc la formation du complexe. Les groupements sulfonate servent de contre anions au complexe formé mais aussi à immobiliser le cation métallique ce qui permet d'éviter sa lixiviation lors de l'imprégnation du ligand. Cette approche a l'avantage de ne pas perturber la mésostructure des films de silice une fois formés.

Enfin, le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a été immobilisé de façon covalente, par chimie click, dans les films de silice modifiés par l'azoture puis par interactions électrostatiques dans les films de

silice modifiés par le sulfonate. Dans les deux approches, les différentes caractérisations effectuées in situ, révèlent que le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ préserve ses propriétés redox, optiques et structurales au sein du film. Les courants, enregistrés par voltamétrie cyclique, du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé par liaisons covalentes, étaient deux fois inférieurs à ceux du complexe immobilisé dans les films de silice fonctionnalisés par le sulfonate. Cela indique qu'il est possible d'encapsuler une plus grande quantité de complexe dans les films de silice fonctionnalisés par le sulfonate. Cependant, ils sont moins stables que ceux immobilisés par liaisons covalentes. Après avoir mis en évidence les avantages et inconvénients liés à chaque approche, nous avons étudié la transition de spin photo-induite du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisé de façon covalente dans les films de silice, par excitation à l'aide d'un laser pulsé. Le spectre d'absorption transitoire révèle une diminution instantanée de l'absorbance lors de l'excitation, laquelle revient à son état d'origine au bout de quelques nanosecondes. Cela montre que la transition de spin est maintenue au sein du film. Nous avons donc élaboré un nanocomposite, redox et photo actif, dont les propriétés optiques peuvent être contrôlées par application d'un potentiel.

Au vue des différents résultats que nous avons obtenus lors de l'encapsulation on pot du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ avec la silice, nous proposons, pour la suite de ces travaux l'utilisation de polymère à base de triazole ayant de longue chaîne alkyle, tel que le $[\text{Co}(\text{C}_{16}\text{trz})_2]^{2+}$ (image 1). Par sa longue chaîne alkyle et son centre métallique cationique, il pourrait remplacer le CTAB dans son rôle d'agent structurant pour l'élaboration de films de silice ordonnés et orientés verticalement. De plus, ceux-ci sont thermo chromiques, de ce fait, on aurait élaboré un capteur thermique.

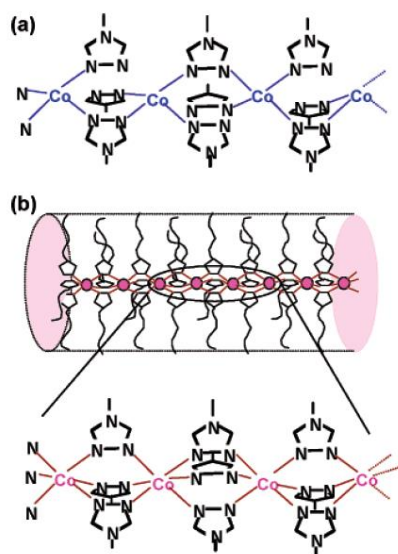


Image 1 : Complexe $[\text{Co}(\text{C}_{16}\text{trz})_2]^{2+}$ ¹³³

D'autre part, des caractérisations plus approfondies seraient souhaitables sur les films de silice modifiés par le $[\text{Fe}(\text{TPPZ})_2]_n^{2+}$ en vue de définir sa structure ainsi que sa dimensionnalité. L'intérêt d'encapsuler un tel complexe dans la silice est qu'il pourrait apporter de précieuses informations sur la distance entre deux centres électroactifs adjacents, sur laquelle demeure un voile à ce jour.

Pour finir, compte tenu des grandes quantités de complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisés dans les films de silice modifiés par le sulfonate, des mesures de conductance seraient souhaitables afin de vérifier si toutes les espèces encapsulées participent à la réaction de transfert électronique.

Références

Références

1. George Edward Moore. IEEE Inter. Conv. 44 (1995).
2. AGARO 7. *Electronique moléculaire* (1988).
3. Aviram, A. & Ratner, M. Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters* **29**, 277-283 (1974).
4. Mann, B. & Kuhn, H. Tunneling through Fatty Acid Salt Monolayers. *Journal of Applied Physics* **42**, 4398-4405 (1971).
5. Davis, W. B., Svec, W. A., Ratner, M. A. & Wasielewski, M. R. Molecular-wire behaviour in p-phenylenevinylene oligomers. *Nature* **396**, 60-63 (1998).
6. Fraysse, S., Coudret, C. & Launay, J. Synthesis and Properties of Dinuclear Complexes with a Photochromic Bridge : An Intervalence Electron Transfer Switching “On” and “Off”. *European Journal of Inorganic Chemistry* **7**, 1581-1590 (2000).
7. Patoux, C. Launay, J.-P., Beley, M., Chodorowski-Kimmes, S., Collin, J.-P., James, S. & Sauvage, J.-P. Long-Range Electronic Coupling in Bis (cyclometalated) Ruthenium Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **120**, 3717-3725 (1998)..
8. Gu, M., Li, X. & Cao, Y. Optical storage arrays : a perspective for future big data storage. *Light: Science & Applications* **3**, 1-11 (2014).
9. Létard, J., Guionneau, P. & Goux-Capes, L. Towards Spin Crossover Applications. *Topics in Current Chemistry* **235**, 221-249 (2004).
10. Matsuda, M., Isozaki, H. & Tajima, H. Electroluminescence Quenching Caused by a Spin-crossover Transition. *Chemistry Letters* **37**, 374-375 (2008).
11. Shi, S., Schmerber, G., Arabski, J., Beaufrand, J.-B., Kim, Boukari, S., Bowen, M., Kemp, N. T., Viart, N., Rogez, G., Beaurepaire, E., Aubriet, H., Petersen, J., Becker, C. & Ruch, D. Study of molecular spin-crossover complex Fe(phen)2(NCS)2 thin films. *Applied Physics Letters* **95**, 2-5 (2017)..
13. Brady, C., Mcgarvey, J. J., Mccusker, J. K., Toftlund, H. & Hendrickson, D. N. Time-Resolved Relaxation Studies of Spin Crossover Systems in Solution. *Topics in Current*

- Chemistry* **235**, 1-22 (2004).
14. Osorio, E. A., Moth-Poulsen, K., Van der Zant, H. S. J., Paaske, J., Hedegard, P., Flensburg, K., Bendix, J. & Bjornholm, T. Electrical Manipulation of Spin States in a Single Electrostatically Gated Transmition-Metal Complex. *Nano letters* **10**, 105-110 (2010).
 15. Kröber, J., Audière, J.-P., Claude, R., Codjovi, E. & Kahn, O. Spin Transitions and Thermal Hystereses in the Molecular-Based Materials [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) and [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂.H₂O (Htrz = 1,2,4-4H-triazole; trz = 1,2,4-triazolato). *Chemistry of Materials* **6**, 1404-1412 (1994).
 16. Guiménez-Marqués, M., Larrea, L. & Coronado, E. Unravelling the chemical design of spin-crossover nanoparticles based on iron(II)-triazole coordination polymers: towards a control of the spin transition. *Journal of Materials Chemistry C* 7946-7953 (2015).
 17. Forestier, T., Mornet, S., Daro, N., Nishihara, T., Mouri, S.-I., Tanaka, K., Fouché, O., Freysz, E., & Létard, J.-F. Nanoparticles of iron (II) spin-crossover. *Chemical Communications* 4327-4329 (2008).
 18. Valverde-Munoz, F., Gaspar, A., Shylin, S., Ksenofontov, V., & Real, J. Synthesis of Nanocrystals and Particle Size Effects Studies on the Thermally Induced Spin Transition of the Model Spin Crossover Compound [Fe(phen)₂(NCS)₂]. *Inorganic Chemistry*,**54**, 7906-7914 (2015).
 19. Tanasa, R., Laisney, J., Stancu, A., Boillot, M.-L & Enachescu, C. Hysteretic behavior of Fe(phen)₂(NCS)₂ spin transition microparticules vs. the environment : A huge reversible component resolved by first order reversal curves. *Applied Physics Letters* **104**, 1-5 (2014).
 20. Nakamoto, A., Ono, Y., Kojima, N., Matsumura, D. & Yokoyama, T. Spin Crossover Complex Film, [FeII(H-trz)₃]-Nafion, with a Spin Transition around Room Temperature. *Chemistry Letters* **32**, 336-337 (2003).
 21. Gellett, W. L., Knoche, K. L., Rathuwadu, N. P. W. & Leddy, J. Electron Hopping of Tris (2,2-bipyridyl) Transition Metal Complexes M(bpy)₃^{2/3} in Nafion. *Journal of The Electrochemical Society* **163**, 588-597 (2016).
 22. Faulmann, C., Chahine, J., Malfant, I., Caro, D., Cormary, B. & Valade, L. A facile

- route for the preparation of nanoparticles of the spin-crossover complex $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ in xerogel transparent composite films. *Dalton Transactions* **40**, 2480-2485 (2011).
23. Durand, P., Pillet, S., Bendeif, E.-E. & Carteret, C., Bouazaoui, M., El Hamazaoui, H., Capoen, B., Salmon, L., Hébert, S., Ghanbaja, J., Aranda, L. & Schaniel, D. Room temperature bistability with wide thermal hysteresis in a spin crossover silica nanocomposite. *Journal of Materials Chemistry C* **1**, 1933-1942 (2013).
 24. Innocenzi, P. & Malfatti, L. Mesoporous thin films: properties and applications. *Chemical Society Reviews* **42**, 4198-4216 (2013).
 25. Soyer, H., Mingotaud, C., Boillot, M.-L. & Delhaes, P. Spin Crossover of a Langmuir-Blodgett Film Based on an Amphiphilic Iron (II) Complex. *Langmuir* **14**, 5890-5895 (1998).
 26. Naggert, H., Bannwarth, A., Chemnitz, S., Hofe, T. Von & Tuczek, F. First observation of light-induced spin change in vacuum deposited thin films of iron spin crossover complexes **40**, 6364-6366 (2011).
 27. Tissot, A., Bardeau, J.-F., Rivière, E. & Boillot, M.-L. Thermo- and photoswitchable spin-crossover nanoparticles of an iron (II) complex trapped in transparent silica thin films. *Dalton Transactions* 7806-7812 (2010).
 28. Chang, C. & Chen, W. Synthesis and Optical Properties of Polyimide-Silica Hybrid Thin Films. *Chemistry of Materials* **14**, 4242-4248 (2002).
 29. Yoldas, E. B. Modification of polymer-gel structures. *Journal of non-cristalline solids* **63**, 145-154 (1984).
 30. Ebelmen, J. J. . *Comptes Rendus de l'Académie des sciences* **18**, (1844).
 31. Brinker, C. J., Clark, D. E. & Ulrich, D. R. Better Ceramics Through Chemistry III. *Materials Research Society* **121**, 5-8 (1988).
 32. Roy, R. Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both « Dry » and « Wet » Phase Equilibrium Studies. *Journal of the American Ceramic Society* **39**, 145-146 (1956).
 33. Aelion, R. & Loebel, A. Hydrolysis of Ethyl Silicate. *Journal of the American*

- Chemical Society* **72**, 5705-5712 (1950).
34. Hench, L. L. & West, J. K. The Sol-Gel Process. *Chemical Reviews* **90**, 33-72 (1990).
 35. Stober, W. & Fink, A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloide and interface science* **26**, 62-69 (1968).
 36. Buckley, A. M. & Greenblatt, M. The sol-gel preparation of silica gels. *Journal of Chemical Education* **71**, 599-602 (1994).
 37. Wen, J. & Wilkes, G. L. Organic / Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach. *Chemistry of Materials* **8**, 1667-1681 (1996).
 38. Yoldas, E. B. Hydrolytic polycondensation of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and effect of reaction parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids* **83**, 375-390 (1986).
 39. Klein, L. C. Sol-gel processing of silicates. *Annual Review of Materials Science* **15**, 227-248 (1985).
 40. Walcarius, A. Electroanalysis with Pure, Chemically Modified, and Sol-Gel-Derived Silica-Based Materials. *Electroanalysis* **13**, 701-718 (2001).
 41. Sing, K. S. W., Everett, G. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquérol, J. & Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* **57**, 603-619 (1985).
 42. Alothman, Z. A. A Review : Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials* **5**, 2874-2902 (2012).
 43. Soler-illia, G. J. D. A. A., Sanchez, C., Lebeau, B. & Patarin, J. Chemical Strategies To Design Textured Materials : from Microporous and Mesoporous Oxides to nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chemical Reviews* **102**, 4093-4138 (2002).
 44. Barrer, R. M. & Brook, D. W. Molecular diffusion in chabazite, mordenite and levynite. *Transactions of the Faraday Society* **49**, 1049-1059 (1953).
 45. Beck, J. S., Vartulli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B. & Schlenker, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *Journal of the American Chemical Society* **114**, 10834-10843 (1992).

46. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. & Beckt, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid- crystal template mechanism. *Nature* **359**, 710-712 (1992).
47. Chen, C.-Y., Burkett, S. L., Li, H. & Davis, M. E. Studies on mesoporous materials II . Synthesis mechanism of MCM-41. *Microporous Materials* **2**, 27-34 (1993).
48. Kumar, S., Malik, M. M. & Purohit, R. Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials. *Materials Today: Proceedings* **4**, 350-357 (2017).
49. Di Renzo, F., Cambon, H. & Dutartre, R. A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica. *Microporous Materials* **10**, 283-286 (1997).
50. Xiang, Y., Lu, S. & Jiang, S. P. Layer-by-layer self-assembly in the development of electrochemical energy conversion and storage devices from fuel cells to supercapacitors. *chemical Society Reviews* **41**, 7291-7321 (2012).
51. Ciesla, U. & Schüth, F. Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **27**, 131-149 (1999).
52. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered , Hydrothermally Stable , Mesoporous Silica Structures. *Journal of the American Chemical Society* **120**, 6024-6036 (1998).
53. Vilà, N., Oliveira, P., Walcarius, A. & Mbomekallé, I. M. pH-modulated ion transport and amplified redox response of Keggin-type polyoxometalates through vertically oriented mesoporous silica nanochannels. *Electrochimica Actamica* **309**, 209-218 (2019).
54. Rhijn, W. M. Van, De Vos, D. E., Sels, B. F., Bossaert, W. D. & Jacobs, P. A. Sulfonic acid functionalised ordered mesoporous materials as catalysts for condensation and esterification reactions. *Chemical Communications* 317-318 (1998).
55. Stein, B. A., Melde, B. J. & Schroden, R. C. Hybrid Inorganic-Organic Mesoporous Silicates-Nanoscope Reactors Coming of Age. *Advanced Materials* **12**, 1403-1419 (2000).
56. Guillemin, Y., Etienne, M. & Walcarius, A. Electrogenation of highly methylated mesoporous silica thin films with vertically-aligned mesochannels and electrochemical

- monitoring of mass transport issues. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 6799-6807 (2010).
57. Herzog, G., Sibottier, E., Etienne, M. & Walcarius, A. Electrochemically assisted self-assembly of ordered and functionalized mesoporous silica films: impact of the electrode geometry and size on film formation and properties. *Faraday Discussions* **164**, 259 (2013).
 58. Etienne, M., Goux, A., Sibottier, E. & Walcarius, A. Oriented Mesoporous Organosilica Films on Electrode : A New Class of Nanomaterials for Sensing. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **9**, 2398-2406 (2009).
 59. Juan, F. De & Ruiz-hitzky, E. Selective Functionalization of Mesoporous Silica. *Advanced Materials* **12**, 430-432 (2000).
 60. Walcarius, A. Analytical Applications of Silica-Modified Electrodes – A Comprehensive Review. *Electroanalysis* **10**, 1217-1235 (1998).
 61. Yang, H., Coombs, N., Sokolov, I. & Ozin, G. A. Free-standing and oriented mesoporous silica films grown at the air-water interface. *Nature* **381**, 589-592 (1996).
 62. Schacht, S., Huo, Q., Stucky, G. D. & Schüth, F. Oil-Water Interface Templating of Mesoporous Macroscale Structures. *Science* **273**, (1996).
 63. Lu, Y., Ganguli, R., Drewien, A. C., Anderson, M. T., Brinker, C. J., Gong, W., Guo, Y., Soyeze, H., Dunn, B., Huang, M. H. & Zink, J. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating. *Nature* **389**, 364-368 (1997).
 64. Grosso, D., Cagnol, F., Soler-Illia, G. J. de A. A., Crepaldi, E. L., Amenitsch, H., Brunet-Bruneau, A., Bourgeois, A. & Sanchez C. Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly. *Advanced Functional Materials* **14**, 309-322 (2004).
 65. Lee, U., Kim, M.-H. & Kwon, Y.-U. Mesoporous Thins Films With Accessible Pores From surfaces. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **27**, 808-816 (2006).
 66. Doherty III, W. J., Armstrong, N. R. & Saavedra, S. S. Conducting Polymer Growth in Porous Sol-Gel Thin Films : Formation of Nanoelectrode Arrays and Mediated Electron Transfer to Sequestered Macromolecules. *Chemistry of Materials* **17**,

- 3652-3660 (2005).
67. Nguyen, T.-Q., Wu, J., Doan, V., Schwartz, B. J. & Tolbert, S. H. Control of Energy Transfer in Oriented Conjugated Polymer-Mesoporous Silica Composites. *Science* **288**, 652-656 (2000).
 68. Sayari, A. Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves. *Chemistry of Materials* **8**, 1840-1852 (1996).
 69. Zhao, D., Yang, P., Margolese, D. I., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. Synthesis of continuous mesoporous silica thin films with three-dimensional accessible pore structures. *Chemical Communications* 2499-2500 (1998).
 70. Zhao, D., Yang, P., Melosh, N., Feng, J., Chmelka, B. F. & Stucky, G. Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures. *Advanced Materials* **10**, 1380-1385 (1998).
 71. Miyata, H., Kobori, S., Kubo, W., Watanabe, M. & Kuroda, K. Lattice Matching in the Epitaxial Formation of Mesostructured Silica Films. *Langmuir* **29**, 761-765 (2013).
 72. Richman, E. K., Brezesinski, T. & Tolbert, S. H. Vertically oriented hexagonal mesoporous films formed through nanometre-scale epitaxy. *Nature Materials* **7**, 712-717 (2008).
 73. Teng, Z., Zheng, G., Dou, Y., Li, W., Mou, C.-Y., Zhang, X., Asiri, A. M. & Zhao, D. Highly Ordered Mesoporous Silica Films with Perpendicular Mesochannels by a Simple Stober-Solution Growth Approach. *Angewandte Chemie - International Edition* **51**, 2173-2177 (2012).
 74. Ma, C., Han, L., Jiang, Z., Huang, Z., Feng, J., Yao, Y. & Che, S. Growth of Mesoporous Silica Film with Vertical Channels on Substrate Using Gemini Surfactants. *Chemistry of Materials* **23**, 3583-3586 (2011).
 75. Tolbert, S. H., Firouzi, A., Stucky, G. D. & Chmelka, B. F. Magnetic Field Alignment of Ordered Silicate-Surfactant Composites and Mesoporous Silica. *Science* **278**, 264-268 (1997).
 76. Yamauchi, Y., Sawada, M., Noma, T., Ito, H., Furumi, S., Sakka, Y. & Kuroda, K. Orientation of mesochannels in continuous mesoporous silica films by a high magnetic

- field. *Journal of Materials Chemistry* **15**, 1137-1140 (2005)..
77. Walcarius, A., Sibottier, E., Etienne, M. & Ghanbaja, J. Electrochemically assisted self-assembly of mesoporous silica thin films. *Nature Materials* **6**, 602-608 (2007).
 78. Choi, K., Mcfarland, E. W. & Stucky, G. D. Electrocatalytic Properties of Thin Mesoporous Platinum Films Synthesized Utilizing Potential- Controlled Surfactant Assembly. *Advanced Materials* **15**, 2018-2021 (2003).
 79. Karman, C., Vila, N. & Walcarius, A. Amplified Charge Transfer for Anionic Redox Probes through Oriented Mesoporous Silica Thin Films. *ChemElectroChem* **3**, 2130-2137 (2016).
 80. Goux, A., Etienne, M., Aubert, E., Lecomte, C., Ghanbaja, J. & Walcarius, A. Oriented Mesoporous Silica Films Obtained by Electro-Assisted Self-Assembly (EASA). *Chemistry of Materials* **21**, 731-741 (2009).
 81. Vilà, N., Ghanbaja, J., Aubert, E. & Walcarius, A. Electrochemically Assisted Generation of Highly Ordered Azide- Functionalized Mesoporous Silica for Oriented Hybrid Films. *Angewandte Chemie - International Edition* **53**, 2945-2950 (2014).
 82. Ai, Y., Smida, H., Ghilane, J., Vilà, N., Walcarius, A. & Lacroix, J.-C. Copper Nanowires through Oriented Mesoporous Silica: A Step towards Protected and Parallel Atomic Switches. *Scientific Reports* **7**, 17752-17760 (2017).
 83. Whitesides, G. M., Mathias, J. P. & Seto, C. T. Molecular Self-Assembly and Nanochemistry : A Chemical Strategy for the Synthesis Nanostructures. *Science* **254**, 1312-1319 (1991).
 84. Whitesides, G. M. & Grzybowski, B. Self-Assembly at All Scales. *Science* **295**, 2418-2421 (2002).
 85. Wan, Y. & Zhao, D. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chemical Reviews* **107**, 2821-2860 (2007).
 86. Di Renzo, F., Galarneau, A., Trens, P. & Fajula, F. Ordered Mesoporous Oxides. *Handbook of Porous Solids* **3**, 1311-1395 (2002)..
 87. Viau, L., Néouze, M.-A., Biolley, C., Volland, S., Brevet, D., Gaveau, P., Dieudonné, P., Galarneau, A. & Vioux, A. Ionic Liquid Mediated Sol-Gel Synthesis in the

- Presence of Water or Formic Acid: Which Synthesis for Which Material? *Chemistry of Materials* **24**, 3128-3134 (2012)..
88. Lele, L., Sun, L., Zhang, Y. & Yan, C. Functional-template directed self-assembly (FTDSA) of mesostructured organic-inorganic hybrid materials. *Science in China Series B: Chemistry* **52**, 1759-1768 (2009).
 89. Nukatsuka, I., Kodate, K., Iwasaki, K., Aoki, H., Kasahara, S. & Kitagawa, F. Spontaneous formation of mesoporous silica films using non-surfactant template, and optimization with Doehlert designs , for adsorbent for polycyclic aromatic hydrocarbons. *Sol-Gel Science and Technology* **65**, 230-237 (2013).
 90. Wang, Y., Qi, W., Wang, J., Li, Q., Yang, X., Zhang, J., Liu, X., Huang, R., Wang, M., Su, R. & He, Z. Columnar Liquid Crystals Self-Assembled by Minimalistic Peptides for Chiral Sensing and Synthesis of Ordered Mesoporous Silica. *Chemistry of Materials* **30**, 7902-7911 (2018).
 91. Alexey, R., Thi, T. D., Stappaerts, J., Bertolotti, L., Kimpe, K., Couto, A. R. S., Saokham, P., Mooter, G. V., Augustijns, P., Somsen, G. W., Kurlov, S., Inghelbrecht, S., Arien, A., Jimidar, M. I., Schrijnemakers, K. & Loftsson, T. Self-Assembly of Cyclodextrins and Their Complexes in Aqueous Solutions. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **105**, 2556-2569 (2016).
 92. Bleta, R., Ponchel, A. & Monflier, E. Cyclodextrin - based supramolecular assemblies : a versatile toolbox for the preparation of functional porous materials. *Environmental Chemistry Letters* **16**, 1393-1413 (2018).
 93. Grosjean, A., Daro, N., Kauffmann, B., Kaiba, A., Létard, J.-F. & Guionneau, P. The 1D polymeric structure of the $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (with $n = 2$) spin crossover compound proven by single crystal investigations. *Chemical Communications* **47**, 12382-12384 (2011).
 94. Bräunlich, I., Sanchez-Ferrer, A., Bauer, M., Schepper, R., Knüsel, Dshemucha, J., Mezzenga, R. & Caseri, W. Polynuclear Iron(II)-Aminotriazole Spin crossover Complexes (Polymers) In Solution. *Inorganic Chemistry* **53**, 3546-3557 (2014).
 95. Urakawa, A., Beek, W. V., Monrabal-Capilla, M., Galan-Mascaros, J. R., Palin, L. & Milanesio, M. Combined, Modulation Enhanced X-ray Powder Diffraction and Raman Spectroscopic Study of Structural Transitions in the Spin Crossover Material

- [Fe(Htrz)₂(trz)(BF₄). *Journal of physical Chemistry C* **115**, 1323-1329 (2011).
96. Kamebuchi, H., Jo, T., Shimizu, H., Okazawa, A., Enomoto, M. & Kojima, N. Development of pH-Sensitive Spin-crossover Iron (II) Complex Films, [FeII(diAMsar)-Nafion : Manipulation of the Spin State by Proton Concentration. *Chemical Society of Japan* **40**, 888-889 (2011).
 97. Faulmann, C., Chahine, J., Malfant, I., Caro, D., Cormary, B. & Valade, L. A facile route for the preparation of nanoparticles of the spin-crossover complex [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) in xerogel transparent composite films. *Dalton Transactions* **40**, 2480-2485 (2011).
 98. Rohlfing, D. F., Rohlfing, Y., Bartels, O. & Wark, M. Functionalized Mesoporous Silica Films as a Matrix for Anchoring Electrochemically Active Guests. *Langmuir* **21**, 11320-11329 (2005).
 99. Song, C. & Villemure, G. Electrode modification with spin-coated films of mesoporous molecular sieve silicas. *Microporous and Mesoporous Materials* **45**, 679-689 (2001).
 100. Edler, K. J., Reynolds, P. A., Branton, P. J., Trouw, R. & White, J. W. Structure and dynamics of hydrogen sorption in mesoporous. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **93**, 1667-1674 (1997).
 101. Wang, Z., Etienne, M., Quilès, F., Kohring, G. & Walcarius, A. Durable cofactor immobilization in sol-gel bio-composite thin films for reagentless biosensors and bioreactors using dehydrogenases. *Biosensors and Bioelectronics* **32**, 111-117 (2012).
 102. Vilà, N., Ghanbaja, J. & Walcarius, A. Clickable Bifunctional and Vertically Aligned Mesoporous Silica Films. *Advanced Materials Interfaces* **3**, 1-11 (2016).
 103. Font, J., March, P., Busqué, F., Casas, E., Benitez, M., Teruel, L. & Garcia, H. Periodic mesoporous silica having covalently attached tris (bipyridine) ruthenium complex : synthesis, photovoltaic and electrochemiluminescent properties. *Journal of Materials Chemistry* **17**, 2336-2343 (2007).
 104. Rafiee, M., Karimi, B., Farrokhzadeh, S. & Vali, H. Hydroquinone functionalized oriented MCM-41 mesochannels at the electrode surface. *Electrochimica Acta* **94**, 198-205 (2013).
 105. Etienne, M., Quach, A., Grosso, D., Nicole, L., Sanchez, C. & Walcarius, A. Molecular

- Transport into Mesostructured Silica Thin Films : Electrochemical Monitoring and Comparison between p6m, P63/mmc , and Pm3n Structures. *Chemistry of Materials* **19**,844-856 (2007).
106. Etienne, M., Guillemin, Y., Grosso, D. & Walcarius, A. Electrochemical approaches for the fabrication and/or characterization of pure and hybrid templated mesoporous oxide thin films : a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **405**, 1497-1512(2013).
 107. Trivedi, K., Tallapragada, R. M., Branton, A., Trivedi, D., Nayak, G., Mishra, R. K. & Jana, S. Characterization of Physical, Spectral and Thermal Properties of Biofield Treated 1,2,4-Triazole. *Journal of Molecular Pharmaceutics & Organic Process Research* **3**, 2-7 (2015).
 108. Mokadem, Z., Mekki, S., Saïdi-Besbes, S., Agusti, G., Elaissari, A. & Derdour, A. Triazole containing magnetic core-silica shell nanoparticles for Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ removal. *Arabian Journal of Chemistry* **10**, 1039-1051 (2017).
 109. Mazalov, L. N., Asanov, I. P. & Varnek, V. A. Study of electronic structure of spin-transition complexes by XPS and Mössbauer spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **96**, 209-214 (1998).
 110. Furlani, A., Russo, V., Polzonetti, G. Martin, K., Wang, H. H. & Ferraro, J. R. Spectroscopic Studies of FeCl₃-Doped Polymers of Polyphenylacetylene. *Applied spectroscopy* **44**, 331-334 (1990).
 111. Gupta, R. & Sen, H. Calculation of multiplet structure of core p-vacancy levels. *Physical Review B* **10**, 71-77 (1974).
 112. Gupta, R. & Sen, K. Calculation of multiplet structure of core p-vacancy levels. II. *Physical Review B* **12**, 15-19 (1975).
 113. Nesbitt, H. & Muir, J. X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 4667-4679 (1994).
 114. Jia, Q., Han, H., Wang, L., Liu, B., Yang, H. & Shen J. Effects of CTAC micelles on the molecular structures and separation performance of thin-film composite (TFC) membranes in forward osmosis processes. *Desalination* **340**, 30-41 (2014).

115. Uzun, D., Danyıldız, Z., Calam, T. T. & Hasdemir, E. A voltammetric sensor based on glassy carbon electrode modified with 1H-1,2,4-triazole-3-thiol coating for rapid determination of trace lead ions in acetate buffer solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **805**, 177-183 (2017).
116. Etienne, M., Goubert-Renaudin, S., Rousselin, Y., Marichal, C., Denat, F., Lebeau, B. & Walcarius, A. Multiarm Cyclam-Grafted Mesoporous Silica : A Strategy to Improve the Chemical Stability of Silica Materials Functionalized with Amine Ligands *Langmuir* **25**, 3137-3145 (2009).
117. Fettkenhauer, C., Wang, X., Kailasam, K., Antonietti, M. & Dontsova, D. Synthesis of efficient photocatalysts for water oxidation and dye degradation reactions using CoCl₂ eutectics. *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 21227-21232 (2015).
118. Tokarev, A., Salmon, L., Guari, Y., Nicolazzi, W., Molnar, G. & Bousseksou, A. Cooperative spin crossover phenomena in [Fe(NH₂trz)₃](tosylate)₂ nanoparticles. *Chemical Communications* **46**, 8011-8013 (2010).
119. Kahn, B. O., Krober, J. & Jay, C. Spin Transition Molecular Materials for Displays and Data Recording. *Advanced Materials* **4**, 718-728 (1992).
120. Voisin, H., Aimé, C., Vallée, A., Bleuzen, A., Schmutz, M., Mosser, G., Coradin, T. & Roux, C. Preserving the spin transition properties of iron-triazole coordination polymers within silica-based nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry C* **5**, 11542-11550 (2017).
121. Walcarius, A. Mesoporous Materials-Based Electrochemical Sensors. *Electroanalysis* **27**, 1303-1340 (2015).
122. Yan, F., Lin, X. & Su, B. Vertically ordered silica mesochannel films: electrochemistry and analytical applications. *Analyst* **141**, 3482-3495 (2016).
123. Mashazi, P. N., Nombona, N., Muchindu, M. & Vilakazi, S. Metallophthalocyanines and metalloporphyrins as electro-catalysts : a case of hydrogen peroxide and glucose detection. *Journal of Phorphyrins and Phthalcyanines* **16**, 741-753 (2012).
124. Liu, W., Pan, H., Liu, W., Wang, K. & Jiang, J. An Ultrathin Phthalocyanine Conjugated Polymer Nanosheets-based Electrochemical Platform for Accurately Detecting H₂O₂ in Real Time. *Applied Materials and interfaces* **11**, 11466-11473

- (2019).
125. Yagati, A. & Choi, J. Protein Based Electrochemical Biosensors for H₂O₂ Detection Towards Clinical Diagnostics. *Electroanalysis* **26**, 1259-1276 (2014).
 126. Aghamiri, Z. S., Mohsennia, M. & Rafiee-Pour, H.-A. Immobilization of cytochrome c and its application as electrochemical biosensors. *Talanta* **176**, 195-207 (2018).
 127. Tissot, A., Enachescu, C. & Boillot, M. Control of the thermal hysteresis of the prototypal spin-transition Fe^{II}(phen)₂(NCS)₂ compound via the microcrystallites environment: experiments and mechanoelastic model. *Journal of Materials Chemistry* **22**, 20451-20457 (2012).
 128. Chen, Y., Ma, J.-G., Zhang, J.-J., Shi, W., Cheng, P., Liao, D.-Z. & Yan, S.-P. Spin crossover-macromolecule composite nano film material. *Chemical Communications* **46**, 5073-5075 (2010).
 129. Titos-padilla, S., Herrera, J. M., Chen, X.-W, Delgado, J. J. & Colacio, E. Bifunctional Hybrid SiO₂ Nanoparticles Showing Synergy between Core Spin Crossover and Shell Luminescence Properties. *Angewandte Chemie-International Edition* **50**, 3290-3293 (2011).
 130. Zhao, T., Cuignet, L., Dirtu, M. M., Wolff, M., Spasojevic, V., Boldog, I., Rotaru, A., Garcia, Y. & Janiak, C. Water effect on the spin-transition behavior of Fe(II) 1,2,4-triazole 1D chains embedded in pores of MCM-41. *Journal of Materials Chemistry. C* **3**, 7802-7812 (2015).
 131. Goux, A., Etienne, M., Aubert, E., Lecomte, C., Ghanbaja, J. & Walcarius, A. Oriented Mesoporous Silica Films Obtained by Electro-Assisted Self-Assembly (EASA). *Chemistry of Materials* **21**, 731-741 (2009).
 132. Sánchez-Ferrer, A., Bräunlich, I., Ruokolainen, J., Bauer, M., Schepper, R., Smith, P., Caseri, W. & Mezzenga, R. Gels, xerogels and films of polynuclear iron(II)-aminotriazole spin-crossover polymeric complexes. *Royal Chemistry society* **4**, 60842-60852 (2014).
 133. Kuroiwa, K., Shibata, T., Takada, A., Nemoto, N. & Kimizuka, N. Heat-Set Gel-like Networks of Lipophilic Co(II) Triazole Complexes in Organic Media and Their Thermochromic Structural Transitions. *Journal of the American Chemical Society* **126**,

- 2016-2021 (2004).
134. Nakamoto, A., Kojima, N., Xiaojun, L., Moritomo, Y. & Nakamura, A. Demonstration of the thermally induced high spin-low spin transition for a transparent spin crossover complex film [Fe(II)(H-trz)₃]-Nafion (trz = triazole). *Polyhedron* **24**, 2909-2912 (2005).
 135. Scott, H. S., Nafady, A., Cashion, J. D., Bond, A. M., Moubaraki, B., Murray, K. S. & Neville, S. M. A ferrocenyl-substituted 1,2,4-triazole ligand and its Fe^{II}, Ni^{II} and Cu^{II} 1D-chain complexes. *Dalton Transactions* **42**, 10326-10336 (2013).
 136. Tanaka, D., Aketa, N., Tanaka, H., Tamaki, T., Inose, T., Akai, T., Toyama, H., Sakata, O., Tajiri, H. & Ogawa, T. Thin films of spin-crossover coordination polymers with large thermal hysteresis loops prepared by nanoparticle spin coating. *Chemical Communications* **50**, 10074-10077 (2014).
 137. Deacon, G. B., Raston, C., Tunaley, D. & White, A. H. Crystal Structure of Tris(1,10-phenanthroline)mercury(II) Trifluoromethanesulfonate. *Australian Journal of Chemistry* **32**, 2195-2201 (1979).
 138. Cragel, J., Pett, V., Glick, D. & Desimone. Synthesis and Characterization of Several Novel Molybdenum Complexes of Cyclic Polythiaethers. Crystal and Molecular Structure of sym-Dihydrosulfido-bis(μ-1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane)-dimolybdenum(II) Trifluoromethanesulfonate Dihydrate. *Inorganic Chemistry* **17**, 2885-2893 (1978).
 139. Dalrymple, S. A., Parvez, M. & Shimizu, G. K. H. Supramolecular encapsulation of hexaaquo metal ions by second sphere coordination. *Chemical Communications* 2672-2673 (2001).
 140. Dalrymple, S. A. & Shimizu, G. K. H. An open channel coordination framework sustained by cooperative primary and secondary sphere interactions. *Chemical Communications* 2224-2225 (2002).
 141. Anderson, O. & Packard, A. B. Crystal and Molecular Structure of (Trifluoromethanesulfonato) (3-(diethylamino) propionyl) (diethylamine)palladium(II): An Example of a Very Large Trans Influence. *Inorganic Chemistry* **18**, 1129-1132 (1979).

142. Komiya, S., Huffman, J. C. & Kochi, K. Stability of Organogold(III) Complexes. Isolation and Crystal Structure of Dimethylgold Trifluoromethanesulfonate. *Inorganic Chemistry* **16**, 2138-2140 (2019).
143. Dedert, P. L., Sorrell, T., Marks, T. & Ibers, J. Oxygenation of [Tris(2-pyridyl) amine](trifluoromethanesulfonato) copper (I) in Nonaqueous Solvents. Synthesis and Structural Characterization of the Cubane-like Cluster [Cu₄(OH)₄(SO₃CF₃)₂[N(C₅H₄N)₃]₄][SO₃CF₃]₂.C₃H₆O. *Inorganic Chemistry* **21**, 3506-3517 (1982).
144. Vilà, N. & Walcarius, A. Electrochemical response of vertically-aligned, ferrocene-functionalized mesoporous silica films : Effect of the supporting electrolyte. *Electrochimica Acta* **179**, 304-314 (2015).
145. Edler, K. J., Reynolds, P. A., Branton, P. J., Trouw, R. & White, J. W. Structure and dynamics of hydrogen sorption in mesoporous MCM-41. *Journal of the chemical Society, Faraday Transactions* **93**, 1667-1674 (1997).
146. Inzelt, G. Role of polymeric properties in the electrochemical behaviour of redox polymer-modified electrodes. *Electrochimica Acta* **34**, 83-91 (1988).
147. Bott, A. W. Electrochemical Techniques for the Characterization of Redox Polymers. *Current Separations* **19**, 71-75 (2001).
148. Grondin, P., Roubeau, O., Castro, M., Saadaoui, H., Colin, A. & Clérac, R., Multifunctional Gels from Polymeric Spin-Crossover Metallo-Gelators. *Langmuir* **26**, 5184-5195 (2010).
149. Roubeau, O., Alcazar, J., Gomez, M. A., Balskus, E., Kolnaar, J., Haasnoot, J. & Reedijk, J. Spin-transition behaviour in chains of FeII bridged by 4-substituted 1,2,4-triazoles carrying alkyl tails. *New Journal of Chemistry* **25**, 144-150 (2001).
150. Fujigaya, T., Jiang, D. & Aida, T. Spin-Crossover Physical Gels : A Quick Thermoreversible Response Assisted by Dynamic Self-Organization. *Chemistry An Asian Journal* **2**, 106-113 (2007).
151. Roubeau, O., Haasnoot, J. G., Coddjovi, E., Varret, F. & Reedijk, J. Spin Transition Regime in New One-Dimensional Polymeric Iron (II) Compounds. Importance of the Water Content for the Thermal and Optical Properties. *Chemistry of Materials* **14**,

- 2559-2566 (2002).
152. Garcia, Y., Koningsbruggen, P., Lapouyade, R., Fournès, L., Rabardel, L., Kahn, O., Ksenofontov, V., Levchenko, G. & Gülich, P. Influences of Temperature, Pressure, and Lattice Solvents on the Spin Transition Regime of the Polymeric Compound $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{A}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (hyetrz=4-(2'-hydroxyethyl)-1,2,4-triazole and A- =3-nitrophenylsulfonate). *Chemistry of Materials* **10**, 2426-2433 (1998).
 153. Lara, M. F., Gaspar, A. B., Aravena, D., Ruiz, E., Munoz, M. C., Ohba, M., Ohtani, R., Kitagawa, S. & Real, J. A. Enhanced bistability by guest inclusion in Fe (II) spin crossover porous coordination polymers. *Chemical Communications* **48**, 4686-4688 (2012).
 154. Garcia, Y., Koningsbruggen, P., Lapouyade, L., Kahn, O., Wieczorek, M., Bronisz, R., Ciunik, Z. & Rudolf, M. Synthesis and spin-crossover characteristics of polynuclear 4-(2'-hydroxy-ethyl)-1,2,4-triazole Fe(II) molecular materials. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* **1**, 523-532 (1998).
 155. Bräunlich, I., Lienemann, S., Mair, C., Smith, P. & Caseri, W. Tuning the spin-crossover temperature of polynuclear iron (II)– triazole complexes in solution by water and preparation of thermochromic fibers. *Journal of Materials Science* **50**, 2355-2364 (2015).
 156. Smit, E., Manoun, B. & De Waal, D. Low-wavenumber Raman spectra of the spin-transition complexes $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$. *Journal of Raman Spectroscopy* **32**, 339-344 (2001).
 157. Smit, E., de Waal, D. & Heyns, A. M. The spin-transition complexes $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{ClO}_4)_2$ I. FT-IR spectra of a low pressure and a low temperature phase transition. *Materials Research Bulletin* **35**, 1697-1707 (2000).
 158. Tobon, Y. A., Etrillard, C., Nguyen, O., Létard, J.-F., Faramarzi, V., Dayen, J.-F., Doudin, B., Bassani, D. & Guillaume, F. Resonance Raman study of spin-crossover $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ particles coated with gold. *European Journal of Inorganic Chemistry* 5837-5842 (2012).
 159. Hauser, A. Reversibility of light-induced excited spin state trapping in the $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ and the $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ spin crossover systems. *Chemical Physics Letters* **124**, 543-548 (1986).

160. Lawthers, I. & McGarvey, J. Photochemical Perturbation of the $^2T = ^6A$ Spin Equilibrium by Pulsed-Laser Irradiation in the Ligand-to-Metal Charge-Transfer Absorption Band. *Journal of the American Chemical Society* **106**, 4280-4282 (1984).
161. McGarvey, J. J., Lawthers, I., Heremans, K. & Toftlund, H. Spin-state Relaxation Dynamics in Iron(II) Complexes : Solvent Effects on the Activation and Reaction Volumes for the $^1A = ^5T$ Interconversion. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1575-1576 (1984).
162. Gawelda, W., Cannizo, A., Pham, V.-T., Mourik, F. V., Bressler, C. & Chergui, M. Ultrafast Nonadiabatic Dynamics of $[FeII(bpy)_3]^{2+}$ in Solution. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 8199-8206 (2007).
163. Bressler, C., Milne, C., Pham, V., Elnahhas, A., Van Der Veen, R. M., Gawelda, W., Johnson, S., Beaud, P., Grolimund, D., Kaiser, M., Borca, C., Ingold, G., Abela, R. & Chergui, M. Femtosecond XANES Study of the Light-Induced Spin Crossover Dynamics in an Iron (II) Complex. *Science* **323**, 489-492 (2009).
164. Consani, C., Prémont-Schwarz, M., ElNahhas, A., Bressler, C., Mourik, F. V., Cannizzo, A. & Chergui, M. Vibrational Coherences and Relaxation in the High-Spin State of Aqueous $[Fe^{II}(bpy)_3]^{2+}$. *Angewandte Chemie - International Edition* **48**, 7184-7187 (2009).
165. Schenker, S., Hauser, A., Wang, W. & Chan, I. Y. Matrix effects on the high-spin --> low-spin relaxation in $[M_{1-x}Fe_x(bpy)_3]_x(PF_6)_2$ ($M = Cd, Mn$ and Zn , $bpy=2,2'$ -bipyridine). *Chemical Physics Letters* **297** 281-286 (1998).
166. Auböck, G. & Chergui, M. Sub-50-fs photoinduced spin crossover in $[Fe(bpy)_3]^{2+}$. *Nature Chemistry* **7**, 629-633 (2015).
167. Lim, M. H. & Stein, A. Comparative Studies of Grafting and Direct Syntheses of Inorganic - Organic Hybrid Mesoporous Materials. *Chemistry of Materials* **11**, 3285-3295 (1999).
168. Sherif, E. M., Erasmus, R. M. & Comins, J. D. In situ Raman spectroscopy and electrochemical techniques for studying corrosion and corrosion inhibition of iron in sodium chloride solutions. *Electrochimica Acta* **55**, 3657-3663 (2010).
169. Bradley, P. G., Kress, N., Hornberger, B. A., Dallinger, R. F. & Woodruff, W. H.

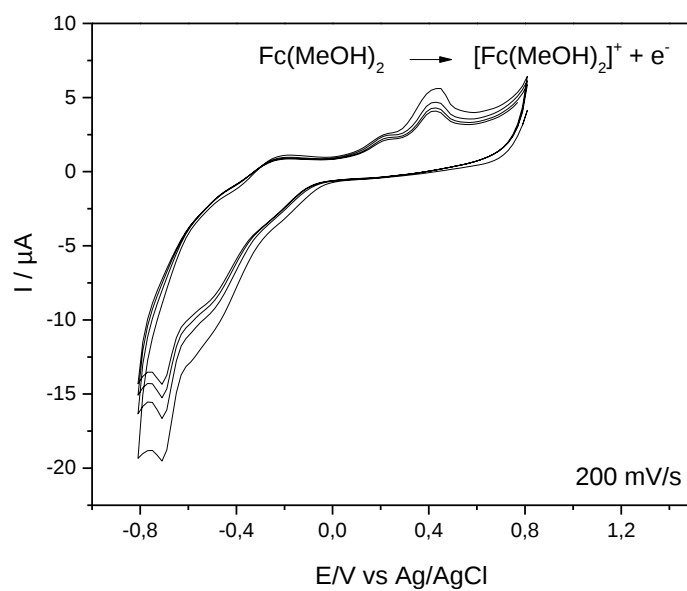
- Vibrational Spectroscopy of the Electronically Excited State. 5. Time-Resolved Raman Study of Tris(bipyridine)ruthenium(II) and Related Complexes. Definitive Evidence for the “Localized” MLCT State. *Journal of the American Chemical Society* **103**, 7441-7446 (1981).
170. Brown, G. M. & Sutin, N. A Comparison of the Rates of Electron Exchange Reactions of Ammine Complexes of Ruthenium (II) and -(III) with the Predictions of Adiabatic, Outer-Sphere Electron Transfer Models. *Journal of the American Chemical Society* **101**, 883-892 (1978).
 171. Ferrerref, S. & Elliott, C. M. Electrochemical Studies of Structurally Related Triply-Bridged Dinuclear Tris (bipyridine) iron (II) Complexes : An Electrostatic Model for Site-Site Interaction. *Inorganic Chemistry* **34**, 5818-5824 (1995).
 172. Bauer, I. & Knölker, H. Iron Catalysis in Organic Synthesis. *Chemical Reviews* **115**, (2015).
 173. Quayle, W. H., Peeters, G., De Roy, G. & Lunsford, J. H. Synthesis and Spectroscopic Properties of Divalent and Trivalent Tris (2,2'-bipyridine) iron Complexes in Zeolite Y. *Inorganic Chemistry* **21**, 2226-2231 (1982).
 174. Khairoutdinov, R. F., Doubova, L. V, Haddon, R. C. & Saraf, L. Persistent Photoconductivity in Chemically Modified Single-Wall Carbon Nanotubes. *Journal of physical Chemistry B* **108**, 19976-19981 (2004).
 175. Nakanishi, C., Ikeda, S., Isobe, T. & Senna, M. Silica-[Fe(bpy)₃]²⁺ composite particles with photo-responsive change of color and magnetic property. *Materials Research Bulletin* **37**, 647-651 (2002).
 176. Azad, U. P. & Ganesan, V. Efficient sensing of nitrite by [Fe(bpy)₃]²⁺ immobilized Nafion modified electrodes. *Chemical Communications* **46**, 6156-6158 (2010).
 177. Chen, Y. D., Santhanam, K. S. V & Bard, A. J. Solution Redox Couples for Electrochemical Energy Storage. *Journal of the Electrochemical Society* **8**, 1460-1467 (1981).
 178. Li, F., Pandey, B. & Ito, T. Linker-Based Control of Electron Propagation through Ferrocene Moieties Covalently Anchored onto Insulator-Based Nanopores Derived from a Polystyrene–Poly(methylmethacrylate) Diblock Copolymer. *Langmuir* **26**,

- 16496-16500 (2012).
179. Bard, A. J., Faulkner, L. R., Swain, E. & Robey, C. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. (2001)..
 180. Basu, A., Gafney, H. D. & Strekas, T. C. Resonance Raman Spectra of Ruthenium (II) Complexes of Bipyridine and Substituted Bipyridine: Ground- and Excited- State Properties. *Inorganic Chemistry* **21**, 2231-2235 (1982).
 181. Clark, R. J. H., Turtle, P. C., Strommen, D. P., Streusand, B., Kincaid, J. & Nakamoto, K. Resonance Raman Spectra and Excitation Profiles of Tris (α -diimine) Complexes of Iron (II). *Inorganic Chemistry* **16**, 84-89 (1977).
 182. Cassaretto, N. Dynamique structurale par photocristallographie stationnaire et résolue en temps: Développements instrumentaux et applications aux matériaux moléculaires photoisomérisables. (2017).
 183. Mccusker, J. K., Walda, K. N., Dunn, R. C., Simon, J. D., Magde, D. & Hendrickson. D. Subpicosecond 1MLCT --> 5T2 Intersystem Crossing of Low-Spin Polypyridyl Ferrous Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **115**, 298-307 (1993).
 184. Agraït, N., Yeyati, A. L. & Ruitenbeek, J. M. Van. Quantum properties of atomic-sized conductors. *Physics Reports* **337**, 81-279 (2003).
 185. Waser, B. R., Dittmann, R., Staikov, G. & Szot, K. Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms , Prospects , and Challenges. *Advanced Materials* **21**, 2632-2663 (2009).
 186. Gerasimov, O. V, Parmon, V. N. & Lymar, S. V. Photo-oxidation of tris (2,2'-bipyridine) -iron (II) complex by periodate in aqueous solution. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **74**, 21-29 (1993).
 187. Anderson, P., Deacon, G., Haarmann, K., Keene, F., Meyer, T., Reitsma, D., Skelton, B., Strouse, G. F., Thomas, N., Treadway, J. & White, A. Designed Synthesis of Mononuclear Tris (heteroleptic) Ruthenium Complexes Containing Bidentate Polypyridyl Ligands. *Inorganic Chemistry* **34**, 6145-6157 (1995).
 188. Liu, H., Zhang, K. Y., Law, W. H. & Lo, K. K. Cyclometalated Iridium (III) Bipyridine Complexes Functionalized with an N -Methylamino-oxy Group as Novel Phosphorescent Labeling Reagents for Reducing Sugars. *Organometallics* **29**,

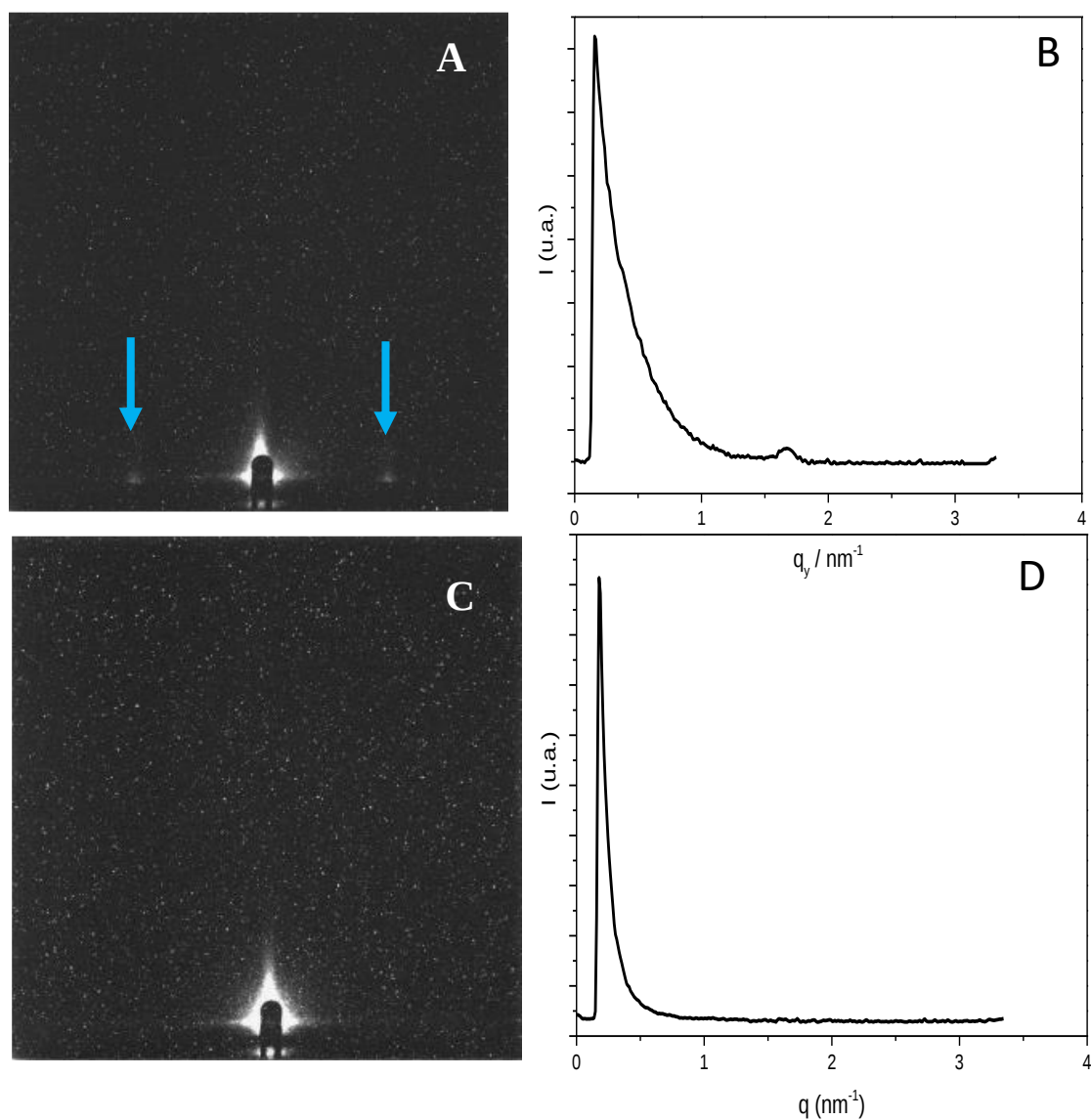
- 4675-4677 (2010).
189. Walcarius, A., Nasraoui, R., Wang, Z., Qu, F., Urbanova, V., Etienne, M., Göllü M., Demir, A., Gajdzik, J. & Hempelmann, R. Factors affecting the electrochemical regeneration of NADH by (2,2'-bipyridyl) (pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium complexes : Impact on their immobilization onto electrode surfaces. *Bioelectrochemistry* **82**, 46-54 (2011).

Annexes

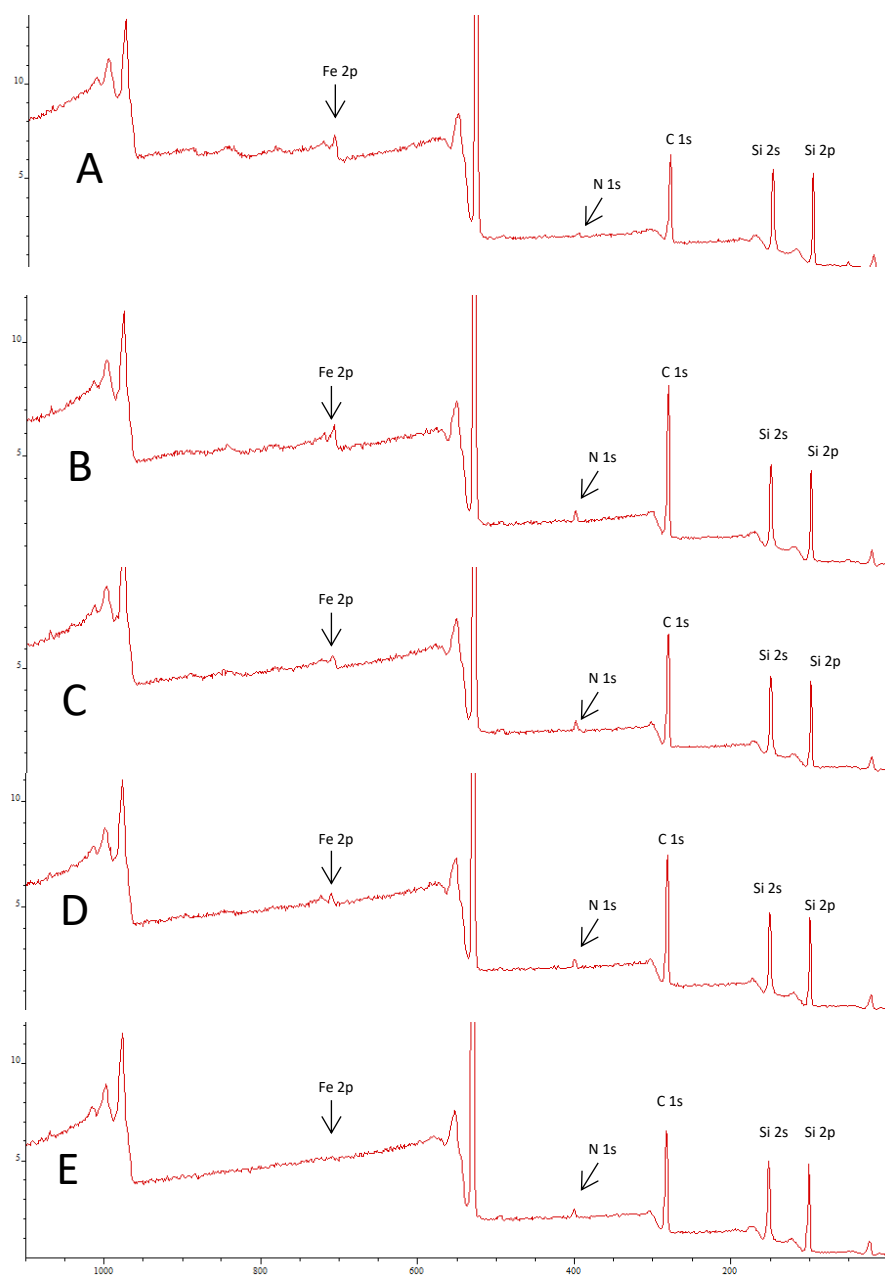
Annexes



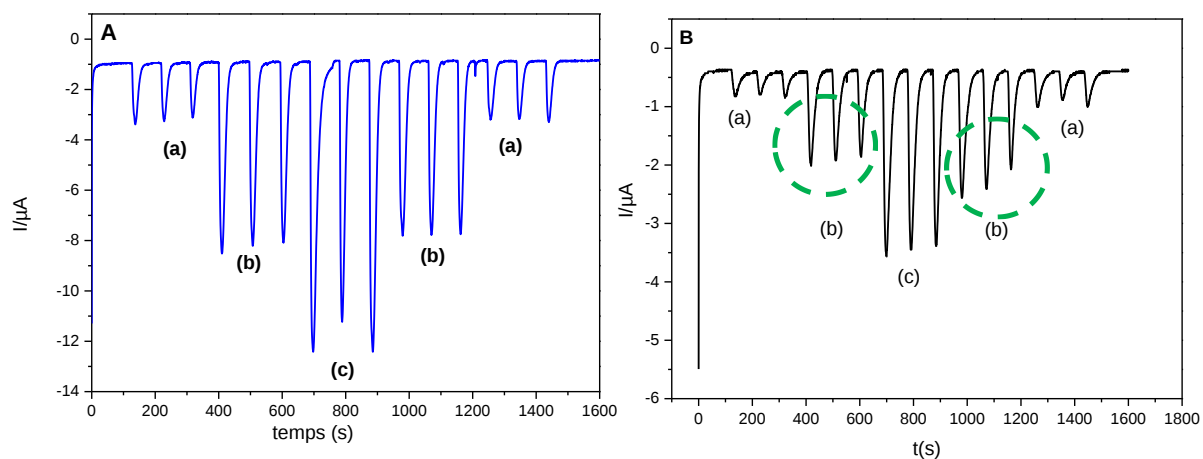
Annexe 1 : Réponse électrochimique de 1 mM [Fc(MeOH)₂], enregistrée dans une solution aqueuse 0,1 M NaNO₃, sur des films [Fe(Htrz)₃]@SiO₂ après calcination.



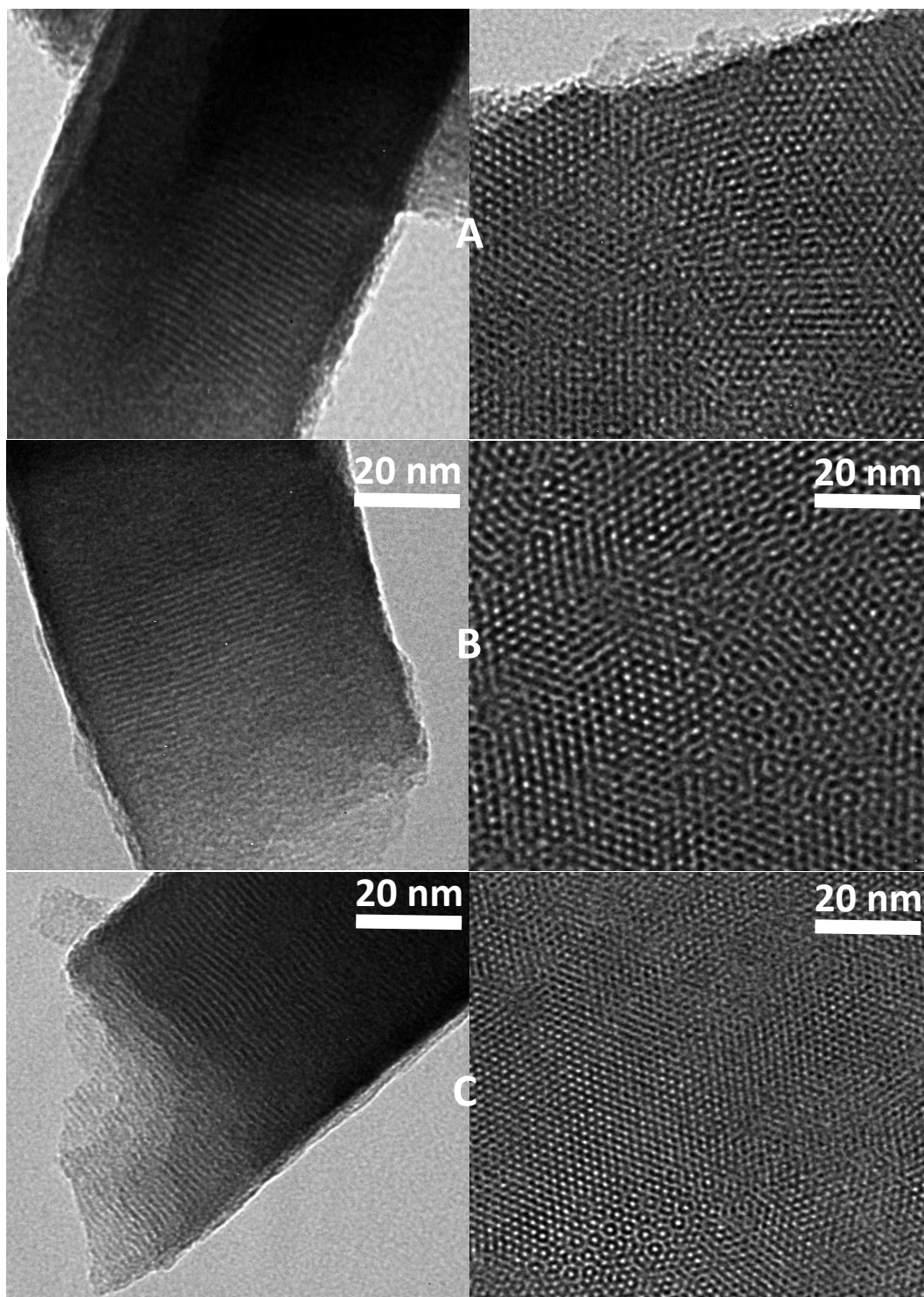
Annexe 2 : Profil de diffusion 2D GISAXS des films de silice non modifiés (A) et des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ préparés avec 5 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ (C). Profils d'intensité tracés en fonction de l'axe q_y pour les films de silice non modifiés (B) et pour les films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@\text{SiO}_2$ préparés avec 5 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{3+}$ (D).

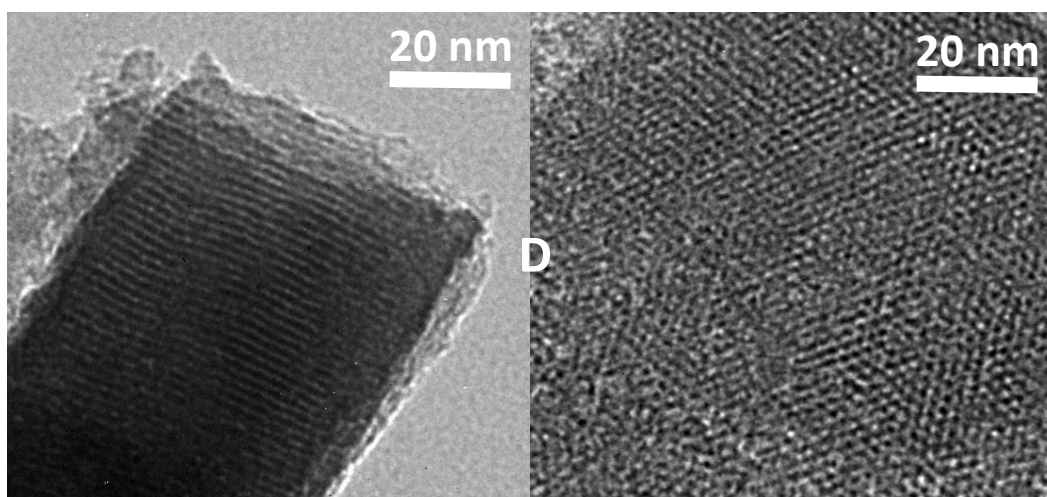


Annexe 3 : Spectres XPS globaux des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@ \text{SiO}_2$ préparés avec 5 mM (A), 2 mM (B), 1 mM (C), 0,5 mM (D), 0,2 mM (E) de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$.



Annexe 4 : Réponses ampérométriques des films $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]@ \text{SiO}_2$ préparés en présence de 5 mM de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ (A) et de l'ITO non modifiée (B); lors de l'injection successive de (a) 30, (b) 150 et (c) 300 μM de H_2O_2 .





Annexe 5 : Images de microscopie électronique à transmission réalisée sur des films de silice, préparés avec 5% (A), 10% (B), 20% (C), 30% (D) de AzPTES, après extraction du CTAB. Vue de dessus (à droite) ; coupe transversale (à gauche).

Listes des abréviations chimiques

Listes des abréviations chimiques

Noms	Abréviations/ Formules	Source	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Précurseurs de silice				
Tétraéthoxysilane	TEOS	Alfa Aesar	208,33	98
(3-aminopropyl)triéthoxysilane	APTES	Sigma Aldrich	222,36	99
(3-mercaptopropyl)triméthoxysilane	MPTMS	Alfa Aesar	196,34	95
(3-chloropropyl)triméthoxysilane	CIPTMS	Sigma Aldrich	240,80	95
(3-azidopropyl)triéthoxysilane	AzPTES	Synthétisé au Laboratoire	247	
Surfactants				
Hexadecyltriméthylammonium bromide	CTAB	Acros organics	364,45	99+
Trimethyloctadecylammonium bromide	OTAB	Sigma Aldrich	392,5	98
Electrolytes support				
Nitrate de sodium	NaNO ₃	Normapur	84,99	99,5-100
Tétrabutylammonium tétrafluoroborate	NBu ₄ BF ₄	Sigma Aldrich	329,27	99
Tétrabutylammonium hexafluorophosphate	NBu ₄ PF ₆	Sigma Aldrich	387,43	≥99
Sondes électrochimiques				
Hexaammineruthenium(III) chloride	[Ru(NH ₃) ₆]Cl ₃	Sigma Aldrich	309,61	98
1,1'-Ferrocènediméthanol	Fc(MeOH) ₂	Sigma Aldrich	246,01	97
Réactifs et catalyseurs				
Sodium azide	NaN ₃	Acros organics	65,01	99
Ethynylferrocène	EtynylFc	Sigma Aldrich	210,05	97
Cuivre (II) acétate	Cu(OAc) ₂	Merck	199,65	Non défini
Acide L(+)-ascorbique	AA	Merck	176,13	99,7
Cobalt(II) chlorure	CoCl ₂	Alfa Aesar	237,93	99,9
1,2,4-Triazole	Htrz	Sigma Aldrich	69,07	98

Méthodes de caractérisations

Iron (II) sulfate heptahydrate	FeSO ₄ .7H ₂ O	Sigma Aldrich	278,01	99
Tetrafluoroborate de fer (II) hexahydrate	Fe(BF ₄) ₂ .6H ₂ O	Sigma Aldrich	337,55	97
bipyridine	bpy	Lancaster	156,18	99
Chlorure de fer (III)	FeCl ₃	Sigma-Aldrich	162,20	97
Ortho-phenanthroline	phen	Fluka	198,22	Puriss
4-amino-2,2'-bipyridine	NH ₂ -bpy	Synthétisé	154,18	
0,1 M Acide Chloridrique	HCl	Fluka	36,46	0,1 M
Acétate de cuivre	Cu(OAc) ₂	ucb	199,65	pure
Nitrite de sodium	NaNO ₂	Sigma-Aldrich	69,00	97
Tétrabutylammonium bromure	TBAB	Sigma-Aldrich	322,37	98
Ethynyl-bipyridine	Ethynyl-bpy	Synthétisé		
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich	98,08	99,99
Eau oxygénée	H ₂ O ₂	WWR Prolabo	34,01	30
Sodium diéthylthiocarbamate	DDTC	Sigma-Aldrich	225,31	Acs reagent
Solvants				
Ethanol	EtOH	Riedel de haen	46,07	99
Acétone	AcOEt	Carlo Erba	58,08	99,8
Acétonitrile	AcN	Biosolve	41,05	99,95
Dichlorométhane	DCM	Sigma Aldrich	84,93	99,9
Chloroforme	CHCl ₃	Carlo Erba	119,38	99
Cyclohexane	C ₆ H ₆ Cl ₆	Sigma Aldrich	290,83	99,8
Diethyl ether	C ₄ H ₁₀ O	Sigma Aldrich	74,12	99,7
Diméthylformamide	DMF	Sigma Aldrich	73,09	99,8
Cyclohexane	C ₆ H ₆	Prolabo	84,16	pure

Méthodes de caractérisations

Méthodes de caractérisations

Electrochimie :

- ✓ Les mesures de voltamétrie cyclique et de chronoampérométrie ont été réalisées au sein du LCPME. On a utilisé deux différents potentiostats de marques **PGSTAT 100** et **μAutolab**, munis respectivement de 4 électrodes et 3 électrodes, sur lesquels est installé le logiciel **GPES**. La silice, déposée sur l'ITO, est fixée sur une cellule électrochimique en téflon qui dispose d'un couvercle permettant de travailler sous azote. Les analyses se sont effectuées tant sous atmosphère d'azote qu'à l'air libre et à température ambiante.
- ✓ L'injection de H_2O_2 sur la silice modifiée avec le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ a été réalisée en utilisant une cellule à injection de flux de marque **BAS Liquid Chromatography** dans laquelle on fixe la silice modifiée. La précédente cellule est associée au potentiostat **PGSTAT 100** et à une pompe hydrodynamique qui assure le transport de l'électrolyte et du H_2O_2 vers les films de silice modifiés.
- ✓ Les mesures de spectroélectrochimie ont été effectuée en couplant le potentiostat **μAutolab** au spectrophotomètre **Cary 60**.

Spectroscopie

- ✓ Les spectres Infrarouges ont été enregistrés en réflexion dans la gamme de 400-4000 cm^{-1} en utilisant un spectromètre **BRUKER VECTOR 22 FT-IR**. D'autres analyses effectuées au CRM2 dans des pastilles KBr ont été réalisées sur le spectromètre infrarouge **Nicolet 5700**.
- ✓ Les mesures UV-Vis ont été réalisées au LCPME et au CRM2. Les spectres UV-Vis enregistré au LCPME ont été réalisés sur un spectrophotomètre **Cary 60** réglé en simple faisceau. Ceux enregistrés au CRM2 ont été réalisés sur le spectrophotomètre **Cary 4000** contrôlé par le logiciel **Cary WinUv**

- ✓ Les données de spectroscopie photoélectronique à rayons-X ont été collectées à l'aide d'un spectromètre de marque **KRATOS Axis Ultra**, muni d'une source monochromatique à rayons X $\text{AlK}\alpha$ opérant à 150 W.
- ✓ Les mesures Raman ont été réalisées à l'aide du microscope confocal Raman inVia Qontor de chez Renishaw. La puissance du laser a été optimisée (1 mW), puis le spectre a été enregistré dans la région de nombre d'ondes allant de 50 à 1800 cm^{-1} en utilisant un laser d'une longueur d'onde d'excitation de 532 nm.

Diffraction des rayons X : Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre ont été réalisées à l'aide du système **PANalytical XPert** équipé d'un spinner en réflexion, permettant un balayage en 2Θ allant de 0 à 140° et munit d'une radiation $\text{CuK}\alpha_1$ de longueur d'onde 1,5406 Å.

Diffusion de rayons X aux petits angles (GISAXS) : Les mesures GISAXS ont été réalisées à un angle d'incidence de $0,25^\circ$ en utilisant l'appareil « SAXSess mc² » qui est équipé d'un support d'échantillon GiSAXS « VarioStage XY » à une distance de 299 mm de la camera CCD « SCX4300 » de 2084x2084 pixels d'une taille de $24 \times 24\text{ }\mu\text{m}^2$. Le faisceau de rayons x, d'une longueur d'onde de $\text{CuK}\alpha_1 = 0.1542\text{ nm}$, est généré par un tube PANalytical avec anode Cuivre, alimenté par un générateur General Electric ID3003 (40kV - 50mA).

Microscopie électronique à transmission: La mésostructure de la silice a été mise en évidence à l'aide d'un microscope CM20 ayant une tension d'accélération de 200 Kv et équipé d'un analyseur de spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS). La silice a été rayée de l'électrode support (ITO) et déposée sur grille de cuivre.

pH mètre: le pH des solutions étudiées a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque

MeterLab PHM210 Standard pH avec comme électrode de référence une électrode de verre Ag/AgCl . Le pH a été calibré avec des solutions tampons de pH 4, 7 et 10.

Partie expérimentale

Partie expérimentale

I. Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$

Nous avons suivi le protocole de synthèse de Kröber *et al*¹⁵. On dissout 207 mg ($3 \cdot 10^{-3}$ mol) de 1,2,4-1H-triazole et 337,5 mg (10^{-3} mol) de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respectivement dans 100 ml de MeOH et 60 ml de MeOH. Une pincée d'acide ascorbique est ajoutée au préalable à la solution méthanolique de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ afin d'éviter l'oxydation du Fe^{2+} . Les deux solutions sont additionnées, laissées sous agitation mécanique à température ambiante pendant 1h puis le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif réglé à 70°C. On obtient un précipité blanc qui prend une coloration rose-violette une fois refroidie.

II. Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{SO}_4)$

Nous avons suivi la même approche que Gerasimov *et al*¹⁸⁶ pour l'élaboration du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$. A 0,1 g de $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ dissout dans 20 ml d'eau distillée, on additionne 0,4 g de bpy. La solution aqueuse, auparavant incolore, vire instantanément au rouge lors de l'addition de la bpy. Le mélange est agité à température ambiante pendant 15 à 20 min. D'autre part, on prépare à température ambiante, sous une aorte, une solution aqueuse 0,1 M LiClO_4 tout en prenant le soin d'agiter tout doucement. Celle-ci est par la suite additionnée, goutte à goutte, au mélange contenant le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, ce qui va favoriser la précipitation du complexe. Le précipité obtenu est récupéré par filtration et séché dans un dessiccateur.

III. Synthèse du (3-azidopropyl)triéthoxysilane (AzPTES)

Nous nous sommes référés au protocole de synthèse de Vilà *et al*⁸¹. Dans 50 ml d'acétonitrile dégazé à l'azote pendant 15 à 20 min, on ajoute 2,16g de NaN_3 (33,2 mmol) et 1,290g de NBu_4Br (4 mmol). Le mélange est agité à reflux, sous atmosphère d'azote pendant 24h. Une fois le temps de réaction écoulé, le solvant est éliminé sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu obtenu est dilué avec du cyclohexane, filtré et lavé avec du MgSO_4 . Le

cyclohexane, éliminé sous vide à pression réduite, conduit à l'obtention d'une huile. Rendement: 70%.

IV. Synthèse de films minces de silice non modifiés par la méthode d'auto-assemblage assistée par électrochimie (EASA)

Dans 20 ml d'une solution hydroalcoolique $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (1:1) contenant 0,1 M NaNO_3 , on ajoute 0,833g de TEOS (200 mM) et 0,466g de CTAB (ratio CTAB/TEOS= 0,32). Le pH de la solution de silice est ajusté à 3, puis le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 2,5h en vue de favoriser l'hydrolyse de la silice. La silice hydrolysée est transférée dans une cellule électrochimique à trois électrodes où l'on applique un potentiel cathodique de -1,3V pendant 20s à l'électrode de travail (ITO). Le film de silice formé à la surface de l'ITO est retiré, rincé rapidement avec de l'eau, et placé dans une étuve à 131°C pendant toute une nuit⁸⁰.

Afin d'extraire le CTAB des films de silice, on les a trempés dans 0,1 M HCl / EtOH pendant 20 min.

V. Synthèse de films de silice fonctionnalisés avec l'azoture et MPTMS

Le protocole de synthèse décrit ci-dessous se réfère à 20% de MPTMS⁵⁷ (respectivement AzPTES⁵⁸) par rapport à la concentration de TEOS dans le sol de départ. Dans 20 ml d'une solution hydro-alcoolique H_2O / EtOH (1:1) contenant 0,1 M NaNO_3 , on ajoute 0,750g de TEOS (200 mM), 0,157g de MPTMS (respectivement 0,2g AzPTES) et 0,466g de CTAB (ratio CTAB/TEOS= 0,32). Le reste de la procédure d'élaboration des films de silices fonctionnalisés est similaire à celle des films de silice non modifiés.

VI. Synthèse du 4-[(2-propyn-1-yloxy)]-4'-methyl-2,2'-bipyridine (bpy')

La synthèse de l'Ethynyl-bpy a été effectuée en trois étapes en utilisant comme produit de départ le 4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl.

VI.1 Synthèse du 4-(carboxyaldéhyde)-4'-methyl-2,2'-bipyridine

Cette synthèse s'est réalisée suivant le protocole de Strouse *et al*¹⁸⁷. On a dissous 1,8 g de 4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl dans 50 ml de 1,4-dioxane, et on y a rajouté 1,1 g de SeO₂. Le mélange a été chauffé à reflux sous atmosphère d'azote pendant 24h. La solution chaude est immédiatement filtrée, puis laissée à température ambiante pendant 1h. Il se forme alors un précipité jaune qui est éliminé par filtration. Le solvant est ensuite éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif et le résidu obtenu est dissout dans 500 ml d'acétate d'éthyle. A cette solution on additionne 20 ml d'une solution aqueuse 0,1 M NaCO₃ afin d'extraire le 4'-méthyl-2,2'-bipyridine-4-acide carboxylique restant. Après une seconde extraction avec 0,2M d'une solution aqueuse de sodium bisulfite (NaHSO₃), le pH du mélange est ajusté à 9 à l'aide d'une solution aqueuse concentrée de NaHSO₃. L'extraction du composé 4-(carboxyaldéhyde)-4'-methyl-2,2'-bipyridine est finalement réalisée à l'aide du dichlorométhane (DCM) suivie d'une évaporation pour donner une poudre blanche (rendement de la réaction 40%)

RMN ¹H: (200 MHz, CDCl₃) δ : 2,48 (s, 3H); 7,23 (d, 1H); 7,74-7,78 (m, 1H); 8,32 (s, 1H); 8,62 (d, 1H); 8,95 (d, 1H); 10,23 (s, 1H)

VI.2 Synthèse du 4-(hydroxyméthyl)-4'-méthyl-2,2'-bipyridine

Nous avons suivi le protocole de Liu *et al*¹⁸⁸. A 10 ml de méthanol contenant 500 mg de 4-(carboxyaldéhyde)-4'-methyl-2,2'-bipyridine, on a additionné 96 mg de borohydrure de sodium. Le mélange est agité à 0°C pendant 2-3h puis le méthanol est évaporé. Le résidu obtenu est dissout dans 10 ml d'eau puis le produit extrait avec du DCM. Le mélange obtenu est saturé respectivement avec 5 ml d'une solution aqueuse 0,1 M NaHCO₃ et 5 ml d'une solution aqueuse de 0,1 M NaCl. Après les différentes phases d'extraction, la phase organique est séchée avec du MgSO₄ puis évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif pour donner le 4-(hydroxyméthyl)-4'-méthyl-2,2'-bipyridine. Le rendement de la réaction est de 80%.

RMN ^1H : (200 MHz, CDCl_3) δ : 2,49 (s, 3H); 5,03 (s, 2H); 7,18-7,25 (m, 1H); 7,41-7,48 (m, 1H); 8,30-8,35 (m, 1H); 8,40-8,42 (m, 1H); 8,59 (d, 1H); 8,72 (d, 1H)

VI.3 Synthèse du 4-[(2-propyn-1-yloxy)]-4'-methyl-2,2'-bipyridine (bpy')

Pour cette dernière étape, on a suivi le protocole de Walcarius *et al*¹⁸⁹. A 10 ml de tétrahydrofurane (THF), on additionne 144 mg d'hydrure de sodium (NaH) et 600 mg de 4-(hydroxyméthyl)-4'-méthyl-2,2'-bipyridine qu'on laisse sous agitation pendant 10-15 min à température ambiante. Après cela, 535 mg de bromure de propargyle sont additionnés au mélange et on laisse le mélange sous agitation à température ambiante pendant 2h. On rajoute alors 20 ml d'une solution aqueuse 0,1 M NaHCO_3 puis on effectue une extraction à l'aide du DCM. Le mélange obtenu est séché avec du MgSO_4 et le solvant éliminé, sous pression réduite, à l'aide d'un évaporateur rotatif. On obtient une poudre jaune. Le rendement de la réaction est de 30%.

RMN ^1H : (200 MHz, CDCl_3) δ : 2,36 (s, 3H); 2,40 (t, 2H); 4,23 (d, 2H); 4,67 (s, 2H); 7,15-7,18 (m, 1H); 7,19-7,20 (m, 1H); 8,24-8,28 (m, 1H); 8,30-8,33 (m, 1H); 8,49 (d, 1H); 8,68 (d, 1H).

Résumé

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la mise en forme et la caractérisation de complexes à transition de spin immobilisés dans des films minces de silice mésoporeuse, ordonnés et orientés perpendiculairement à l'électrode. De tels films sont obtenus par la méthode d'auto-assemblage assistée électrochimiquement (EASA). L'objectif principal de cette thèse est d'élaborer des nanocomposites à base de silice, dans laquelle des complexes de coordination sont confinés, qui soient à la fois redox et photo actifs c'est à dire dont les propriétés peuvent être contrôlées soit par la lumière, soit par application d'un potentiel. Pour atteindre cet objectif, nous avons suivi différentes approches de confinement à savoir l'encapsulation dite « one pot », l'imprégnation dans les films de silice préformés (non modifiés ou fonctionnalisés par des groupements sulfonate), et enfin en combinant la chimie click à la méthode EASA. Comme prototypes, nous avons utilisé le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$, qui est un polymère monodimensionnel, et le complexe mononucléaire $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Les recherches effectuées ont permis de mettre en évidence le rôle joué par la structure polymérique du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dans la formation du film, et son influence sur la mésosstructure lorsqu'on suit la méthode d'encapsulation one pot. Par ailleurs, il a été possible d'élucider la contribution du contre anion, en particulier celle des groupements sulfonate, dans le processus de complexation, ainsi que les différents facteurs prenant part à la transition de spin au sein des nanocomposites. Le manuscrit se termine par l'étude de transition de spin photo induite des complexes $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ immobilisés par des liaisons covalentes dans les films de silice.

Abstract

This thesis deals with the optimal immobilization and study of the properties of spin transition complexes in vertically aligned silica thin films. Such films are obtained by the electrochemically assisted self-assembly (EASA) method. The aim of this work is to develop hybrid organic-inorganic silica-based nanocomposites, in which coordination complexes are confined, which are both redox and photo active that is whose physical properties are controlled by light irradiation or by the application of a potential. To achieve this goal, we have followed different confinement approaches, notably: the one pot encapsulation, impregnation in silica films already synthesized (unmodified or functionalized with sulfonate groups), and finally combining the EASA method with click chemistry. As prototype of complexes, we chose $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$, which is a one-dimensional polymer, and the mononuclear complex $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$. The research carried out has evidenced the role played by the polymeric structure of the $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ complex in the formation of the film, and its influence on the mesostructure when following the one-pot encapsulation method. Moreover, it has been possible to elucidate the role of counter anion, in particular that of sulfonate groups, in the complexation process, as well as the various factors involved in the spin transition within the nanocomposites. The manuscript ends with the study of photo induced spin crossover properties in the $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ complex immobilized by covalent bonds in silica films.

Mots-clés : Silice, Photo-commutable, Nanoconfinement, Electrochimie