



**HAL**  
open science

**Nano-antennes plasmoniques avec des diodes moléculaires rectifiantes pour la captation d'énergie et la photodétection. Synthèse de dérivés de ferrocène par chimie click fonctionnant comme diodes moléculaires pour application rectenna.**

Damien Brunel

► **To cite this version:**

Damien Brunel. Nano-antennes plasmoniques avec des diodes moléculaires rectifiantes pour la captation d'énergie et la photodétection. Synthèse de dérivés de ferrocène par chimie click fonctionnant comme diodes moléculaires pour application rectenna.. Chimie organique. Aix Marseille Université, 2020. Français. NNT: . tel-02964514

**HAL Id: tel-02964514**

**<https://hal.science/tel-02964514>**

Submitted on 28 Oct 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université d'Aix-Marseille

Institut de chimie radicalaire – UMR7273

Ecole doctorale des sciences chimiques de Marseille ED250

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie organique

Damien BRUNEL

Nano-antennes plasmoniques avec des diodes moléculaires  
rectifiantes pour la captation d'énergie et la photodétection.

Synthèse de dérivés de ferrocène par chimie click fonctionnant comme  
diodes moléculaires pour application rectenna

Présentée le 04 septembre 2020 devant :

Isabelle Ledoux-Rak	Présidente
Muriel Hissler	Rapportrice
Laurence Vignau	Rapportrice
Ludovic Escoubas	Examineur
Didier Gignes	Examineur
Rose Marie Sauvage	Examinatrice
Frédéric Dumur	Directeur de thèse
David Duché	Co-directeur de thèse



*“Un número no define tu éxito en la vida”*

*A la memoria de María Patricia Casco Rodríguez (1962-2019)*

*Quien siempre vio la vida con alegría*



## Remerciements

Je remercie tout d'abord ma femme pour son soutien indéfectible, son immense amour et l'inspiration qu'elle me donne tous les jours. Elle me donne une raison constante d'améliorer aujourd'hui le monde tant par des actes quotidiens, que par mon travail dans la recherche. Je dédie cette thèse à feu ma belle-mère, qui malheureusement ne pourra être présente physiquement (elle l'est toujours dans nos cœurs) avec nous dans ce moment de joie correspondant à la fin de thèse, car elle est partie trop tôt il y a un peu plus d'un an. Je remercie profondément ma famille pour leur amour, leur soutien et leur aide lors de ses trois années, remplis de difficultés, de doutes mais aussi de réussites, tant personnelles que professionnelles. Ma sœur pour son soutien, mon frère pour sa sympathie, ma mère pour sa réactivité extraordinaire, mon père pour sa générosité. Je me souviens qu'il m'a souvent demandé si je trouvais les trucs que je cherchais, et lorsque lui répondais que plus ou moins. Il me ressortait la célèbre citation de De Gaulle : « Des chercheurs qui cherchent, on en trouve. Mais des chercheurs qui trouvent, on en cherche ». Je remercie ma belle-sœur (certainement pas pour m'avoir aidé quand même) mais pour la bonne relation que j'ai avec elle malgré le fait que c'est ma belle-sœur et les bons moments de rigolades avec elle et ma femme qui étaient quasiment comme des moments d'oubli total des difficultés de la thèse.

Je remercie également Frédéric Dumur, David Duché et Didier Gignes pour m'avoir pris comme doctorant au sein de l'ICR, aidés dans ma formation et assistés tout au long de la thèse. Je remercie Rose Marie Sauvage et la DGA pour le co-financement de ce projet de thèse. Tous les membres permanent de l'équipe CROPS : Jean Louis Clément, Marion Rollet, Trang Phan, Yohann Guillaneuf, Cathy Lefay, Sebastien Maria, Kamel Mabrouk, Laurent Autissier, Malek Nechab, Anthony Kermagoret et Thomas Trimaille pour leur accueil chaleureux et leur coopération professionnelle tout au long de ces trois ans.

Je remercie profondément Mme Ledoux-Rak, Mme Hissler et Mme Vignau pour assister à ma soutenance de thèse, plus particulièrement Mme Hissler et Mme Vignau pour être rapportrices de mon manuscrit de thèse, et je les remercie à l'avance des remarques et suggestions qu'elles vont m'offrir, me permettant de m'améliorer. Et je remercie l'ensemble du jury de thèse Mme Ledoux-Rak, Mme Hissler, Mme Vignau, Mme Sauvage, Mr Escoubas, Mr Gignes, Mr Dumur et Mr Duché.

Je remercie le Spectropole, notamment Valérie Monnier et Christophe Chendo, qui ont fait les analyses de masse ou aussi Roselyne Rosas pour avoir contribué au bon fonctionnement des appareils d'analyses RMN.

Je remercie le directeur de l'école doctorale des Sciences Chimiques le Pr. Thierry Constantieux ainsi que Corinne Esquiva Criado pour leur accompagnement tout le long de la thèse et la qualité des formations qui sont proposées.

## Remerciements

Je remercie mes compagnons de thèse, notamment Guillaume, pour les moments passés au laboratoire, en dehors mais aussi aux congrès. Je remercie Corentin (12 !!) pour m'avoir accompagné (où c'est peut-être à lui de me remercier ?) en congrès, notamment les C'Nano. Je les remercie pour m'avoir aidé et conseillé durant mes expériences et aussi pour avoir apprécié les effets spéciaux que je leur réalisais sur demande. Je les remercie pour les moments passés ensemble en laboratoire comme en congrès. Je remercie Frédéric Dumur pour m'avoir permis d'avoir pu explorer de nombreux pans de la chimie, d'avoir partagé ses connaissances, sa grande patience à mon égard, ses astuces et sa vision de la recherche.

Je remercie aussi Pierre pour ses conseils sur la thiochimie, ainsi que les bons moments de déconne avec lui. Je le remercie pour avoir su agréementer ces temps de thèse d'une jolie piscine géante (de 3 étages de profondeur ;) et je n'en ai même pas profiter !) Je remercie l'ensemble du CMO (Dominique, toujours aimable et agréable, Nejib délirant mais fin connaisseur du ferrocène et Guillaume toujours cool et sympathique). Je les remercie pour avoir toujours le bon réactif quand on en a besoin (presque magique !), même s'il est référencé en allemand et qu'il fallait parfois mieux faire une RMN de contrôle. Je les remercie pour les moments sympathiques que j'ai pu passer avec eux (souvent sous prétexte d'aller chercher de la glace). Je remercie M. Stéphane Gastaldi pour m'avoir donné le chlorure de méthanesulfonyle qui me manquait pour finaliser ce manuscrit, pour ses réponses concernant la chimie mais aussi pour nous avoir accueilli, moi seul lorsqu'il y a eu l'inondation, well done Pierre !!!!! puis moi et Corentin lorsque nous étions SLF (Sans Laboratoire Fixe).

Je remercie aussi les gars du CRAB (Maxence, Samuel, Jean Patrick, Tataye et Jeffrey) pour leurs compagnies pendant le travail mais aussi en dehors et leur grande disponibilité (bon plus précisément par "disponibilité" il faut comprendre disponibilité acquise après avoir utilisé la sonnette, qui ne fonctionne pas mais marche quand même paraît-il ! Il fallait donc frapper comme un dingue sur leur porte de service comme un bélier sur les portes des châteaux forts. Heureusement ils ont obtenu une magnifique sonnette toute droit sortie du 16<sup>e</sup> siècle).

Je remercie mes autres compagnons du CROPS, Kévin pour son aide, son sérieux, les bons moments ensemble et ses conseils, mais aussi pour les repas à la cantine les soirs où c'était gratuit, où lors des planches horaires 18 h-19h30 où la plupart des gens étaient partis. Je remercie Sébastien, même s'il n'a toujours pas fait mon ballon en imprimante 3D, Noémie, pour ses « bonjour » et ses recherches d'acide chlorhydrique, Sou pour ses « Bonjour ! c'est le week-end ! », maintenant je peux lui dire « c'est la fin de thèse ! ». Je remercie Hien, « Scifinder humain » capable de répondre à chacune de mes questions en matière de synthèse. Je remercie Nino, même s'il est ici depuis peu de temps pour son super caractère et la bonne atmosphère qu'il crée. Je remercie Avner, pour avoir pu m'écouter dans les pires moments de doutes, Vincent, car j'aurais aimé plus apprendre de sa rigueur, Aurélien, toujours sympathique (il est en thèse dans le nord maintenant, courage !!). Je remercie Hizia pour avoir partagé

## Remerciements

avec moi sa hotte un petit temps (je suis un bohème des paillasses), Kaouthar pour sa sympathie, Slim pour son humour, Anna pour sa gentillesse, Marine pour ses conseils, David pour sa sympathie, Jean Claude pour sa bonne humeur, Daniel pour sa camaraderie, Jason pour son sérieux en labo, Ségolène pour m'avoir bien accueilli au début de ma thèse, Chloé pour m'avoir aidé lorsque je lui ai demandé, Jessica pour sa sympathie et Magali pour son amabilité. Je remercie la gestionnaire de l'ICR, Julia Boussat pour sa patience et pour ne pas m'avoir tué, malgré les moments de stress et d'énerverment que je lui provoquais.

Je remercie Clément Reynaud, pour m'avoir initié au projet rectenna et aidé lors des premiers mois. Je remercie Esteban et Vikas pour leur aide, les moments ensemble et leurs disponibilités dans la complexe coordination entre les membres d'un projet.

Je remercie aussi les nombreux stagiaires présents (notamment ceux présent chez Kamel, mais il me faudrait 10 pages pour les présenter en détail) durant cette thèse pour leur sympathie et la bonne ambiance qu'ils ont su apporter, les autres collègues de thèse de l'ICR comme de d'autres laboratoires, les membres du MODOCC et chaque personne rencontrée durant cette thèse.

Je remercie aussi M.Thierry Buffeteau pour les analyses PM IRRAS, Mr Abel et Mme Zouhour pour les analyses AFM, qu'ils ont réalisés dans le cadre de cette thèse. Je finis en remerciant tous les gens que j'ai rencontré dans la vie m'offrant les mauvaises expériences ou les bonnes surprises de la vie.

Pour finir, je remercie aussi le coronavirus et le confinement, cela a facilité la rédaction de thèse.

## Abbréviations

EBL : Lithographie à faisceau d'électrons

THz : Téraherz ( $10^{15}$  Hz)

GHz : Gigahertz ( $10^9$  Hz)

Au : Or

Ag : Argent

MIM : Métal-isolant-métal

MIIM : Métal -isolant-isolant-métal

HOMO : Orbitale La plus haute occupée (highest occupied molecular orbital en anglais)

LUMO : Orbitale la plus basse vacante (lowest unoccupied molecular orbital)

SAM : Monocouche auto assemblée (self assembly monolayer en anglais)

CuAAC : Cyloaddition d'un azoture avec un alcyne catalysée au cuivre (Copper catalyzed azide alkyne cycloaddition en anglais)

XPS : Spectrométrie photoélectronique X

DMF : *N,N*-diméthylformamide

EtOH : Éthanol

MeOH : Méthanol

EGaIn : Eutectique gallium indium

nBuLi : *N*-butyllithium

tBuLi : *Tert*-butyllithium

TMEDA : Tétraméthylènediamine

Et<sub>2</sub>O : Éther diéthylique

CCM : Chromatographie sur couche mince

RMN : Résonance magnétique nucléaire

PMDTA : *N,N,N',N'',N''*-pentaméthyl-diéthylène-triamine

THF : Tétrahydrofurane

DCM : Dichlorométhane

T.a. : Température ambiante

TFAA : Anhydride trifluoroacétique

TfOH : Acide méthanesulfonique

équiv. : Équivalent

AIBN : Azobisisobutyronitrile

## Abbreviations

HRMS : Spectrométrie de masse haute résolution

APTS : Acide para-toluènesulfonique

Fc : Ferrocène

Fc<sup>+</sup> : Ferrocénium

AFM : Microscope à force atomique

STM : Microscope à effet tunnel

FTIR : Infrarouge à transformée de Fourier

PM-IRRAS : Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption à modulation de phase

## Sommaire

Remerciements .....	1
Abbréviations .....	4
Sommaire .....	6
Table des Figures et Schémas.....	8
Introduction .....	14
Contexte Scientifique et déroulement de la thèse.....	14
Organisation du manuscrit de thèse.....	14
Partie I : Etat de l'art bibliographique des Rectenna.....	16
I.A La rectenna solaire : outil novateur pour obtenir de l'énergie ?.....	16
I.B Les types d'antennes dans les rectennas solaires.....	19
I.C. La diode moléculaire intégrée dans le dispositif rectenna.....	22
I.D Stratégie employée dans le projet.....	27
Partie II Les outils chimiques appliqués à la chimie de surface.....	30
II.A Les Monocouches de molécules Auto-Assemblés.....	30
II.B Chimie click en surface.....	35
II.C Ferrocène.....	43
Partie III : Synthèse des synthons et des diodes moléculaires.....	48
III.A Synthèse des molécules « modèles » des diodes moléculaires : azoture sur ferrocène et alcyne sur ferrocène.....	48
III.B Etude de la déprotection des chaînes alcane : choix du meilleur agent déprotecteur .....	54
III.C Développement méthodologique d'une famille de diodes moléculaires par réactions de Friedel Craft successives .....	58
III.C.1 Synthèse des dérivés de 1-alkylazido-1'-alkylthioacétylferrocène.....	59
III.C.2 Introduction de groupement alcyne sur des ferrocènes monosubstitués .....	65
III.D Molécules modèles en ligation oxime et thiol-ène Click et extension aux biferrocène.....	69
III.E Conclusion .....	77
Partie IV : Caractérisations et mise à l'épreuve de la stratégie en deux étapes par chimie Click de la diode moléculaire sur surface.....	79
IV.A Propriétés électriques .....	79
IV.B Synthèse de molécules permettant de comprendre l'influence du triazole sur les propriétés électriques des SAMs .....	91
IV.C Propriétés électrochimiques.....	94
IV.C.1 Démonstration de la réussite de la chimie click en surface .....	97
IV.C.2 La chimie click pour optimiser la réalisation de SAM .....	101
IV.C.3 Influence du triazole sur l'énergie de la HOMO des SAM .....	114
IV.D Propriétés spectroscopiques et topographiques .....	115
IV.D.1 l'AFM et la STM pour confirmer l'homogénéité des SAM mixtes .....	115

## Sommaire

IV.D.2 l'XPS .....	119
IV.D.3 La PM IRRAS .....	120
IV.E Conclusion et perspectives.....	123
Conclusion générale .....	126
Partie expérimentale .....	130
Bibliographie .....	186

## Table des Figures et Schémas

Figure 1: Centrale solaire thermique en Chine. Les rayons du soleil sont renvoyés au niveau de la tour où se trouve le fluide caloporteur .....	16
Figure 2: L'évolution de l'efficacité des cellules solaires suivants différentes technologies depuis 1975 .....	17
Figure 3: La preuve de concept du fonctionnement de rectennas dans le domaine micro-ondes par Mr Brown dans les années 1960. ....	18
Figure 4: Schéma détaillant le concept d'une rectenna.....	19
Figure 5: Schéma détaillant la composition d'une solar rectenna.....	19
Figure 6: Les approches « top-down » et « bottom-up » pour l'obtention de nano-objets. ....	20
Figure 7: Structure des nano-antennes en spirales étudiées pour des application infra rouges .....	20
Figure 8: Antenne bow tie fabriquée par lithographie à faisceau d'électron. ....	21
Figure 9: Représentation schématique des nano-antennes Yagi Uda réalisées par lithographie à faisceau d'électrons (à gauche). A droite, le spectre d'absorption calculé de ces nano-antennes, la forte absorption entre 1 et 1.6 $\mu\text{m}$ montre que le dispositif pourrait être utilisé pour le domaine de l'infrarouge .....	21
Figure 10: Design de la solar rectenna proposée par Simon et al.....	22
Figure 11: Fonctionnement des diodes MIM selon un mécanisme de transport de charge par effet tunnel (pour un biais négatif la barrière de potentiel augmente et pour un biais positif la barrière s'amincie).....	23
Figure 12: Schéma de la rectenna solaire nœud de papillon diode MIM réalisée par Jawagal et al .....	23
Figure 13: Diode MIM titane CNT- Alumine-Argent réalisé par DeCola et al .....	24
Figure 14: Diode géométrique eu graphène .....	24
Figure 15: Les premières diodes moléculaires proposées par Aviram et Ratner .....	25
Figure 16: Molécule de ferrocenylundecanthiol.....	26
Figure 17: Situation "au repos" de la diode moléculaire entre deux électrodes à biais nul.....	26
Figure 18: Situation de la diode entre deux électrodes lorsque le bias est positif (situation de gauche), dans ce cas la diode est bloquante. Situation de la diode entre deux électrodes quand le bias est négatif (à droite) dans ce cas la diode est passante.....	26
Figure 19: Schéma de l'importance de la position du groupement ferrocenyl dans la molécule pour la rectification. a) il y a rectification. b) il n'y a pas rectification c) il y a rectification opposée (opposée de celle obtenu avec a) .....	27
Figure 20: Problématique de la réalisation de monocouches auto assemblée par des molécules dithiolés sans contrôle de l'orientation des molécules. ....	28
Figure 21: Stratégie de fabrication d'une diode de manière contrôlée sur l'or par déprotection sélective de fonctions soufrées .....	28
Figure 22: Stratégie employée dans cette thèse pour la réalisation contrôlée de la diode moléculaire. ....	29
Figure 23: Mécanisme de formation d'un film de Langmuir Blodgett. (a) schéma générale de la molécule. (b) procédés de formation du film monomoléculaire. (c) graphique pression-aire permettant de connaitre l'état de phase du film suivant la pression surfacique. (d) procédés de récupération du film .....	30
Figure 24: Mécanisme de formation des monocouches auto-assemblées. i les thiols sont physissorbés sur l'or. ii les premières molécules couchées sont chimisorbées. iii formation des standing up phase et nucléation de ces dernières et iv recouvrement total de la surface d'or .....	31
Figure 25: La surface d'or et le réseau par les soufres chimisorbés vu de dessus .....	32
Figure 26: Molécules soufrées chimisorbées sur l'or, les deux soufres sont distants de 0.5 nm et les chaînes forment un angle 30 ° par rapport à la normale au plan .....	32
Figure 27: Les différents facteurs de surface affectant la performance des SAM.....	33
Figure 28: Les différents domaines d'applications des SAMs.....	34



Figure 29: Images par microscopie confocale par laser de cellules témoins (à gauche) et de cellule avec les nanoparticules contenant la monocouche de fluoran (en vert) montrant que les nanoparticules peuvent pénétrer dans la cellule (à droite).....	37
Figure 30: Analyse infraouge en angle rasant d'une monocouche : d'azoture de undécane-thiol pure (en trait plein) et d'une SAM mixte d'azoture de undécane-thiol et de décane-thiol 50/50 (en pointillé).....	37
Figure 31: Spectre XPS de N1s d'une monocouche A avant CuAAC et B après CuAAC. ....	38
Figure 32: Courbe de voltammétrie cyclique après réaction au bout de 0 h, 1 h, 3 h de réaction.....	39
Figure 33: Analyse PIERS d'une monocouche d'alcanethiol terminé par une fonction alcyne a. avant CuAAC b,c,d après CuAAC fonctionnalisés par différents azotures.....	40
Figure 34: Analyse XPS de la monocouche d'alcanethiol, avec des fonctions alcynes terminales a) avant la CuAAC. b)c) et d) après réaction avec différents substituants .....	41
Figure 35: Étude par voltammétrie cyclique de la cinétique de la fonctionnalisation d'une surface d'or par ligation oxime.....	43
Figure 36: Molécule de ferrocène.....	44
Figure 37: Nomenclature des ferrocènes bifonctionnalisés.....	46
Figure 38: Les deux diodes moléculaires "modèles" à synthétiser.....	48
Figure 39: Échec de la synthèse de <b>Fc1</b> et obtention de la nouvelle diode <b>Fc3</b> . ....	52
Figure 40: Diode moléculaire <b>Fc2</b> .....	53
Figure 41: Spectre RMN montrant la position du CH <sub>2</sub> du thiol, du disulfure et du thioacétate.....	56
Figure 42: Structure des diodes moléculaires recherchés.....	58
Figure 43: Tableau donnant les différentes chaînes alkynyl-1-thioacétate synthétisables. ....	58
Figure 44: Tableau donnant les différents n-azidoalkyl-1-thioacétate synthétisables possibles. ....	58
Figure 45: Tableau donnant les différents 1-(alkynyl)-1'-(n-thioacétylalkyl)ferrocène synthétisables. ....	59
Figure 46: Tableau synthétiques des différentes molécules possibles pour obtenir des 1-(n-azidoalkyl)-1'-(n-acétylthioalkyl)ferrocène. ....	59
Figure 47: Réaction de substitution nucléophile d'halogénoalcanes permettant l'introduction des groupements azoture et thioacétate .....	61
Figure 48: Les deux isomères thioacétates et thiols pour les diodes moléculaires FcC <sub>4</sub> TriazoleC <sub>4</sub> SCOCH <sub>3</sub> et FcC <sub>4</sub> TriazoleC <sub>4</sub> SH obtenues.....	69
Figure 49: Déprotection en solution du groupement phtalimide par l'hydrate d'hydrazine.....	71
Figure 50: Caractéristique I(V) d'une diode.....	79
Figure 51: Concept de la gMBCJ pour l'analyse de la rectification des molécules. ....	80
Figure 52: Montage permettant la mesure de la caractéristique I(V) de monocouches de molécules auto assemblée à l'aide d'une électrode liquide composée d'EGaIn (réalisé par Clément Reynaud à l'IM2NP).....	81
Figure 53: Procédés de fabrication des substrats en or « templates stripped ».....	81
Figure 54: Réalisation de la <b>SAM 1</b> , monocouches de undécane-thioacétate.....	82
Figure 55: a) Courbe I(V) de la SAM 1. b) Histogramme du Ratio de Rectification de SAM 1. Fait par Clément Reynaud .....	82
Figure 56: Réalisation de la <b>SAM 2</b> , dépôt directe de la diode <b>Fc3</b> .....	83
Figure 57: Courbe I(V) de la <b>SAM 2</b> . Fait par Vikas Jangid. ....	83
Figure 58: Courbe I(V) de la <b>SAM 4</b> . Fait par Vikas Jangid .....	84
Figure 59: Courbe I(V) de la <b>SAM 6</b> . Fait Par Vikas Jangid .....	85
Figure 60: Réalisation de la <b>SAM 7</b> .....	86
Figure 61: Courbe I(V) de la <b>SAM 7</b> . Fait par Vikas Jangid. ....	86
Figure 62: Courbe I(V) de la <b>SAM 9</b> . Fait par Vikas Jangid .....	87
Figure 63: Courbe I(V) de la <b>SAM 11</b> . Fait par Vikas Jangid. ....	88
Figure 64: Courbe I(V) de la <b>SAM 13</b> . ....	89
Figure 65: Courbe I(V) de la <b>SAM 15</b> . ....	90
Figure 66: Réalisation de la <b>SAM 16</b> .....	92

Figure 67: A gauche courbe I(V) de la <b>SAM 16</b> . A droite histogramme du ratio de rectification de la <b>SAM 16</b> .....	92
Figure 68: Voltammogramme de la <b>SAM 16</b> .....	93
Figure 69: Réalisation de la <b>SAM 17</b> .....	93
Figure 70: Voltammogramme de la <b>SAM 17</b> .....	94
Figure 71: Influence de la position du ferrocène sur le potentiel d'oxydation. ....	95
Figure 72: La position du ferrocène vis à vis de son micro-environnement influence le potentiel d'oxydation. ....	95
Figure 73: Courbe de voltammétrie cyclique avec les principales grandeurs utiles dans la suite.....	96
Figure 74: Voltammogramme de la réaction de chimie click en milieu anhydre. En rouge, voltammogramme de la <b>SAM 3</b> , en bleu voltammogramme de la <b>SAM 4</b> , avec deux pics, l'un correspond au ferrocène en surface, l'autre représente le cuivre contaminant la surface. ....	98
Figure 75: Voltammogramme de la réaction de chimie click sur <sup>197</sup> Au, en milieu aqueux. En rouge <b>SAM 3</b> . En bleu <b>SAM 4</b> .....	99
Figure 76: Voltammogramme de la réaction de chimie click donnant la molécule <b>Fc2</b> en surface. En rouge <b>SAM 8</b> . En Bleu <b>SAM 9</b> .....	100
Figure 77: Réalisation de la <b>SAM 2</b> , dépôt direct de la diode <b>Fc3</b> . ....	102
Figure 78: Voltammogramme de <b>SAM 2</b> . Fait par Vikas Jangid.....	102
Figure 79: Voltammogramme de <b>SAM 4</b> . Fait par Vikas Jangid.....	103
Figure 80: Voltammogramme de la <b>SAM 6</b> . Fait par Vikas Jangid.....	104
Figure 81: Déconvolution du pic d'oxydation de la <b>SAM 8</b> . Fait par Vikas Jangid.....	105
Figure 82: Réalisation de la <b>SAM 7</b> par dépôt direct de la molécule <b>Fc2</b> .....	106
Figure 83: Voltammogramme de la <b>SAM 7</b> .....	106
Figure 84: Voltammogramme de la <b>SAM 9</b> .....	107
Figure 85: Voltammogramme de la <b>SAM 11</b> .....	108
Figure 86: Déconvolution du pic d'oxydation de la <b>SAM 7</b> . Fait par Vikas Jangid.....	109
Figure 87: Voltammogramme de la <b>SAM 13</b> .....	110
Figure 88: Voltammogramme de la <b>SAM 15</b> .....	111
Figure 89: Voltammogrammes de deux molécules de ferrocénylalkanethiols décrites dans la littérature, proches de celles étudiées.....	112
Figure 90: Dépôt directe de <b>97</b> , donnant la <b>SAM 20</b> .....	112
Figure 91: Voltammogramme de la <b>SAM 20</b> . Fait par Vikas Jangid.....	113
Figure 92: Voltammogramme de la <b>SAM 23</b> .....	114
Figure 93: Valeur du potentiel d'oxydation et énergie en eV du niveau pour différentes molécules..	115
Figure 94: Réalisation de la <b>SAM 3</b> .....	116
Figure 95: Image STM de la <b>SAM 3</b> (avec le tracé du profil 1). Fait par Lionel Patrone.....	117
Figure 96: Profil 1 en hauteur du profil 1 de l'image STM. ....	117
Figure 97: Réalisation de la <b>SAM 8</b> utilisée pour l'analyse AFM. ....	117
Figure 98: Image AFM de la <b>SAM 8</b> . Fait par Mme Zouhour.....	118
Figure 99: Images AFM de la <b>SAM 8</b> avec 10 profils en hauteur. ....	118
Figure 100: Spectre S 2p de la <b>SAM 9</b> . a) en incidence normale. b) en angle rasant. ....	120
Figure 101: Mise en évidence par PM IRRAS de la différence de comportement entre une SAM de l'acide 11-mercaptoundécanoïque et une SAM de 11-mercaptoundécanoate de méthyle, quand il y a présence ou non de liaisons hydrogènes.....	121
Figure 102: Réalisation de la <b>SAM 8</b> .....	121
Figure 103: Spectre ATR de la <b>SAM 8</b> .....	122
Figure 104: Spectre PM-IRRAS de la <b>SAM 8</b> .....	122
Figure 105: Schéma de l'importance de l'angle alpha sur la rectification. Lorsque $\alpha_1 < \alpha_2$ , la molécule aura un comportement de diode, sinon elle se comporte comme une résistance.....	123
Figure 106: Influence de la taille des chaines et du ratio dans le mélange sur le ratio de rectification. ....	128

Schéma 1: Les trois types de réaction de cycloaddition [3+2].	35
Schéma 2: Mécanisme de la CuAAC impliquant deux espèces cuivre	36
Schéma 3: La réaction de chimie click appliquée sur des nanoparticules d'or avec un dérivé de fluoran	36
Schéma 4: Optimisation de la réaction de chimie click sur surface avec les méthodes A et B en condition anhydre et la méthode C réalisée en solution aqueuse	41
Schéma 5: Réaction de ligation oxime.	42
Schéma 6: Fonctionnalisation d'une surface d'or par ligation oxime.	42
Schéma 7: Mécanisme de la thiol-ène click.	43
Schéma 8: Diverses utilisation de la réaction de Friedel Craft pour la synthèse de dérivés de Ferrocène.	44
Schéma 9: Utilisation (non-exhaustive) de la lithiation dans la fonctionnalisation du ferrocène.	45
Schéma 10: Stabilité du $\alpha$ -ferrocenylcarbénium lors de réaction de substitution nucléophile.	45
Schéma 11: Lithiation sélective en position 2 du ferrocène.	46
Schéma 12: Lithiation sélective en position 1' du ferrocène.	46
Schéma 13: Purification oxydante des halogénoferrocènes.	47
Schéma 14: Rétrosynthèse de Fc1.	48
Schéma 15: Les diverses voies de synthèse possible pouvant donner le 1-azido-1'-formyl ferrocène <b>5</b> , à partir du ferrocène <b>8</b> .	49
Schéma 16: La voie de synthèse envisagée du 1-azido-1'-acétylthiométhylferrocène <b>3</b> .	49
Schéma 17: Les différentes tentatives pour introduire un groupement azoture sur un ferrocène par échange halogène-azoture.	50
Schéma 18: Voie de synthèse examinée pour la préparation du composé <b>18</b> .	50
Schéma 19: Synthèse du 1,1'-bis(hydroxyméthyl)ferrocène <b>20</b> à partir du ferrocène <b>8</b> .	51
Schéma 20: Synthèse du 1-acétylthiométhylferrocène-1'-azidométhylferrocène <b>22</b> à partir du ferrocènediméthanol <b>20</b> .	51
Schéma 21: Synthèse de la chaîne alcane à terminaison alcyne à partir du undécyn-11-ol <b>10</b> .	51
Schéma 22: Réaction de chimie Click en milieu anhydre, catalysée par du cuivre (I) entre les deux synthons <b>22</b> et <b>2</b> .	52
Schéma 23: Réaction de chimie Click entre les deux synthons <b>2</b> et <b>22</b> en milieu aqueux et en catalyse cuivre (II) réduit in situ.	52
Schéma 24: Démarche rétrosynthétique appliquée à la molécule <b>Fc2</b> .	53
Schéma 25: Synthèse du 11-azidoundécane-thioacétate <b>24</b> .	53
Schéma 26: Synthèse du 1-éthynyl-1'-acétylthiométhylferrocène <b>23</b> à partir du ferrocèncarboxyaldéhyde <b>32</b> .	54
Schéma 27: Réaction de chimie click en milieu anhydre et aqueux donnant la molécule <b>Fc2</b> .	54
Schéma 28: Réaction de déprotection des deux chaînes alcanes <b>2</b> et <b>24</b> .	55
Schéma 29: Conditions réactionnelles utilisés pour la déprotection du 11-undécynthioacetate <b>2</b> .	55
Schéma 30: Formation de disulfures en tant qu'impureté avec le thiol lors de la déprotection.	55
Schéma 31: Résultats de l'étude RMN visant à déterminer les proportions de thiol <b>35</b> et de disulfure <b>37</b> lors de la déprotection du composé <b>2</b> .	56
Schéma 32: Intérêt du thiométhanoate de sodium pour la déprotection du thioacétate <b>2</b> .	56
Schéma 33: Les conditions expérimentales de la déprotection du 11-azidoundecan-1-thioacetate <b>24</b> .	57
Schéma 34: Rétrosynthèse des deux isomères possibles, donnant deux séries de synthons à préparer.	58
Schéma 35: Rétrosynthèse des composés 1-alkylazido-1'-alkylthioacétylferrocène.	59
Schéma 36: L'alkylation de Friedel Craft dans le cas du ferrocène.	60
Schéma 37: Réduction de la fonction cétone par la réaction de Clemensen.	60
Schéma 38: Réaction d'alkylation one-pot d'alkylferrocène, par réduction avec NaBH <sub>4</sub> .	60
Schéma 39: Réaction de réduction de la fonction cétone par le complexe borane-tert-butylamine.	61

Schéma 40: Etapes synthétiques pour l'obtention du 1-(n-azidoalkyl)-1'-(n-thioacetylalkyl)ferrocène.	62
Schéma 41: Les différents 1-(n-chloroalkyl)-1'-(n-bromoalkyl)ferrocènes <b>55-59</b> obtenus par réactions de Friedel-Craft successives.	62
Schéma 42: Synthèse des 1-(n-azidoalkyl)-1'-(n-thioacetylalkyl)ferrocène <b>65-68</b> à partir des 1-(n-chloroalkyl)-1'-(n-bromoalkyl)ferrocène <b>55-59</b> avec leur rendements associés.	62
Schéma 43: Synthèse du composé <b>69</b> par l'échange chlore-xanthate.	63
Schéma 44: Déprotection du thioacétate en thiol sur le 1-(4-acétylthiobutyl)-1'-(4-azidobutyl)ferrocène <b>67</b> .	63
Schéma 45: Synthèse des alcynthioacétates à partir des alcynol.	63
Schéma 46: Déprotection des thioacétates.	64
Schéma 47: Réaction de chimie Click entre le 1-(4-acétylthio)-1'-(4-azidobutyl)ferrocène <b>67</b> et le hex-5-yn-1-thioacétate <b>83</b> ou le but-3-yn-1-thioacetate <b>81</b> .	64
Schéma 48: Obtention du 4-azidobutylferrocène <b>95</b> à partir du ferrocène <b>8</b> .	65
Schéma 49: Réaction de chimie click entre le 4-azidobutylferrocène <b>95</b> et le hex-5-yn-1-thioacétate <b>83</b> .	65
Schéma 50: Réaction de déprotection du thioacétate <b>96</b> en thiol <b>97</b> .	65
Schéma 51: Réaction de Friedel-Craft avec les acides alcynoïques.	65
Schéma 52: Les deux stratégies envisagées pour la synthèse des 1-(n-alcynoyl)-1'-(n-alcanoyl)ferrocène.	66
Schéma 53: Réaction de Friedel Craft avec l'acide pentynoïque.	66
Schéma 54: Réaction de Friedel-Craft entre le 1-(4-chloro-1-oxobutyl)ferrocène <b>47</b> et l'acide hex-5-ynoïque <b>102</b> .	67
Schéma 55: Réaction de Friedel-Craft entre le 1-(4-bromo-1-oxobutyl)ferrocène <b>98</b> et l'acide hex-5-ynoïque <b>102</b> .	67
Schéma 56: Réaction de Friedel-Craft entre le 1-(4-bromo-1-oxobutyl)ferrocène <b>98</b> et l'acide 3-(triméthylsilyl)-2-propynoïque <b>103</b> .	67
Schéma 57: Rétrosynthèse de FcC4ZrtC4SCOCH3 <b>105</b> .	67
Schéma 58: Les différents produits <b>106, 108</b> et <b>109</b> obtenus suivant le nombre d'équivalents utilisés de complexe tert-butylamine-borane et de trichlorure d'aluminium utilisé dans la réaction.	68
Schéma 59: Voie de synthèse initiale de l'éthane thioacétate de 4-azidobutyle.	68
Schéma 60: Voie de synthèse alternative du 4-azidobutan-1-thioacétate <b>113</b> .	68
Schéma 61: Réaction de chimie Click en condition aqueuse formant FcC4ZrtC4SCOCH3 <b>105</b> .	69
Schéma 62: Réaction de déprotection du thioacétate <b>105</b> en thiol <b>116</b> .	69
Schéma 63: Démarche rétrosynthétique pour l'obtention d'une diode moléculaire <b>117</b> par ligation oxime.	70
Schéma 64: Ancienne voie de synthèse du 11-(Aminoxy)undécane-1-thioacetate <b>124</b> .	70
Schéma 65: Synthèse alternative du -11-(1,3-Dioxoisindolin-2-yloxy)undecyl Ethanethioate <b>121</b> .	71
Schéma 66: Déprotection sélective de la fonction thioacétate de <b>121</b> par le thiométhanoate de sodium.	71
Schéma 67: Synthèse du 1-(acétylthiométhyl)-1'-(formyl)ferrocène <b>118</b> à partir du ferrocène <b>8</b> .	72
Schéma 68: Synthèse de l'aminoxydodécane <b>135</b> .	72
Schéma 69: Réaction de l'oxime ligation entre le ferrocène carboxaldéhyde <b>32</b> et l'aminoxydodécane <b>135</b> , donnant <b>136</b> .	73
Schéma 70: Les deux isomères possibles de diode moléculaire obtenables par thiol-ène click.	73
Schéma 71: Synthèse du ferrocènediméthanethiol <b>144</b> .	73
Schéma 72: Synthèse du 11-acétylthioundecène <b>139</b> .	74
Schéma 73: Echec de la réaction thiol-ène Click dans la première configuration.	74
Schéma 74: Synthèse du ferrocèneméthanethiol <b>149</b> .	74
Schéma 75: Réaction de thiol-ène Click entre le ferrocèneméthanethiol <b>149</b> et le dodecène <b>150</b> .	74
Schéma 76: Réaction de thiol-ène Click entre le vinylferrocène <b>152</b> et le dodécane-thiol <b>153</b> .	75
Schéma 77: Rétrosynthèse pour l'obtention de 1-vinyl-1'-thioacétylferrocène <b>159</b> .	75

Schéma 78: Synthèse habituelle des biferrocènes <b>158</b> par couplage de Ullmann.....	75
Schéma 79: Tentative de synthèse du composé <b>160</b> .....	76
Schéma 80: Réalisation de la <b>SAM 4</b> .....	84
Schéma 81: Réalisation de la <b>SAM 6</b> .....	85
Schéma 82: Réalisation de la <b>SAM 9</b> .....	87
Schéma 83: Réalisation de la <b>SAM 11</b> .....	88
Schéma 84: Réalisation de la <b>SAM 13</b> .....	89
Schéma 85: Réalisation de la <b>SAM 15</b> .....	90
Schéma 86: Réaction de chimie click donnant <b>162</b> .....	91
Schéma 87 Réaction de chimie Click entre l'azidobutane <b>164</b> et le undéc-10-yn-1-thioacétate 2 donnant <b>165</b> .....	91
Schéma 88: Réaction de chimie click entre l'azido butane <b>164</b> et le 5-hexyn-1-thioacetate <b>84</b> , donnant <b>166</b> .....	91
Schéma 89: Déprotection du thioacétate <b>165</b> .....	91
Schéma 90: Déprotection du thioacétate <b>166</b> .....	92
Schéma 91: Tentative de réaction de chimie click sur le 11-undécynthiol <b>35</b> .....	97
Schéma 92: Réaction de chimie click en milieu anhydre donnant les <b>SAM 3</b> et <b>SAM 4</b> .....	98
Schéma 93: Réaction de chimie click en surface, en milieu aqueux.....	99
Schéma 94: Réaction de chimie click pour donner <b>Fc2</b> , en milieu aqueux.....	100
Schéma 95: Les configurations d'assemblage de diodes moléculaires réalisées.....	101
Schéma 96: Réaction de chimie click en surface, en milieu aqueux.....	103
Schéma 97: Réalisation de la molécule <b>Fc3</b> en configuration inversée.....	104
Schéma 98: Réalisation de la <b>SAM 9</b> par réaction de chimie click en surface.....	107
Schéma 99: Réalisation de la configuration "inversée" de la diode <b>Fc2</b> .....	108
Schéma 100: Réalisation de la <b>SAM 13</b> .....	110
Schéma 101: Réalisation de la <b>SAM 15</b> .....	111
Schéma 102: Réalisation de la <b>SAM 23</b> .....	113
Schéma 103: Réalisation de la <b>SAM 9</b> .....	119
Schéma 104: Intérêt de la stratégie de chimie click pour le développement de nouvelles diodes moléculaires.....	127
Schéma 105: Réalisation de SAM par un processus en trois étapes.....	128



## Introduction

### Contexte Scientifique et déroulement de la thèse

Cette thèse cofinancée par la DGA et l'Université d'Aix Marseille porte sur la synthèse de molécules se comportant comme des diodes moléculaires pour le projet « rectenna solar cells » impliquant Dr. David Duché comme co-directeur de thèse et Dr. Frédéric Dumur comme directeur de thèse. Ce projet fait suite aux travaux réalisés par Dr. Palanchoke Ujwol, postdoctorant à l'Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence (IM2NP) dans l'équipe LUMEN-PV sur ce sujet, travaux qui ont ensuite été prolongés durant la thèse de Dr. Reynaud Clément, doctorant à l'IM2NP. Leurs travaux ont démontré la possibilité de générer de l'électricité à partir de la lumière via leurs cellules solaires de dernière génération dites rectenna. Cette technologie est basée sur la capacité de la lumière à interagir comme une onde électromagnétique oscillante avec une antenne métallique nanostructurée. Néanmoins, pour que ces dispositifs fonctionnent convenablement et que le courant produit par le dispositif soit du courant continu, il faut y inclure un élément qui agit comme diode en charge de redresser le courant. C'est dans ce contexte que s'est inscrit mon sujet de thèse. Durant ces trois années, des diodes moléculaires comportant le motif ferrocène comme groupement électroactif ont été développés pour cette application.

Mon travail de synthèse a été réalisé au sein de l'Institut de Chimie Radicalaire (ICR, UMR CNRS 7273) sous la supervision de Frédéric Dumur, et leurs caractérisations photophysiques à l'IM2NP (UMR CNRS 7334). Ces diodes moléculaires ont pu être caractérisées d'abord par Clément Reynaud, alors doctorant au début de ma thèse puis par ses successeurs, à savoir Esteban Sanchez Adaime, doctorant à l'IM2NP et Vikas Jangid, doctorant au laboratoire Matériaux Divisés, Interfaces, Réactivité Electrochimie (MADIREL, UMR CNRS 7246).

Si l'objectif de ma thèse était à l'origine de synthétiser une vaste gamme de diodes moléculaires et de les caractériser grâce aux différents outils disponibles au sein de l'IM2NP et du MADIREL, rapidement, les résultats inattendus obtenus lors des caractérisations physiques et électrochimiques nous ont conduit à devoir synthétiser de nombreux composés supplémentaires pour pouvoir effectuer des tests de contrôle. Aussi, ces nombreuses découvertes faites au fur à mesure du déroulement du projet nous ont éloigné de l'objectif initial consistant en l'élaboration d'une cellule solaire de type rectenna. Bien que sources de futures études, tant pour la compréhension scientifique que pour la réalisation pratique du dispositif, aucune cellule de type rectenna n'a pu être préparée durant ma thèse.

Durant ces travaux de thèse, l'ensemble des ressources mises à disposition au sein de l'ICR pour la synthèse des différents composés ont été mis à profit pour le bon déroulement du projet et de nombreuses collaborations ont dû être mis en place pour caractériser les différentes diodes moléculaires obtenues, à savoir :

- L'IM2NP pour la caractérisation électrique, topographique ainsi que chimique des monocouches de diodes moléculaires.
- Le MADIREL pour la caractérisation électrochimique des monocouches de diodes moléculaires.
- Le National University of Singapore (NUS) avec l'équipe du Pr. Christian Nijhuis, où Vikas Jangid s'est rendu durant 3 mois pour approfondir la caractérisation des diodes moléculaires.
- L'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux (ISM, UMR CNRS 5255) pour la caractérisation spectroscopique des monocouches de diodes moléculaires.

### Organisation du manuscrit de thèse

Ce manuscrit de thèse commencera par une description la plus exhaustive possible de l'état de l'art de l'ensemble des thèmes abordés durant cette thèse, à savoir les cellules solaires de type « rectenna », les

## Introduction

diodes moléculaires, les différents types de designs envisagés pour obtenir des couches auto-assemblées de nos diodes moléculaires les plus régulières possibles sur substrat d'or, de même que la stratégie envisagée pour la réalisation de ces couches autoassemblées de molécule sur surface. Pour finir cette première partie, un rappel bibliographique sur la chimie click et sur la chimie du ferrocène sera présenté, avant de détailler les travaux réalisés durant cette thèse.

Aussi, dans une seconde partie, la synthèse des différents synthons nécessaires à la préparation des diodes moléculaires sera présentée de même que la synthèse des diodes moléculaires elles-mêmes par réaction de chimie click. Dans un premier temps, la synthèse des diodes moléculaires dites « modèles » sera présentée, ces composés étant à l'origine du projet. Aux vues des caractérisations électrochimiques réalisées au MADIREL, rapidement, la position du groupement triazole de même que la longueur des chaînes alkyles utilisées pour l'élaboration de nos diodes moléculaires se sont révélées être des paramètres primordiaux dans la capacité de rectification de nos diodes moléculaires. Aussi, afin de pouvoir effectuer facilement des modifications structurales sur nos diodes moléculaires, une méthodologie de synthèse a été élaborée et ce travail sera présenté dans un second temps. Enfin, parallèlement à la chimie click traditionnelle faisant appel au couplage d'un dérivé alcyne avec un dérivé azoture, d'autres réactions de chimie click ont également été explorées.

Dans une troisième partie, les résultats expérimentaux obtenus avec ces différentes diodes moléculaires une fois imbriquées dans le système final seront présentés.

Pour finir, une conclusion finale permettra de mettre en évidence les réussites du projet et d'évoquer les futures perspectives.

## Partie I : Etat de l'art bibliographique des Rectenna

### I.A La rectenna solaire : outil novateur pour obtenir de l'énergie ?

Le soleil a servi d'outil pour l'homme depuis le début de l'humanité, par exemple en laissant sécher au soleil différentes plantes, graines (comme pour la préparation du café, du chocolat) pour les traiter par la suite.<sup>[1],[2]</sup> En matière de conversion photovoltaïque, cette technologie consistant à produire de l'électricité à partir de photons est en perpétuelle évolution. Dans la perspective du développement durable, toute une gamme de dispositifs variant par leurs architectures a été proposée, permettant d'obtenir de l'énergie (souvent électrique) à partir de la lumière du soleil. Les panneaux solaires sont les plus connus, mais ce terme générique rassemble une grande diversité de dispositifs, variant par leurs modes de fonctionnement ainsi que par les matériaux utilisés. Il faut distinguer d'un côté les panneaux solaires thermiques où l'énergie solaire sert à produire de l'eau chaude sanitaire pour les particuliers ou à surchauffer un fluide afin d'actionner une turbine pour produire de l'électricité comme c'est le cas pour les centrales solaires thermiques (voir Figure 1).<sup>[3]</sup>



Figure 1: Centrale solaire thermique en Chine. Les rayons du soleil sont renvoyés au niveau de la tour où se trouve le fluide caloporteur.<sup>[3]</sup>

Dans le cas des panneaux solaires photovoltaïques, c'est l'effet photoélectrique qui permet la production d'électricité.<sup>[4]</sup> Certains matériaux vont libérer un électron en absorbant un photon, le photon étant la particule élémentaire constituant la lumière. Les électrons ainsi libérés peuvent se déplacer d'une jonction n riche en électrons vers une jonction p pauvre en électrons, ce qui va créer un courant dit photoélectrique. Dans le domaine du photovoltaïque, il faut là encore distinguer tout un ensemble de technologies de complexité plus ou moins élevée et présentant des rendements de photo-conversion plus ou moins importants (comme présenté dans la Figure 2 issue de la NREL (National Renewable Energy Laboratory) qui est l'agence américaine de recherche sur l'énergie renouvelable). Ce graphique rassemble les différentes technologies actuelles développées dans le monde de même que les rendements de conversion photovoltaïque obtenus avec ces différentes technologies (le taux de conversion photovoltaïque correspondant au rapport entre la puissance électrique produite et la puissance lumineuse incidente). Ainsi, il y a entre autres :



## Partie I : Etat de l'art bibliographique des Rectenna

- Les cellules solaires multi-jonctions, où l'assemblage de différents matériaux semi-conducteurs généralement sous la forme d'empilements permet d'élargir la gamme spectrale d'absorption des dispositifs, chaque couche absorbant une gamme spectrale spécifique.<sup>[5]</sup> L'objectif est de développer des dispositifs photovoltaïques capables d'absorber l'ensemble du spectre solaire. Cette technologie est néanmoins coûteuse et est plus généralement destinée aux applications spatiales.
- Les cellules composées de silicium mono ou polycristallin dopé, où le dopage au bore (donnant naissance à la jonction p) et le dopage au phosphore (donnant la jonction n) permettent à l'effet photoélectrique de s'appliquer (sous illumination, les électrons et les trous photogénérés vont se mouvoir et ainsi créer un courant électrique).<sup>[6]</sup>
- La technologie en films minces, où l'élément réalisant la photoproduction d'électricité est un film fin de semiconducteur de quelques centaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres d'épaisseurs (contre une centaine de micromètres pour les technologies à base de silicium).<sup>[7]</sup> Les semiconducteurs utilisés sont le tellure de cadmium ou le diséléniure de cuivre d'indium gallium ou CIGS).
- Il existe les cellules solaires sensibilisées à l'encre organique, où une molécule organique adsorbée en surface d'un oxyde va capter le photon de la lumière et par réaction d'oxydo-réduction créer un courant électrique.<sup>[8]</sup>
- Les cellules solaires à base de polymères hautement conjugués. Un ou plusieurs polymères ou bien des petites molécules organiques sont associés, pour former la cellule solaire soit comme jonction entre le bloc donneur d'électrons et le bloc accepteur d'électrons. Les polymères push-pull servent alors à contrôler le gap du matériau.<sup>[9]</sup> Cette technologie est à la base de certaines cellules solaires flexibles et portatives.
- La technologie pérovskite, où une fine couche d'un matériau à structure pérovskite (de type  $ABO_3$  comme  $CaTiO_3$ ) permet la photo-interaction.<sup>[10],[11]</sup>
- On a aussi des matériaux de taille nanométrique, comme les quantum dots, ou des nanoparticules métalliques où des effets de plasmonique de surface créent le mouvement d'électrons.<sup>[12],[13]</sup>

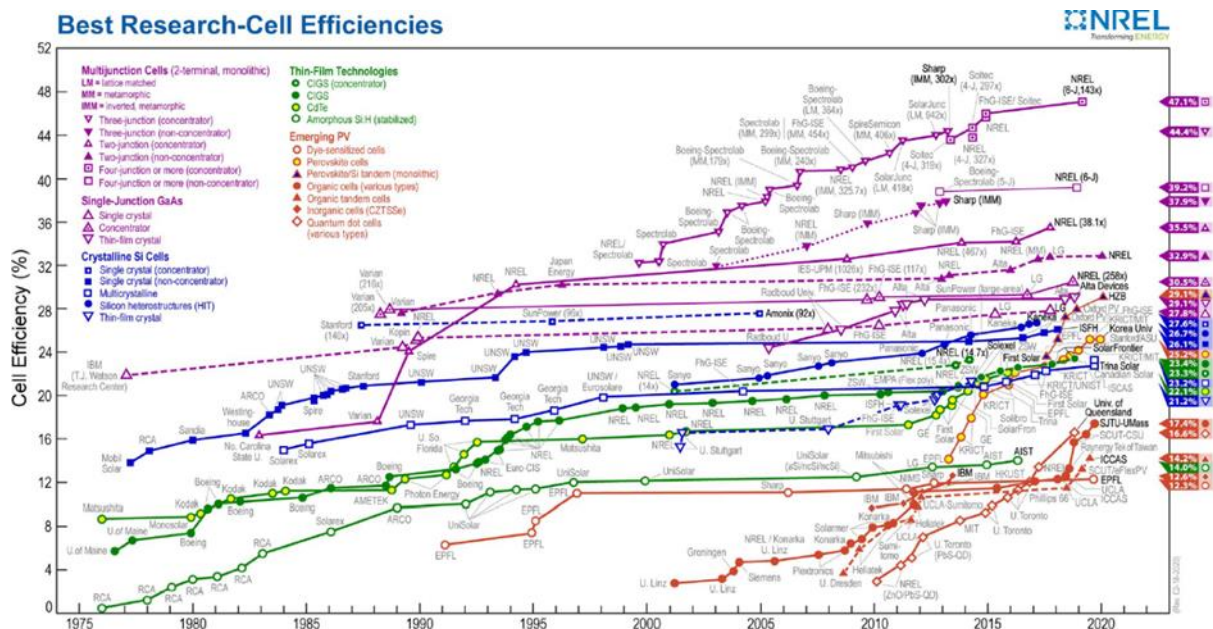


Figure 2: L'évolution de l'efficacité des cellules solaires suivant différentes technologies depuis 1975.<sup>[14]</sup>

Comme on peut le remarquer, à l'heure actuelle, le rendement maximum obtenu expérimentalement est de moins de 50%.<sup>[14]</sup> Cette valeur est à comparer aux rendements théoriques maximaux. Ce rendement est autour de 33% pour une cellule mono jonction sans concentration de lumière. Il s'agit de la limite de Shockley-Queisser.<sup>[15]</sup> Lorsque la lumière est concentrée vers la cellule mono-jonction, le rendement

## Partie I : Etat de l'art bibliographique des Rectenna

augmente pour atteindre 44%. Les rendements maximaux sont obtenus dans le cas de cellules solaires multi jonctions (donc pouvant absorber une plus grande partie du spectre solaire). Le rendement maximal obtenu est de l'ordre de 47%. Si l'on veut améliorer encore l'efficacité des cellules solaires, l'une des voies pourrait être de changer de mécanisme d'action, c'est-à-dire de ne pas utiliser l'effet photoélectrique, mais d'en exploiter un autre.

La dualité onde/corpuscule a été mise en évidence au début du 20<sup>ème</sup> siècle avec des expériences comme celle de Thomas Young, Max Planck et Einstein, montrant que la lumière agit comme une particule tout en ayant un comportement global d'onde.<sup>[16]</sup> Il est donc admis que si la lumière peut agir comme une particule (comme c'est le cas pour l'effet photoélectrique) la lumière présente également un aspect ondulatoire, et comme une onde, il serait possible d'interagir avec elle de la même manière qu'avec d'autres ondes électromagnétiques telles que les ondes radio notamment qui peuvent être modulées en amplitude, en phase et en fréquence, permettent de transmettre des informations etc.... Dans les années 1960, un tel outil d'interaction onde électromagnétique/matière a été présenté par M. Brown, il se nomme rectenna (pour RECTifying antENNA).<sup>[17]</sup> Initialement développé pour l'armée, la preuve de concept a été mise en œuvre par M. Brown, ce qui lui a permis de maintenir un « hélicoptère » contenant un dispositif rectenna fonctionnant dans la gamme des micro-ondes en état de vol stationnaire. Ainsi, en envoyant des micro-ondes sur le dispositif, l'hélicoptère (voir Figure 3) a pu rester en vol stationnaire à 18 mètres de haut et ce pendant 10 h.<sup>[18]</sup>

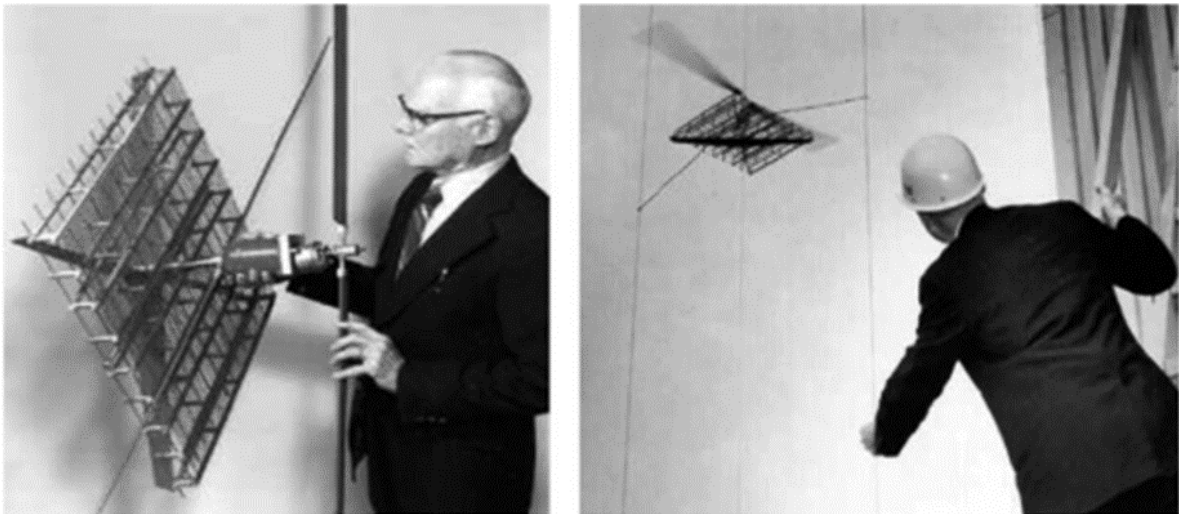


Figure 3: La preuve de concept du fonctionnement de rectennas dans le domaine micro-ondes par Mr Brown dans les années 1960.

Dix ans plus tard, le professeur Bailey de l'Université de Floride propose une transposition des rectennas, lorsque l'antenne en question peut interagir avec l'onde lumineuse aux fréquences optiques. Il nomme cet objet une « solar rectenna » (plus tard nommé aussi rectenna solar cell) qui peut être traduit en français par rectenna solaire.<sup>[19]</sup> Lors de la publication, le rendement de cet objet était supposé être d'environ 50%, cette valeur ayant été donnée de manière très grossière en la comparant avec le rendement pour le dispositif rectenna de Brown (donc pour des micro-ondes électromagnétiques). Le dispositif rectenna est une association entre une antenne et un élément rectifiant (aussi appelé diode) (Figure 4), permettant donc la transformation d'une onde électromagnétique en électricité. La taille de l'antenne est proportionnée à la longueur d'onde de l'onde captée, dans le cas de Brown, les antennes consistaient en des cônes métalliques de taille centimétriques (puisque Brown envoyait des micro-ondes de longueur d'ondes centimétriques). Dans le cas des rectennas solaires, il faudrait des antennes de taille nanométrique (voir Figure 5), chose encore complexe à réaliser en grande quantité pour l'époque, ainsi que d'une diode pouvant rectifier des ondes de haute fréquence (de l'ordre de la centaine de THz

puisqu'en prenant l'équation  $f = \frac{c}{\lambda}$  avec  $c$  la vitesse de la lumière ( $\approx 300000000$  m.s<sup>-1</sup>) et en prenant une valeur de  $\lambda$  représentative du domaine visible, l'on obtient une valeur proche de la centaine de térahertz), là encore le Pr. Bailey admet qu'il n'existe aucune technologie à l'époque permettant de remplir ce rôle convenablement.

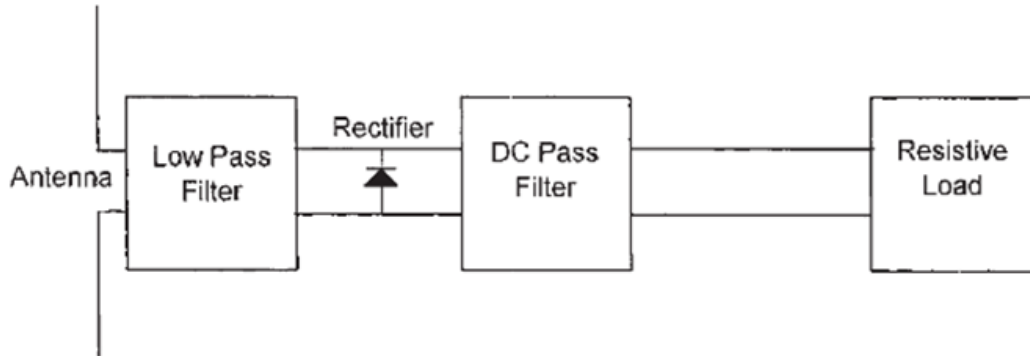


Figure 4: Schéma détaillant le concept d'une rectenna.<sup>[18]</sup>

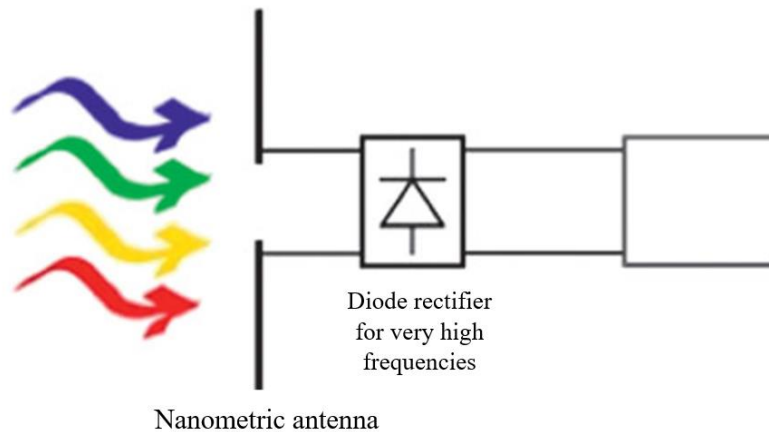


Figure 5: Schéma détaillant la composition d'une solar rectenna<sup>[18]</sup>

Néanmoins, en dehors de ces limites techniques, les rectenna solaires (rectenna solar cells en anglais) pourraient présenter des rendements théoriques plus élevés que les cellules solaires photovoltaïques (50% pour une onde lumineuse polychromatique, représentatives du soleil, mais jusqu'à 100% quand il s'agit d'une onde monochromatique).<sup>[20]</sup> Suivant le design de l'antenne, on peut utiliser des matériaux moins onéreux et contraignants (en terme de manipulation ou de toxicité). De plus, en modifiant la taille de l'antenne, on peut modifier la zone de travail du dispositif (en augmentant la taille de l'antenne, on récupérerait les ondes infrarouges, alors qu'en la diminuant on récupérerait les rayonnements ultraviolets).

De nombreux designs de rectenna solaires sont apparus depuis les années 70, et si la plupart ont des fréquences de fonctionnement dans le domaine des infrarouges, quelques designs ont pu montrer des fonctionnements intéressants pour de futures industrialisations.<sup>[21],[22],[23],[24]</sup> Dans la partie suivante, seront discutés les différents designs d'antennes qui ont pu exister jusqu'alors, nous présenterons le modèle d'antenne réalisé par l'IM2NP, sur lequel s'appuie cette thèse.

## I.B Les types d'antennes dans les rectennas solaires

Les antennes utilisées dans le cas des rectennas sont des nano-antennes métalliques. Lorsque la lumière interagit avec le nanoobjet métallique, la lumière pénètre le métal et peut exciter les

électrons de conduction des atomes jusqu'à les faire osciller. On obtient alors un couplage entre l'onde électromagnétique incidente et les électrons de conduction du métal sous la forme d'une onde plasmon. Cette onde plasmon peut être localisée en surface du matériau, en volume (quand il est confiné dans le nanoobjet métallique) ou bloqué dans une cavité.<sup>[25]</sup> Le couplage d'ondes plasmons peut également permettre des exaltations très localisées des champs électromagnétiques.<sup>[26]</sup> L'oscillation des électrons provoquée par le couplage d'une onde plasmon est localisée à proximité des atomes métalliques du matériau. Pour générer un courant électrique utilisable dans un circuit à partir de ce mouvement d'électrons, il est nécessaire d'associer les antennes avec des diodes hautes fréquences pour rectifier le courant alternatif photogénéré en un courant direct. Deux types d'antennes existent : celles qu'on fabrique par une approche top-down (voir Figure 6). C'est-à-dire qu'à partir d'un objet micrométrique, on va réaliser une fragmentation jusqu'à obtenir de plus petits objets de la taille désirée. Un autre moyen de fabriquer les antennes peut être par approche bottom-up (voir Figure 6). Dans cette stratégie, c'est par agrégation d'objets extrêmement petits (voire des atomes) que l'on va former des objets plus gros.

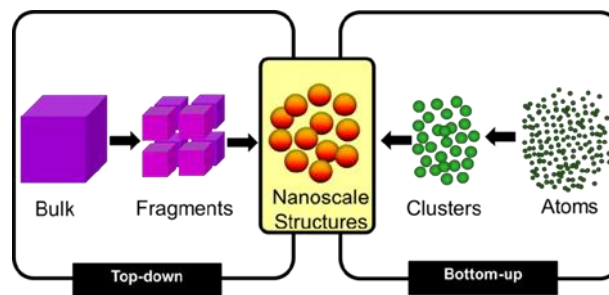


Figure 6: Les approches « top-down » et « bottom-up » pour l'obtention de nano-objets.

Par approche top-down, la lithographie à faisceau d'électron (ou EBL, un faisceau d'électrons est utilisé pour « dessiner » des motifs sur un échantillon) permet de réaliser de nombreuses formes de nano-objets métalliques, afin d'exalter certaines caractéristiques du champ électrique résultant. Les nano-antennes dipolaires (correspondant à deux cylindres l'un face à l'autre) ont été étudiées essentiellement de manière théorique. Cependant, le problème avec ces antennes est leur faible flexibilité pour augmenter l'intensité du champ électrique.

Les nano-antennes en forme de spirales ont aussi été étudiées théoriquement. Elles montrent une concentration du champ électrique intéressante. Il est possible d'augmenter les performances et les gammes spectrales de travail de ces antennes en augmentant le nombre de bras de la spirale. Des réalisations concrètes de ces antennes ont montré des applications dans le domaine infrarouge (voir Figure 7).<sup>[27]</sup>

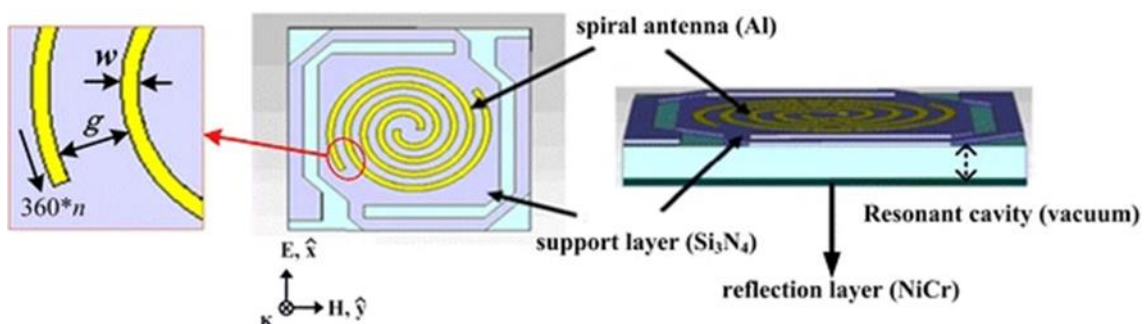


Figure 7: Structure des nano-antennes en spirales étudiées pour des application infra rouges.<sup>[27]</sup>

Des antennes bow tie (en forme de noeud papillon) ont été étudiées théoriquement et réalisées expérimentalement. Ainsi, leur forme permet une amplification importante du champ électrique au niveau des extrémités des pointes. La lithographie à faisceau d'électrons a permis d'obtenir à grande



échelle des matrices contenant les antennes bow-tie (voir Figure 8).<sup>[28]</sup> Une telle réussite reste néanmoins coûteuse à réaliser.

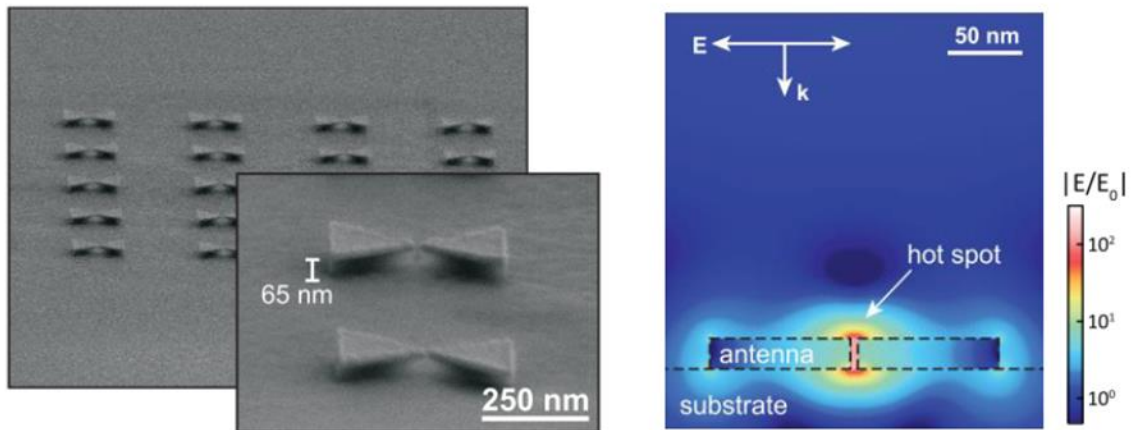


Figure 8: Antenne bow tie fabriquée par lithographie à faisceau d'électron.

Des nano-antennes de Yagi Uda ont aussi pu être réalisées.<sup>[29]</sup> Le design des antennes de Yagi Uda correspond à la forme râteau des antennes TV et présentent des propriétés de directivité très intéressantes. Il est aussi possible de les obtenir par lithographie, en formant une superposition de trois nano plaques, formant l'antenne Yagi Uda (Figure 9). Ces antennes ont montré des capacités à absorber des fréquences de l'ordre du THz (donc correspondant au domaine de l'infrarouge).<sup>[30]</sup>

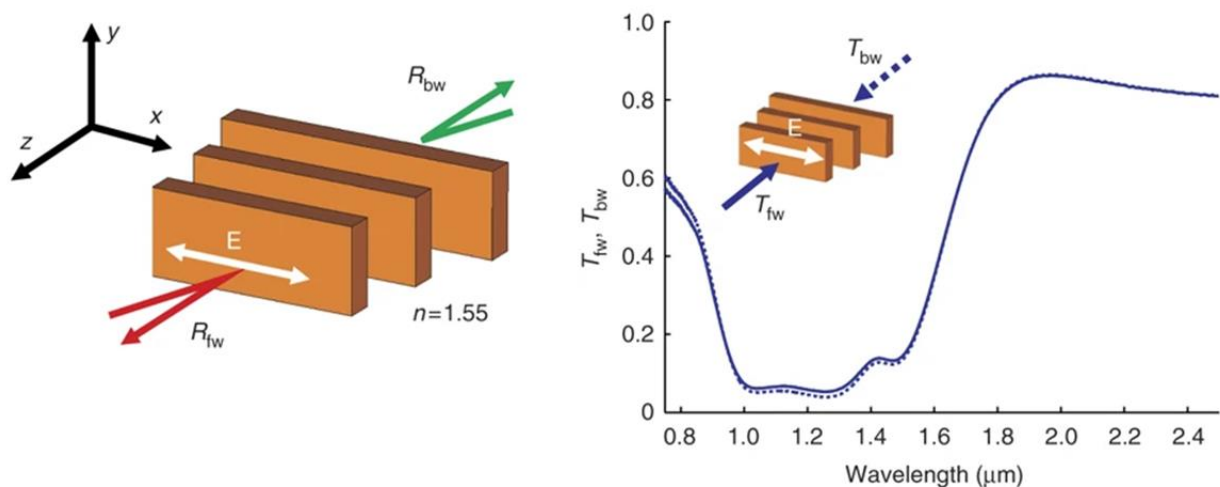


Figure 9: Représentation schématique des nano-antennes Yagi Uda réalisées par lithographie à faisceau d'électrons (à gauche). À droite, le spectre d'absorption calculé de ces nano-antennes, la forte absorption entre 1 et 1.6  $\mu\text{m}$  montre que le dispositif pourrait être utilisé pour le domaine de l'infrarouge.<sup>[30]</sup>

La lithographie par faisceau d'électrons permet aussi de réaliser des réseaux d'antennes par patch, en réalisant des cavités isolantes entre deux plaques métalliques. Différentes configurations et géométries existent, permettant en jouant sur leurs dimensions géométriques d'interagir avec différentes longueurs d'ondes. De telles systèmes ont été réalisés expérimentalement avec des configurations sillons,<sup>[31]</sup> ou avec différentes formes géométriques comme des disques.<sup>[32]</sup>

Par approche bottom-up, les nano-objets métalliques peuvent être réalisés par réaction de chimie douce en solution liquide. Il est possible de faire varier la taille des nano-objets (la taille des nano-objets étant liée au temps de réaction) mais il est aussi plus facile d'obtenir de très petits objets en comparaison à la lithographie. Il est également possible d'utiliser une approche "bottom-up" afin de réaliser des antennes de types patch à partir de nano-objets métalliques. Pour cela, il est nécessaire de réaliser le

dépôt des antennes métalliques sur le métal, qui est recouvert d'un matériau diélectrique formant une couche fine isolante.<sup>[33]</sup> Cette fine couche de matériau peut être déposée par évaporation, "dip coating", "spin coating", ou "atomic layer dépôt". Mais il peut s'agir aussi d'un assemblage auto-organisé en surface qui forme une couche entre un substrat métallique et un nano-objet métallique.<sup>[34]</sup>

L'équipe LUMEN-PV à l'IM2NP s'inspire d'une telle approche. Qui plus est, cela a déjà été décrit dans la littérature, où des nanoparticules métalliques sont disposées de manière périodique sur une autre surface métallique, séparées par une monocouche auto-assemblée.<sup>[34],[35]</sup>

Le système étudié dans l'équipe LUMEN-PV de l'IM2NP consiste en une disposition périodique ou aléatoire de nanocubes d'argent sur une surface d'or. Le nanocube associé à la surface métallique plate joue le rôle d'antenne (voir Figure 10).<sup>[25]</sup>

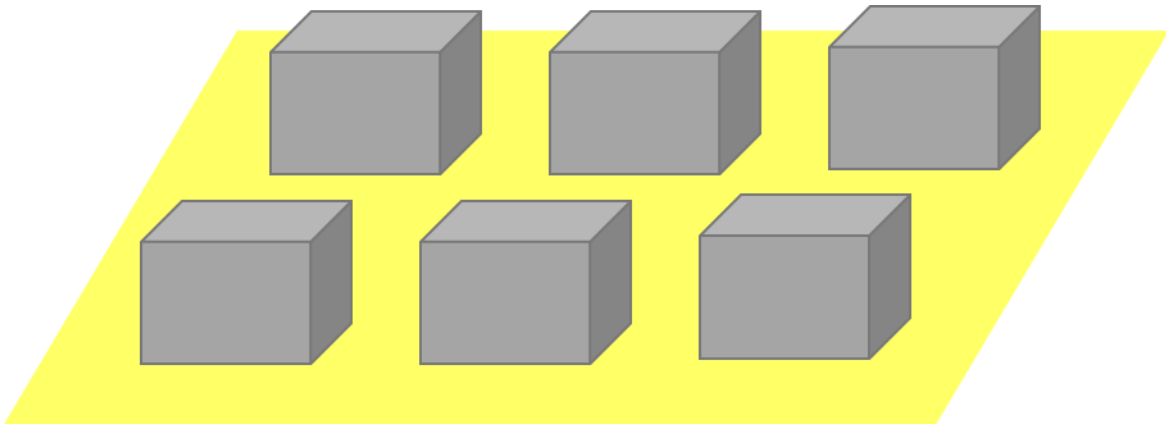


Figure 10: Design de la solar rectenna proposée par Simon et al.<sup>[25]</sup>

### I.C. La diode moléculaire intégrée dans le dispositif rectenna

La diode présente dans la rectenna solaire doit être capable de rectifier une onde électromagnétique haute fréquence (une centaine de THz). En prenant en compte les technologies actuelles les plus abouties industriellement, les meilleures diodes peuvent rectifier des courants seulement de l'ordre du THz. Il s'agit là de diode Schottky obtenue en laboratoire.<sup>[36]</sup> Il faut donc s'intéresser à des modèles de diodes dont le fonctionnement est fondé sur des mécanismes de transport de charges ultra rapides qui diffèrent de ceux actuellement exploités dans l'industrie et encore très amont dans le domaine de la recherche.

L'un des mécanismes de transport de charge les plus rapides est fondé sur un mécanisme de transport par effet tunnel. Le transport par effet tunnel repose sur le fait qu'un électron a une probabilité non nulle de traverser une barrière d'énergie (associé à un matériau non conducteur). Cette probabilité dépend de l'épaisseur physique de l'isolant. C'est en utilisant cette propriété qu'il est possible de réaliser des diodes, en joignant deux métaux et un matériau isolant dans une structure de type métal-isolant-métal appelée MIM. L'intérêt de ce type de diode est qu'en utilisant deux métaux différents (disposant donc de deux travaux de sorties différents) une barrière de potentiel asymétrique se crée même pour une tension appliquée nulle ( $V=0$ ). Mais en modifiant la différence de potentiel (ou biais), l'énergie du niveau de Fermi de l'électrode sur laquelle la tension est appliquée va croître ou décroître. Pour un biais négatif, la barrière s'épaissit, la quantité d'électrons traversant l'isolant par effet tunnel est plus faible, voire inexistante (à gauche Figure 11). Quand le biais est positif, la barrière s'amincit, la quantité d'électrons traversant l'isolant par effet tunnel est plus importante, permettant de créer un courant électrique (à droite Figure 11). Ainsi, il sera possible d'augmenter l'épaisseur de la barrière ou de la réduire, permettant de réaliser une diode MIM (Figure 11). Il faut néanmoins des épaisseurs d'isolant très petites (quelques nanomètres) afin d'obtenir des courants électriques non négligeables. Il peut même

être possible de modifier finement les propriétés de la diode en rajoutant un second isolant, donnant une diode MIIM.<sup>[37]</sup>

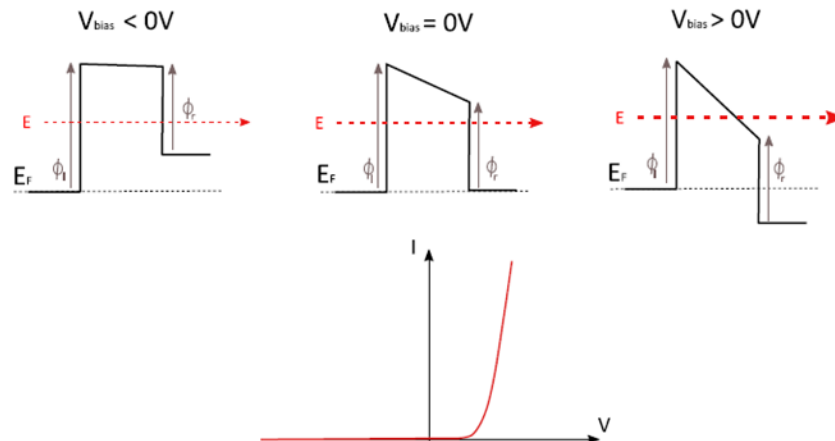


Figure 11: Fonctionnement des diodes MIM selon un mécanisme de transport de charge par effet tunnel (pour un biais négatif la barrière de potentiel augmente et pour un biais positif la barrière s'amincit).<sup>[35]</sup>

L'intérêt de ces diodes réside dans le fait qu'elles peuvent être réalisées en même temps que la réalisation de l'antenne (en one-pot). Ainsi, une antenne bow-tie a pu être réalisée avec une branche en or et une branche en titane séparées d'une fine couche d'alumine isolante, fournissant un exemple de diode MIM directement associée à l'antenne dans un dispositif rectenna (Figure 12).<sup>[38]</sup>

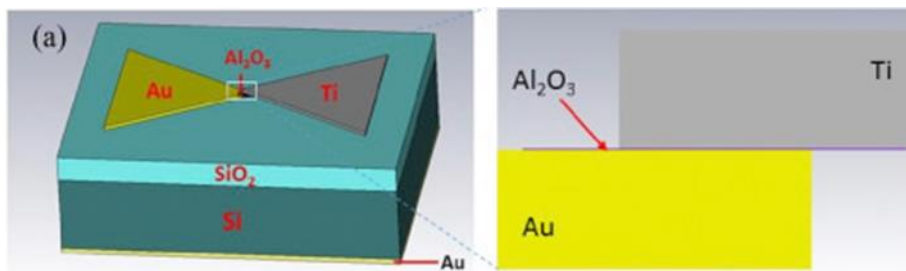


Figure 12: Schéma de la rectenna solaire nœud de papillon diode MIM réalisée par Jawagal et al.<sup>[38]</sup>

Une autre équipe a réalisé une diode MIM grâce à la croissance de nanotubes de carbone (ou CNT) métalliques sur une surface de titane. Les nanotubes de carbone jouaient le rôle d'électrode pour la diode MIM. Ils ont ensuite recouvert les nanotubes de carbone d'une fine couche isolante en alumine sur laquelle a été évaporée une deuxième électrode en argent. Ainsi, l'association titane nanotubes de carbone-alumine-argent a été étudiée comme dispositif rectifiant (Figure 13).<sup>[39]</sup> Dans ce dispositif, les nanotubes de carbones jouaient à la fois le rôle d'antenne pour "capter" la lumière et d'électrode pour les diodes MIM.

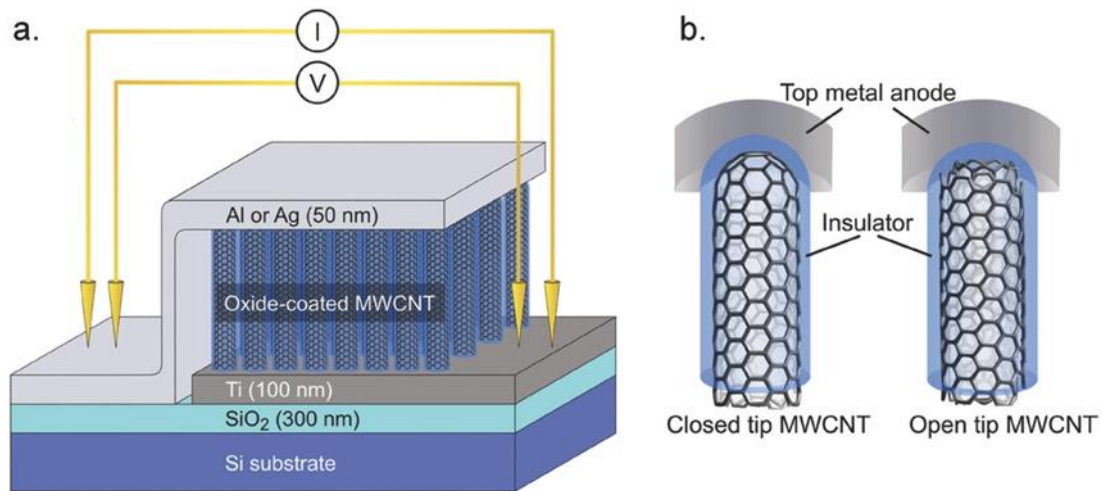


Figure 13: Diode MIM titane CNT- Alumine-Argent réalisé par DeCola et al.<sup>[39]</sup>

Une autre manière de réaliser une diode, donc un élément favorisant le mouvement des électrons dans une unique direction, c'est de géométriquement favoriser le sens de déplacement des électrons. Les diodes géométriques peuvent être réalisées lorsqu'une ouverture formant un entonnoir est créée entre les deux zones de la diode. Si la taille de l'ouverture est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des électrons dans le matériau, alors le déplacement des électrons va être statistiquement favorisé dans une direction. Ce type de structure peut être obtenu par lithographie par faisceau d'électrons. Une diode géométrique réalisée dans le graphène, accolée entre deux métaux a permis de réaliser une diode géométrique rectifiant jusqu'à des fréquences de travail de 28 THz (Figure 14).<sup>[40]</sup> Le graphène avait été employé car le libre parcours moyen de l'électron y est plus important que dans les autres métaux (1  $\mu\text{m}$  soit 1000 fois plus important). Ceci facilitait la réalisation de l'entonnoir.

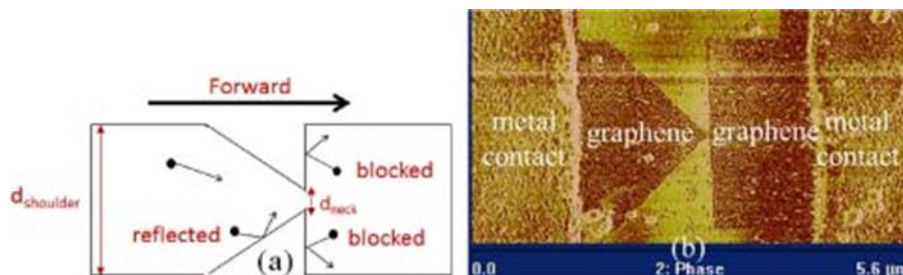


Figure 14: Diode géométrique eu graphène.<sup>[40]</sup>

Les deux dernières méthodes de fabrication de diode faisaient appel à l'approche top-down (puisque'il s'agissait le plus souvent d'objets réalisés par EBL). La dernière catégorie de diode présentée dans ce qui suit appartient à l'approche complémentaire du bottom-up. En effet les objets décrits ont des tailles de l'ordre de la centaine de nm. Réaliser des objets plus petits s'avère très compliqué par des techniques de lithographie traditionnelles. Il a cependant été imaginé de pouvoir réduire les composants électroniques usuels (transistors, condensateurs, diodes) à la taille des molécules. Ce concept de chimie où les fonctions électroniques et analogiques seraient réalisées par des molécules organiques s'appelle l'organique électronique. C'est en partant de cette idée qu'en 1974 Aviram et Ratner ont proposé le concept de diode moléculaire.<sup>[41]</sup> La rectification est alors réalisée par une molécule. Les molécules en question doivent être asymétriques et comporter une fonction riche en électrons (la fonction méthoxy dans la molécule 1 ou la fonction tetrathiafulvalène dans la molécule 2 de la Figure 15), d'où l'électron partirait par suite d'une différence de potentiel entre deux électrodes. L'électron va migrer par effet tunnel vers une fonction pauvre en électrons (la fonction quinone dans la molécule 1 ou le groupement tétracyanovinyl dans la molécule 2 de la Figure 15). La synthèse de ce type de molécules asymétriques peut représenter un défi pour la chimie. Cette dissymétrie dans la structure peut être difficile à obtenir



si bien que la molécule 2, molécule modèle des diodes moléculaires, n'a jamais pu être synthétisée malgré de nombreuses tentatives.<sup>[42],[43],[44],[45]</sup>

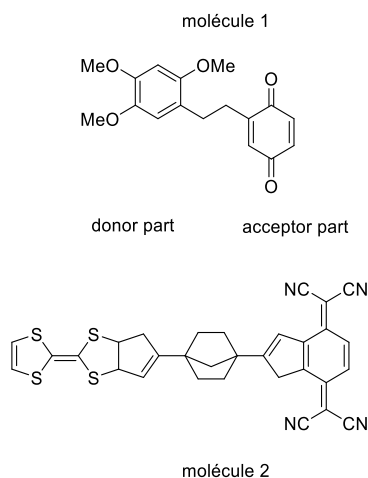


Figure 15: Les premières diodes moléculaires proposées par Aviram et Ratner.<sup>[41]</sup>

Cet exemple aujourd'hui canonique repose sur un modèle théorique parfait de diodes moléculaires. Des mesures expérimentales ont permis de mettre en évidence trois mécanismes de mouvements d'électrons :<sup>[46]</sup>

- Le mécanisme de rectification « S », S pour Schottky, elle se déroule quant à l'interface métal /molécule organique un dipôle de surface se forme, la différence de taille des pôles du dipôle est responsable d'un courant plus important pour un biais que pour le biais inverse. Des exemples récents ont permis de montrer l'existence de ce type de rectification.<sup>[47]</sup>
- Le mécanisme de rectification « A », A pour asymétrique, se déroule lorsque la molécule organique est dissymétrique et qu'elle contient une longue chaîne alcane inerte du point de vue de la rectification, accrochée à un groupement dit « chromophore » qui pourra lui par ses orbitales moléculaires interagir avec le métal et conduire les charges. Ce type de rectification a pu être démontré expérimentalement dans les années 2016.<sup>[48]</sup>
- Le mécanisme de rectification « U », considéré comme idéal. Dans ce mécanisme, les orbitales de la molécule sont idéalement placées entre les deux électrodes permettant à l'électron de se mouvoir d'une électrode à l'autre en passant par la LUMO de l'accepteur puis par la HOMO du donneur de la molécule. Dans la pratique, c'est un mécanisme plutôt rare car dans la plupart des cas, il n'est jamais unique (il y aura un mélange U et S et/ou A ou S et/ou A).<sup>[49]</sup>

L'intérêt des diodes moléculaires provient du fait qu'il est possible d'obtenir une infinité de molécules et donc de la possibilité de finement modifier les caractéristiques recherchées pour optimiser la rectification. Plusieurs molécules ont ainsi été synthétisées et étudiées comme diodes moléculaires (à partir de groupements dipyrimidyles, ou des diodes moléculaires polyphényles).<sup>[50],[51]</sup> De plus, ces diodes ont l'avantage de pouvoir être introduites par voie douce, par le biais de la formation de monocouche auto-assemblée. En effet, dans certaines conditions, ces molécules peuvent former une couche isolante entre les deux métaux de façon similaire au cas d'une diode MIM, idéale pour la réalisation du dispositif.

La famille des ferrocénylalcane-thiols (Figure 16) semble répondre au mieux aux besoins du projet. Largement étudiées par l'équipe du Pr. Christian Nijhuis à Singapour, ces diodes ont de bonnes propriétés rectifiantes.<sup>[52],[53],[54],[55],[56],[57],[58],[59]</sup>

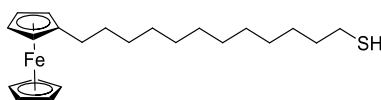


Figure 16: Molécule de ferrocenylundecanethiol.

En effet, elles présentent les meilleurs ratios de rectification mesurés (ce ratio de rectification se mesure avec la formule  $R = \frac{|J(-1V)|}{|J(+1V)|}$  qui représente le courant à -1 volt divisé par celui à +1 volt).<sup>[52]</sup> Ces diodes ont démontré leur capacités à rectifier de grandes fréquences jusqu'à 17 GHz.<sup>[60]</sup> Cette étude n'a pas permis de déterminer la fréquence de coupure des diodes car le matériel utilisé pour les mesures ne permettait pas de travailler à des fréquences supérieures à 17 GHz. De plus, ces molécules peuvent s'accrocher sur des surfaces d'or pour former des monocouches auto-assemblées. Cette famille de diode est composée d'un noyau de ferrocène, riche en électron et dont la HOMO est située idéalement en énergie (autour de -5 eV) vis-à-vis des niveaux de Fermi de l'argent et de l'or, et d'une chaîne alcane. Le mécanisme de rectification est un mécanisme A, et il a été décrit dans un article de Whitesides et al.<sup>[61]</sup> Dans une configuration « au repos » sans différence de potentiel entre les deux électrodes, la HOMO de la molécule (située au niveau du ferrocène et donc asymétriquement plus proche de l'une des deux électrodes métalliques) ne participe pas au mécanisme de transport des charges (Il n'y a jamais de courant à biais nul quelle que soit la position de la HOMO) (Figure 17).



Figure 17: Situation "au repos" de la diode moléculaire entre deux électrodes à biais nul.<sup>[61]</sup>

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes, les électrons se déplaceront dans le sens inverse au biais appliqué. Néanmoins, en l'absence d'un chemin électrique disponible (puisque'il n'y a rien entre les deux électrodes), l'électron est obligé de passer de M1 à M2 par effet tunnel. Quand la différence de potentiel (bias) est positive, la HOMO de la diode est en dessous du niveau de Fermi de M2 et donc l'électron va passer par effet tunnel de M1 à M2 à travers l'ensemble de la molécule (à gauche Figure 18). Quand le biais est négatif, la HOMO de la diode se retrouve entre M2 et M1. Elle peut alors agir comme un intermédiaire énergétique pour qu'un électron passe de M2 à la HOMO à travers un mécanisme de transport par saut (hopping en anglais) alors qu'un électron passera de la HOMO à M1 par effet tunnel (Figure 18 à droite).



Figure 18: Situation de la diode entre deux électrodes lorsque le biais est positif (situation de gauche), dans ce cas la diode est bloquante. Situation de la diode entre deux électrodes quand le biais est négatif (à droite) dans ce cas la diode est passante.<sup>[61]</sup>

La distance à traverser par effet tunnel est donc plus faible pour un biais négatif que pour un biais positif, donc la probabilité pour un électron de traverser la barrière est plus importante à biais négatif qu'à biais positif. Ce mécanisme permet de décrire les propriétés rectifiantes des diodes moléculaires à base de dérivés de ferrocène car le courant qui traverse la diode sera alors plus important à biais négatif (diode passante) qu'à biais positif (diode bloquée). L'importance du ferrocène liée à son niveau HOMO ainsi qu'à sa position au sein de la molécule a été mis en évidence par l'équipe de Nijhuis.<sup>[56]</sup> En effet, en

déplaçant la position du ferrocène entre les deux électrodes (par synthèse chimique), il montre qu'en plaçant le ferrocène proche de l'une ou de l'autre des deux électrodes (à droite ou à gauche Figure 19), il est possible d'inverser le sens de rectification de la diode moléculaire. Lorsque le ferrocène se retrouve au milieu des deux électrodes, aucune rectification n'est observée. Si le ferrocène est au milieu il servira d'intermédiaire quel que soit la différence de potentiel appliquée (au milieu de la Figure 19).

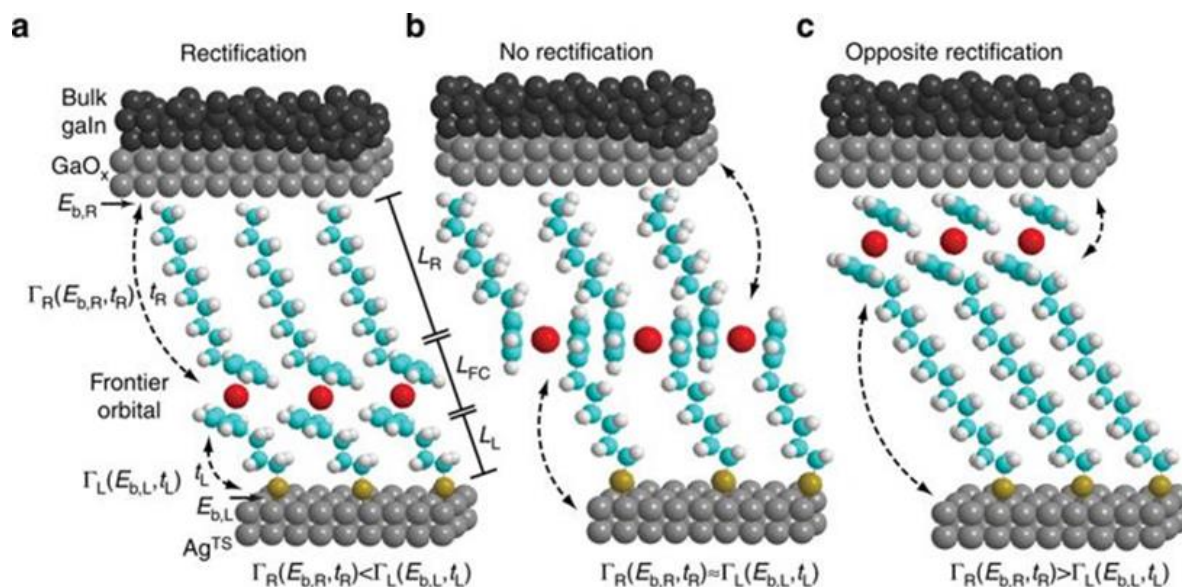


Figure 19: Schéma de l'importance de la position du groupement ferrocenyl dans la molécule pour la rectification. a) il y a rectification. b) il n'y a pas rectification c) il y a rectification opposée (opposée de celle obtenu avec a).<sup>[56]</sup>

## I.D Stratégie employée dans le projet

Cette thèse s'inscrit dans la réalisation d'une diode qui pourrait s'intercaler entre des nanocubes en argent et une surface plane d'or ou d'argent (voir Figure 10). Étant données les contraintes en termes de fréquence de travail et d'intégration des diodes, l'emploi de diodes moléculaires semble être très indiqué. Parmi les diodes moléculaires, les ferrocénylalkanethiols sont les molécules présentant les taux de rectification les plus élevés, néanmoins, la position du ferrocène dans la diode est cruciale, puisqu'elle régit les propriétés de rectification des molécules. De plus, afin d'assurer la stabilité du dispositif, il faut réaliser la synthèse de molécules asymétriques pouvant s'accrocher à la surface métallique plane comme aux nanocubes d'argent, et donc disposant de deux fonctions soufrées. Le problème avec une telle approche est qu'il est possible que statistiquement l'on obtienne une monocouche auto-assemblée de manière aléatoire avec autant de molécules tête en bas que de molécules tête en haut, amenant donc à une rectification résultante nulle (Figure 20).

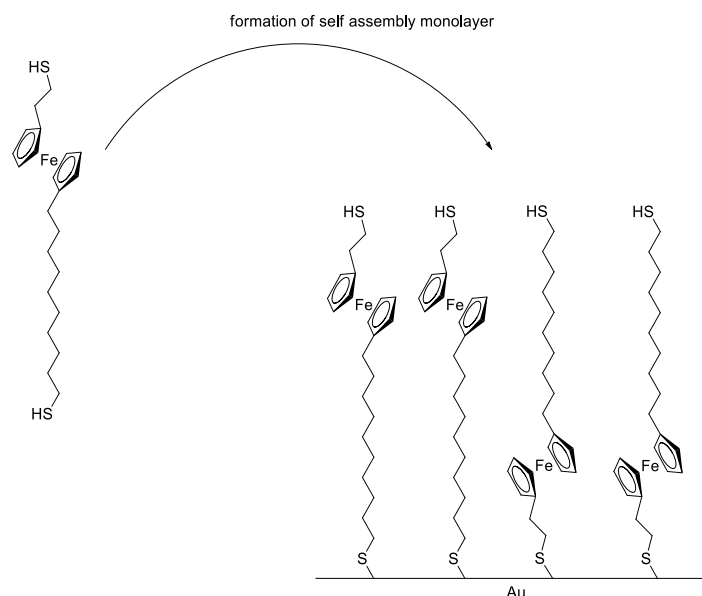


Figure 20: Problématique de la réalisation de monocouches auto assemblée par des molécules dithiolés sans contrôle de l'orientation des molécules.

Il est alors important de contrôler plus finement l'organisation en surface. Dans une étude de Diez-Pérez, une diode moléculaire a été déposée sur une surface d'or en utilisant deux groupements protecteurs du soufre différents (triméthylesilyl et cyanoéthyle).<sup>[51]</sup> Chaque groupement soufré se déprotège de manière spécifique, ainsi un premier soufre est transformé en thiol, puis après dépôt en surface, le second groupement soufré est transformé en thiol. Il est alors possible d'obtenir une monocouche où les molécules sont orientées de manière contrôlée (voir Figure 21).

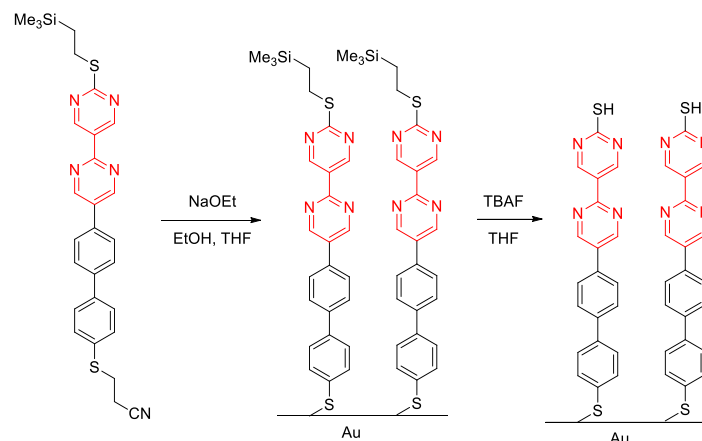


Figure 21: Stratégie de fabrication d'une diode de manière contrôlée sur l'or par déprotection sélective de fonctions soufrées.<sup>[51]</sup>

Une autre étude a démontré qu'avec des molécules polyphényles dithioacétates également, suivant la méthode de déprotection, des monocouches auto-assemblées compactes ont pu être réalisées.<sup>[62]</sup> Néanmoins, dans ces cas-là, il s'agissait de molécules polyaromatiques symétriques. Les interactions  $\pi$ - $\pi$  pouvant améliorer la stabilisation et l'arrangement de la monocouche. Les interactions de Van der Waals entre les chaînes alcanes sont plus faibles que les interactions  $\pi$ - $\pi$ .

Dans le cadre de mon travail de thèse, une fonctionnalisation en deux étapes de la surface a été envisagée. Une première couche de molécules pourra être déposée sous forme de monocouches auto-assemblées, puis, par le biais d'une réaction covalente (nommée la chimie click), il sera possible de sélectivement contrôler l'orientation de la diode entre la surface d'or et le nanocube d'or. (Figure 22)

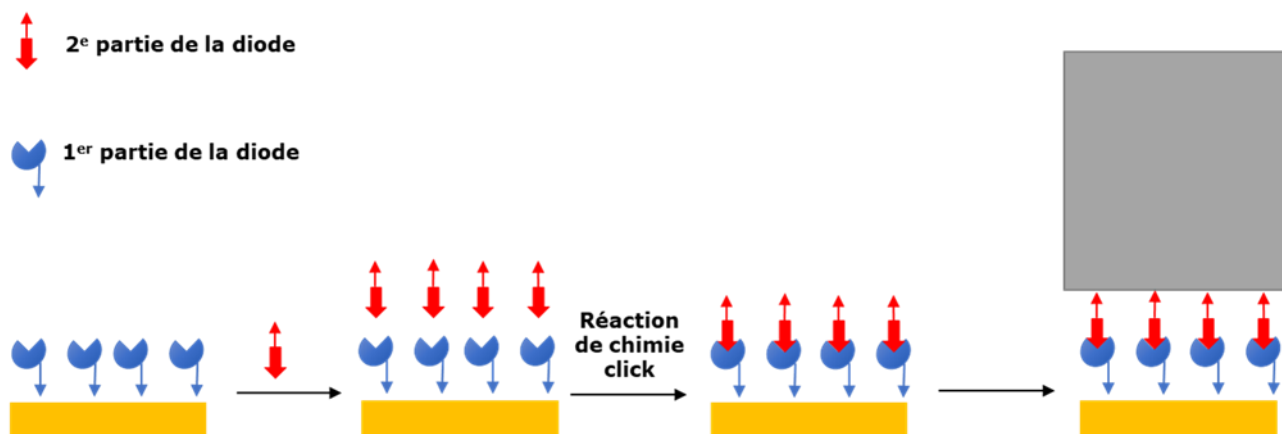


Figure 22: Stratégie employée dans cette thèse pour la réalisation contrôlée de la diode moléculaire.

Le prochain chapitre présentera les différents outils que nous utiliserons pour réaliser un tel contrôle : à savoir, la réalisation de monocouches auto-assemblées sur les métaux de molécules soufrées. Puis, l'état de l'art de la chimie click en surface sera évoquée pour terminer par l'étude bibliographique du ferrocène, groupement d'intérêt dans notre thèse.

## Partie II Les outils chimiques appliqués à la chimie de surface

### II.A Les Monocouches de molécules Auto-Assemblés

L'une des difficultés pour la fabrication des dispositifs réside dans la réalisation des jonctions entre les deux métaux et la diode moléculaire. La réalisation d'un film de Langmuir Blodgett a été utilisée dans les premières preuves de concept et qui plus est a été utilisée pour des molécules proches de celles idéalisées par Aviram et Ratner.<sup>[48],[63]</sup> Dans cette technique, la molécule d'intérêt comportant une chaîne hydrophobe est diluée sur de l'eau et sous l'action mécanique d'un bras, les molécules diluées sont concentrées de manière à s'autoassembler. Cet assemblage forme un film qui peut être appliqué sur une surface (Figure 23). Ce film repose donc principalement sur des interactions faibles (physisorption, forces de Van der Waals). Ce type de film est très sensible aux contraintes mécaniques.<sup>[64]</sup>

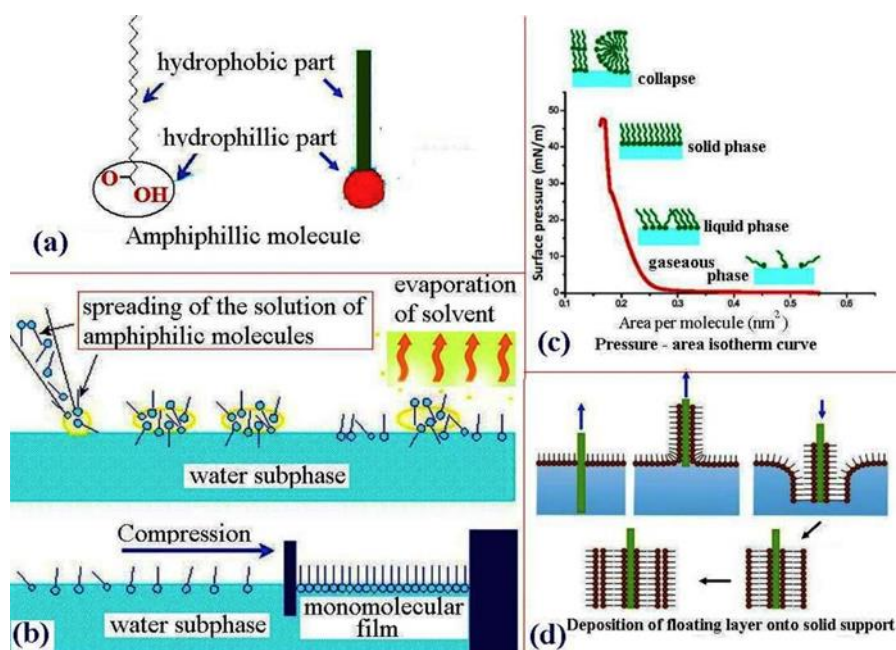
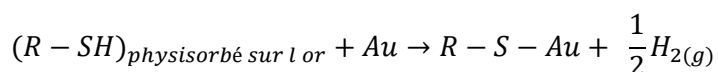


Figure 23: Mécanisme de formation d'un film de Langmuir Blodgett. (a) schéma générale de la molécule. (b) procédés de formation du film monomoléculaire. (c) graphique pression-aire permettant de connaître l'état de phase du film suivant la pression surfacique. (d) procédés de récupération du film.<sup>[64]</sup>

Dans le cadre de cette thèse, l'approche la plus simple pour réaliser une monocouche auto-assemblée de molécules reste la chimisorption de ces molécules en surface. L'atome le plus connu pour l'accroche sur les métaux est le soufre, qui est utilisé pour la fonctionnalisation de surfaces d'or ou de nanoobjets à base d'or.<sup>[65],[66]</sup> L'atome de soufre ayant une forte affinité pour l'or (mais aussi les métaux, les oxydes), spontanément, lorsque le thiol va être exposé à une surface d'or, il va se produire une réaction de fonctionnalisation, donnant lieu à la formation de liaison covalente Au-S. A forte concentration en thiol, une couche auto-assemblée ou SAM en anglais (pour Self-Assembled Monolayer) peut se former, pouvant donner naissance à une organisation locale des molécules organiques sur la surface. La formation d'une monocouche auto-assemblée sur l'or se déroule en plusieurs étapes. Dans la suite de ce paragraphe, je vais décrire un processus d'autoassemblage se déroulant en plusieurs étapes, même s'il reste encore de nombreux points à élucider dans le processus d'autoassemblage des monocouches. En premier lieu, les molécules de thiols diluées dans un solvant vont s'approcher de la surface d'or par simple mouvement brownien et vont se coucher sur celle-ci, interagissant par l'intermédiaire de mécanismes de physisorption (étape i). Ensuite dans une deuxième étape (étape ii), la réaction suivante va se produire :





La chaîne derrière le thiol va ensuite se lever pour former une « standing up phase » ou une phase debout des thiols (étape iii). Il y aura alors nucléation de cette phase debout (étape iv) qui recouvrira toute la surface au bout de 12 h (les quatre étapes sont schématisées dans la Figure 24).<sup>[65]</sup>

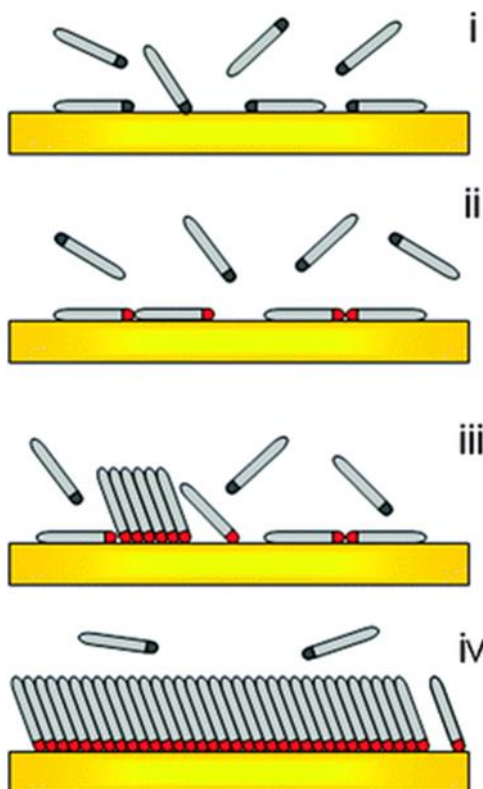


Figure 24: Mécanisme de formation des monocouches auto-assemblées. i les thiols sont physisorbés sur l'or. ii les premières molécules couchées sont chimisorbées. iii formation des standing up phase et nucléation de ces dernières et iv recouvrement total de la surface d'or.<sup>[65]</sup>

Les molécules thiolées forment une phase quasi-cristalline. En effet, les répulsions des chaînes entre elles et l'agencement des thiols sur l'or amène à l'organisation suivante :

- Sur une surface d'or (111) (les plus communément utilisées dont la structure est hexagonale compacte de paramètre de maille  $a = 0,288 \text{ nm}$ ), un soufre va se positionner entre 3 atomes d'or et donc deux soufres seront distants de  $a\sqrt{3}$  ( $\approx 0.5 \text{ nm}$ ) de distance (voir Figure 25). Qui plus est, la chaîne aura un angle de  $30^\circ$  par rapport à la normale de la surface métallique (voir Figure 26).

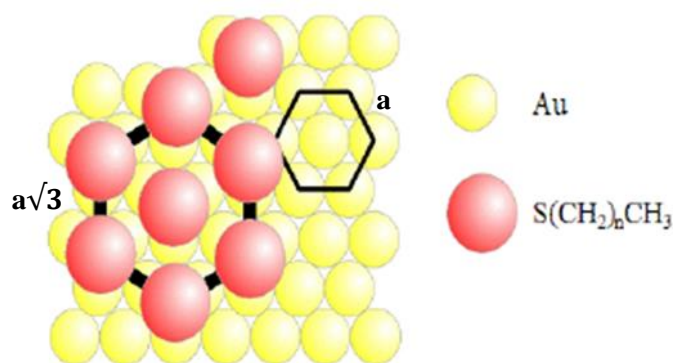


Figure 25: La surface d'or et le réseau par les sulfures chimisorbés vu de dessus.<sup>[67]</sup>

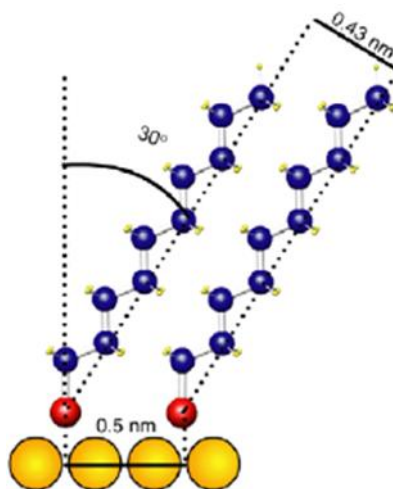
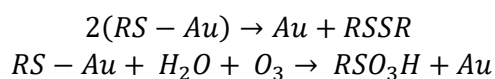


Figure 26: Molécules soufrées chimisorbées sur l'or, les deux sulfures sont distants de 0.5 nm et les chaînes forment un angle 30 ° par rapport à la normale au plan.<sup>[68]</sup>

Ces SAMs une fois formées auront une durée de vie modérée, car sans précaution particulière, la durée de vie moyenne des SAMs sur l'or (111) est de deux semaines.<sup>[65]</sup> En effet, le soufre, s'il est très réactif avec l'or, l'est aussi avec l'oxygène. Ainsi en présence d'oxygène et sous l'effet de la lumière se produisent deux types d'oxydation amenant à la désorption des molécules :



Ce type de réaction se produit de manière irréversible et certaines expériences ont démontré que même en milieu éthanolique, la dégradation a lieu.<sup>[65],[69]</sup> Elle est plus stable thermiquement, puisque des expériences ont montré qu'un recuit d'une SAM de dodécane-thiol sur l'or à 100 °C était possible, même si en prolongeant le temps de chauffage, il y avait désorption de la monocouche.<sup>[70]</sup> En outre, les propriétés de la SAM dépendent beaucoup de la capacité des molécules à correctement s'agencer sur la surface, or entre les défauts liés aux terrasses d'or, aux impuretés de surface ou dans la couche métallique, aux îlots de lacunes, aux défauts liés aux grains d'or et même à la pureté du précurseur, les propriétés finales peuvent grandement différer des propriétés souhaitées (voir Figure 27).<sup>[66]</sup>



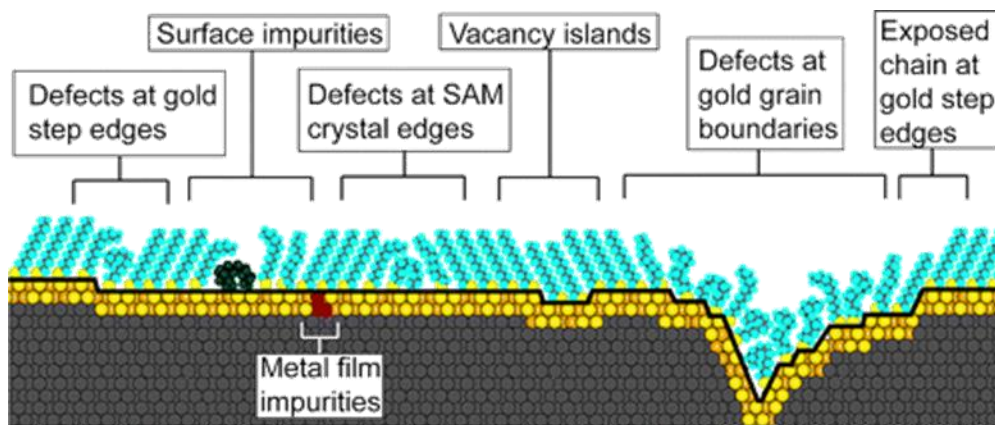


Figure 27: Les différents facteurs de surface affectant la performance des SAM.<sup>[66]</sup>

Le problème des thiols pour la fabrication des SAMs rencontre aussi un inconvénient au niveau de la pureté des thiols. Ces derniers vont se transformer spontanément en disulfures en présence d'oxygène dissous. Ces disulfures s'adsorbent tout de même sur l'or mais peuvent provoquer des défauts qui modifient les propriétés de surface du substrat métallique.

La réalisation de SAM à partir de dérivés soufrés peut se faire aussi en introduisant directement des fonctions protectrices des soufres, qui ont l'avantage de ne pas subir d'oxydation avec le temps. En effet, des études ont montré que les fonctions thioacétates s'assemblent en surface. En premier lieu, les thioacétates étaient déprotégés in situ en solution en ajoutant une base faible (telle  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou  $\text{CsCO}_3$ ).<sup>[71]</sup> Mais des études postérieures ont aussi montré que les thioacétates seuls pouvaient former des SAM même si le temps d'adsorption et la concentration devaient être augmentée.<sup>[72]</sup> Dans le cas de molécules polyaromatiques, le dépôt direct de dithiol forme une multicouche puisque le thiol d'une molécule adsorbée réagit avec le thiol d'une autre molécule en solution, formant un disulfure et donc une multicouche.<sup>[71]</sup> Dans le cas des alcanes, les alcanethiols forment de bien meilleurs SAM que les alcanethioacétates,<sup>[73]</sup> mais les SAM issues d'un dépôt de alcanedithioacétate se forment plus rapidement et mieux que les SAM issues d'un dépôt de alcanedithiols.<sup>[74]</sup> Les isocyanates eux aussi peuvent former des SAM sans aucune déprotection. Dans ce cas, les études de Latour ont montré que l'adsorption passait par la formation d'un complexe  $\text{AuCN}$  adsorbé en surface premièrement puis se diluant en solution.<sup>[75]</sup> Dans notre cas, nous utiliserons les thioacétates pour former les SAMs. Malgré la complexité du système à réaliser, les SAMs sont largement employées dans de nombreux domaines, tels que la réalisation de semiconducteurs, comme revêtements de surface pour protéger de la corrosion, pour la nanofabrication, ou les systèmes biomimétiques de reconnaissance moléculaire (voir Figure 28).

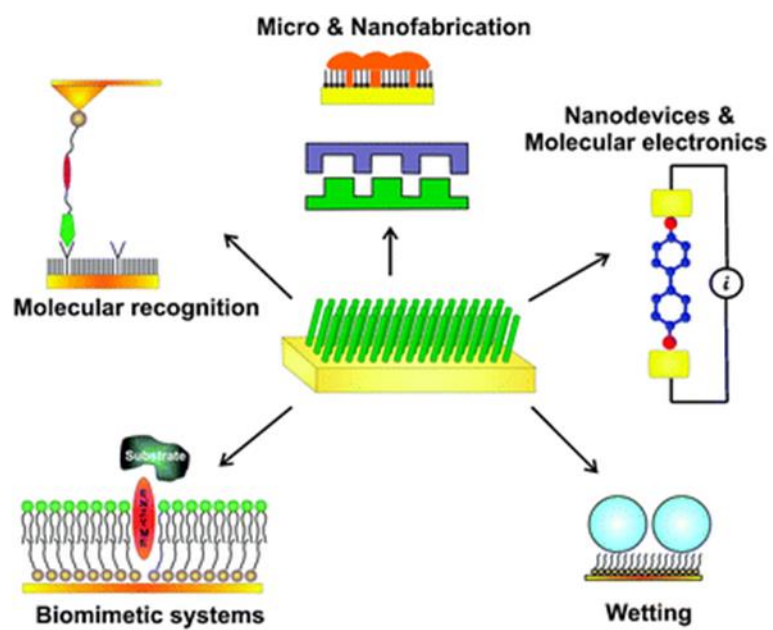


Figure 28: Les différents domaines d'applications des SAMs.<sup>[65]</sup>

## II.B Chimie click en surface.

La chimie click a été théorisée dans le début des années 2000 par Sharpless.<sup>[76],[77]</sup> Il s'agit d'une réaction qui de par ses caractéristiques, permet :

- De faire réagir de manière très spécifique deux groupements organiques, avec de bons rendements réactionnels.
- La réaction se fait sans formation de sous-produits et la purification est aisée.
- La réaction se fait dans des conditions douces (température ambiante, solvant non nocif).

Si la chimie click regroupe plusieurs réactions (dont la ligation oxime et la réaction de thiol-ène click qui seront traitées dans ce manuscrit), le terme reste principalement rattaché à la réaction de cycloaddition catalysée au cuivre d'un azoture et d'un alcyne donnant un triazole (abrégé en CuAAC pour copper catalyzed alkyne azide cycloaddition). Cette réaction a été découverte par Tornøe puis mise en avant par Sharpless.<sup>[76],[78]</sup> Si la cycloaddition d'un azoture et d'un alcyne est possible de manière thermique, dans ce cas, il y a existence de deux stéréoisomères, le triazole 1,4 et le triazole 1,5. Dans le cas de la CuAAC, la catalyse au cuivre (I) (réalisée généralement par l'ajout de cuivre (II) réduit in situ) permet l'obtention uniquement du triazole 1,4. Il existe un analogue de la CuAAC donnant uniquement le triazole 1,5, il s'agit de la RuAAC, où le catalyseur est cette fois-ci à base de ruthénium (voir Schéma 1).

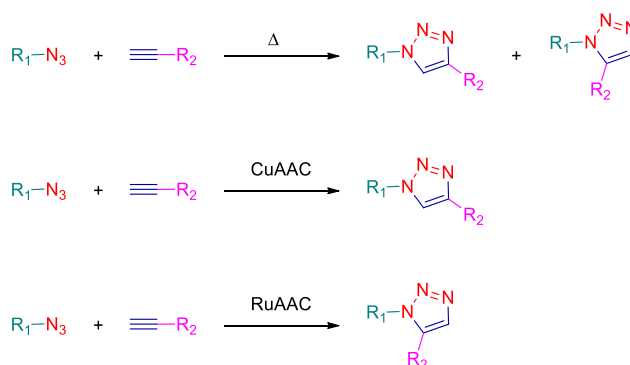


Schéma 1: Les trois types de réaction de cycloaddition [3+2].

Dans le cadre de notre projet, cette réaction remplit parfaitement les critères de chimie click. En effet, elle se fait de manière spécifique entre un azoture et un alcyne, deux groupements chimiques relativement peu réactifs dans d'autres réactions et la réaction est très spécifique, les autres fonctions organiques n'affectant pas la réaction. La CuAAC donne de bons rendements et ce sans avoir recours à des techniques de purification complexe. Mais ce sont les conditions réactionnelles très douces et peu contraignantes qui font l'intérêt de cette réaction (dans un mélange eau / éthanol à température ambiante, avec du sulfate de cuivre (II) comme catalyseur et l'ascorbate de sodium servant à réduire le cuivre (II) en cuivre (I)). Depuis sa découverte, la CuAAC a servi à créer de vastes banques d'analogues structuraux (puisqu'il suffit de modifier un seul des deux réactifs (azoture ou alcyne) pour obtenir un nouveau composé).<sup>[79]</sup> Les applications de la CuAAC sont nombreuses comme dans la synthèse de dendrimères, de machines moléculaires, pour fonctionnaliser les polymères et aussi les surfaces.<sup>[80]</sup>

Si le mécanisme de la réaction de CuAAC dispose de quelques variantes,<sup>[81],[82]</sup> les différentes expériences réalisées s'accordent à dire que l'alcyne va se coordonner au cuivre, ensuite par interaction d'un des azotes de l'azoture, il se formera un métallocycle à 6 atomes, ce dernier après cycloaddition disparaît et il y aura régénération du catalyseur. Les études postérieures ont montré la présence d'un second atome de cuivre permettant la stabilisation du métallocycle.<sup>[81]</sup> Ainsi, la première étape consiste en la coordination d'un premier atome de cuivre sur l'alcyne, puis par échange avec un proton, un organocuprate sera formé (en haut à droite Schéma 2). C'est cette dernière espèce qui formera le

métallocycle par cycloaddition entre l'alcyne, l'azoture et l'atome de cuivre (en bas Schéma 2). Ensuite, une fois formé le triazole, les deux atomes de cuivre sont régénérés en atome de cuivre nu pour recommencer tout en donnant le triazole espéré (en haut à gauche Schéma 2).

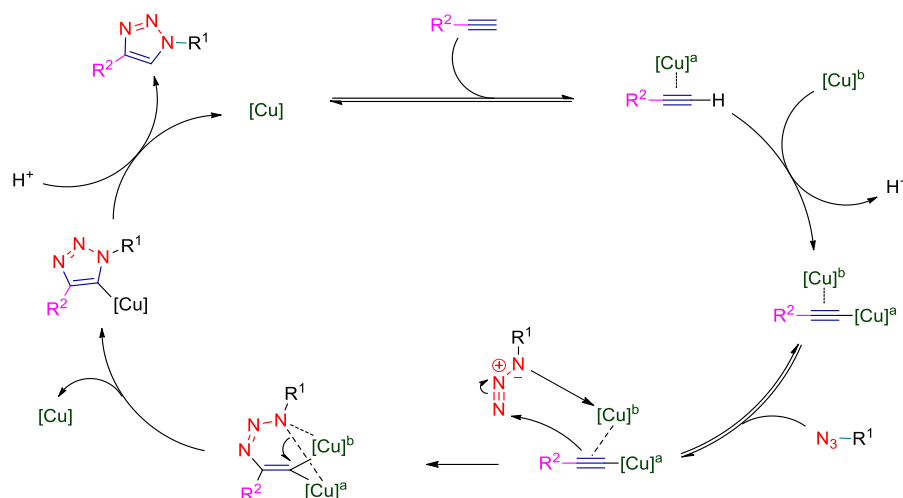


Schéma 2: Mécanisme de la CuAAC impliquant deux espèces cuivre.<sup>[81]</sup>

Les premiers exemples de CuAAC ont été décrits pour les peptides (et elle est encore employée dans la synthèse de peptides). Et cette chimie est aujourd'hui employée commercialement pour la fonctionnalisation de surface et une large gamme de produits est disponible.<sup>[83],[84]</sup>

Les techniques de détection par fluorescence (grâce au greffage de composés fluorescents ou phosphorescents), sont des méthodes élégantes et très visuelles décrites dans la littérature. Ainsi, sur la surface de nanoparticules d'or, une monocouche de molécules comportant une terminaison azoture a pu être déposée, puis, par réaction de chimie click, l'introduction d'un groupement fluoran a pu être réalisée (Schéma 3). Par cette méthode, les nanoparticules d'or ont pu facilement être observées par microscope confocal à balayage laser (Figure 29).<sup>[85]</sup>

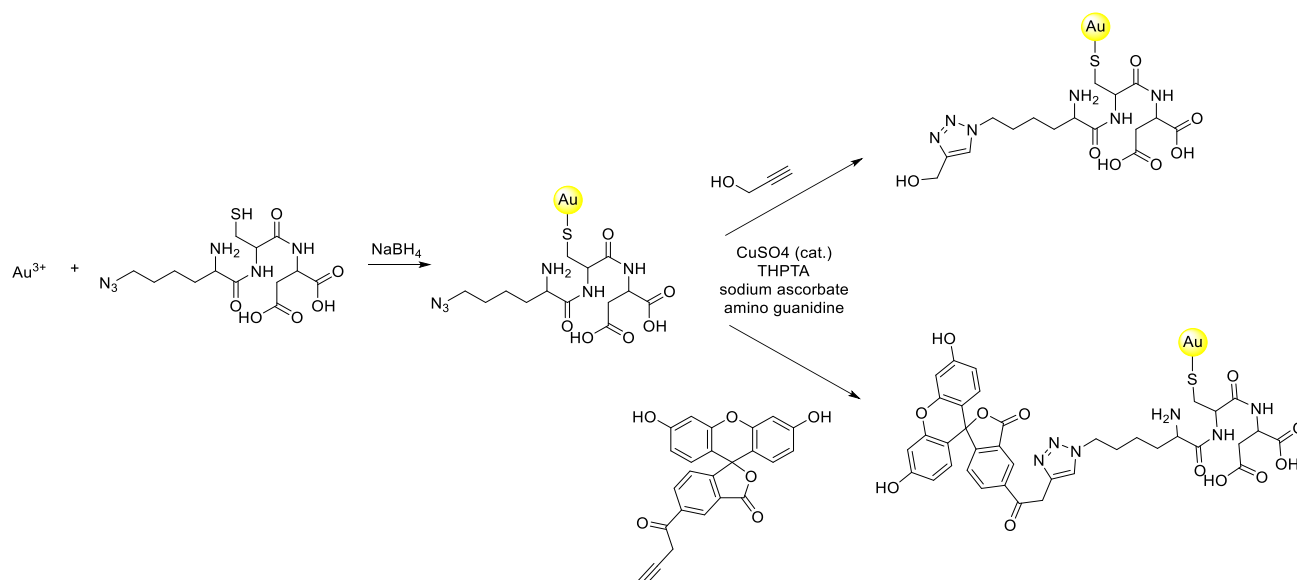


Schéma 3: La réaction de chimie click appliquée sur des nanoparticules d'or avec un dérivé de fluoran.<sup>[85]</sup>

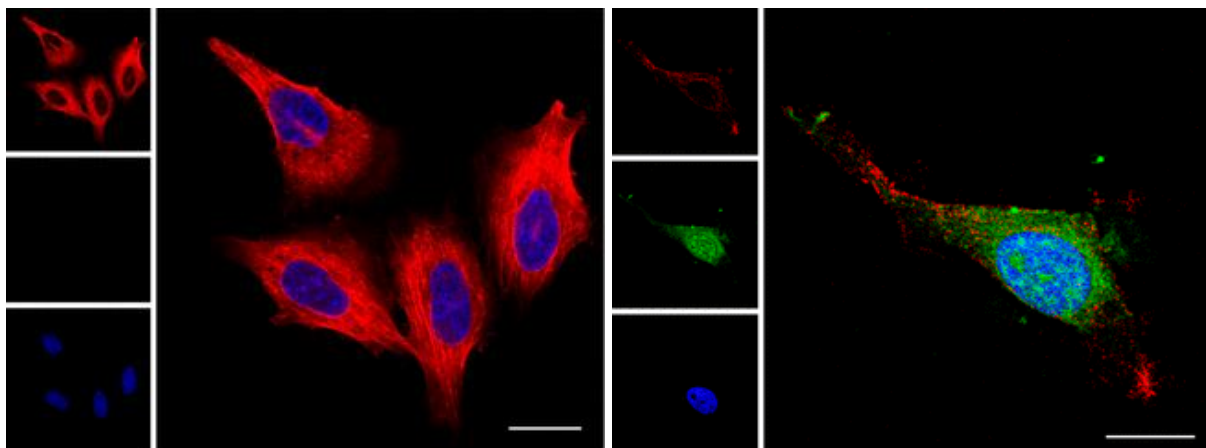


Figure 29: Images par microscopie confocale par laser de cellules témoins (à gauche) et de cellule avec les nanoparticules contenant la monocouche de fluoran (en vert) montrant que les nanoparticules peuvent pénétrer dans la cellule (à droite).<sup>[85]</sup>

Les méthodes utilisant l'électrochimie de surface (voltammétrie cyclique et autres) sont beaucoup plus employées, et le ferrocène est un groupe très représenté pour ce type d'analyse dans la littérature.<sup>[86],[87],[88],[89],[90]</sup> Étant donné qu'il dispose d'une oxydation électrochimique réversible et stable dans de nombreux milieux, il est normal qu'il ait été utilisé comme « sonde » pour attester du fonctionnement d'une stratégie d'accroche en surface. Ainsi l'équipe de M. Chisdey a beaucoup étudié la possibilité de clicker sur une surface un motif ferrocène.<sup>[90]</sup> Ils ont largement étudié la possibilité de réaliser la CuAAC sur surface. Ils ont notamment démontré que la réaction de chimie click sur surface d'une monocouche d'azoture d'alcanethiol était régie par des contraintes stériques, et que si la chaîne était diluée dans une monocouche mixte de la chaîne réactive et d'un alcanethiol, l'ensemble des chaînes comportant la terminaison azoture pouvait réagir. A l'inverse si l'on déposait une monocouche uniquement composée d'azotures d'alcanethiols, les chaînes réagiraient jusqu'à ce que le groupement réactionnel ne puisse atteindre l'azoture, à cause des gênes stériques.<sup>[91]</sup> Cette observation a été confirmée par analyse infrarouge en angle rasant où même après réaction, il y avait toujours un pic d'absorption dans l'infrarouge correspondant à l'azoture (autour de  $2100\text{ cm}^{-1}$ ) lorsque la monocouche était constituée de la chaîne réactive seule, alors que pour la SAM mixte, ce pic n'apparaissait pas, démontrant la disparition de l'azoture. (Figure 30).

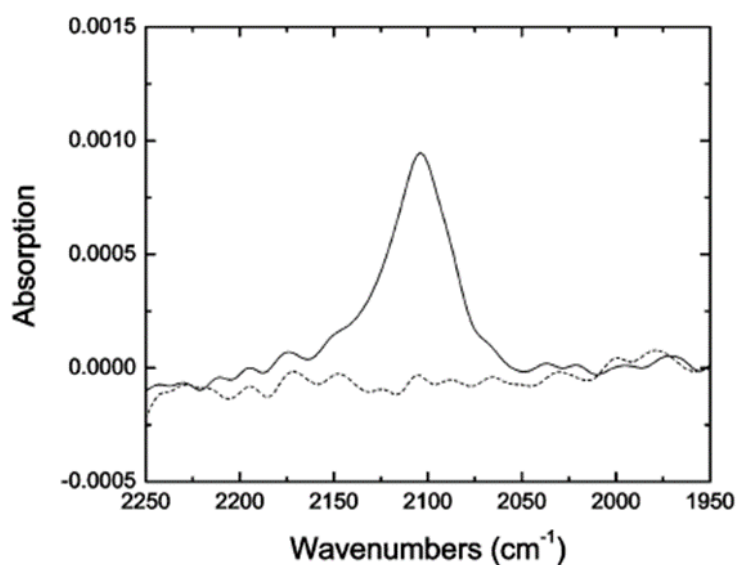


Figure 30: Analyse infraouge en angle rasant d'une monocouche : d'azoture de undécane thiol pure (en trait plein) et d'une SAM mixte d'azoture de undécane thiol et de décane thiol 50/50 (en pointillé).<sup>[91]</sup>

Il a été aussi montré que la durée de la réaction de CuAAC était d'au moins 3 h pour avoir une conversion totale de la surface (Figure 32).<sup>[89]</sup> Les analyses de XPS ont confirmé une telle réactivité de surface. En effet, grâce à l'XPS, on peut obtenir le signal d'un atome et de son environnement chimique. Ainsi, sur la Figure 31, il est possible d'observer le passage d'azote (au niveau du N1s) où il y a deux pics avant réaction de CuAAC à un triazole après réaction, puisqu'un des deux pics disparaît. Des monocouches de dérivés d'alcyne sur surface d'or ont aussi été réalisées, dans un premier temps en chimisorbant la molécule puis en réalisant la réaction de CuAAC sur la surface. Encore une fois, ils ont démontré la faisabilité d'une telle chimie lorsque le groupement immobilisé est un alcyne.<sup>[92]</sup> Des analyses spectroscopiques l'ont montré, puisque grâce au PIERS (polarized infrared external reflectance spectroscopy) le pic attribuable à l'alcyne disparaissait après réaction de surface (voir Figure 33). Les analyses XPS ont pu appuyer ses résultats puisqu'un pic de N1s apparaît après réaction de surface (voir Figure 34).

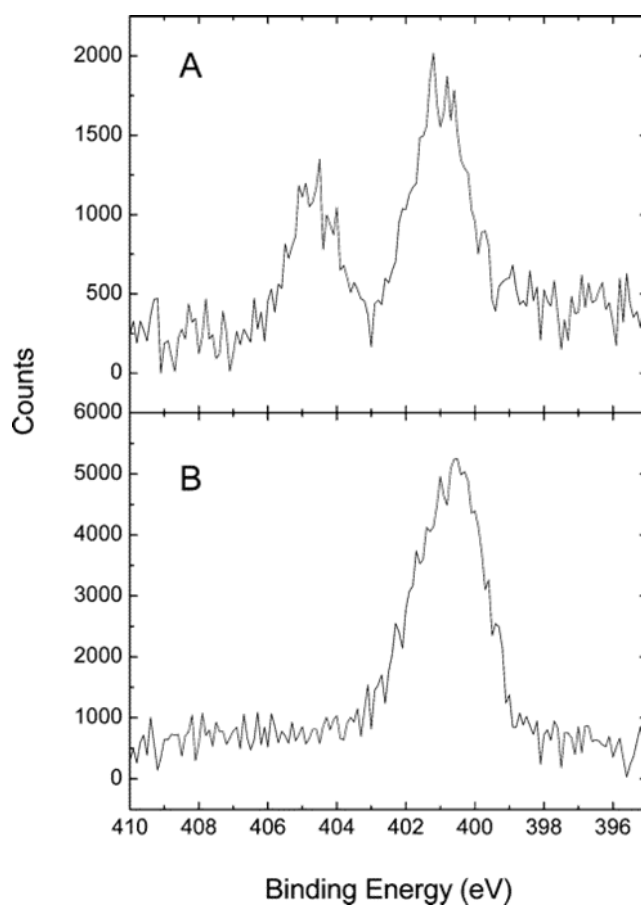


Figure 31: Spectre XPS de N1s d'une monocouche A avant CuAAC et B après CuAAC.



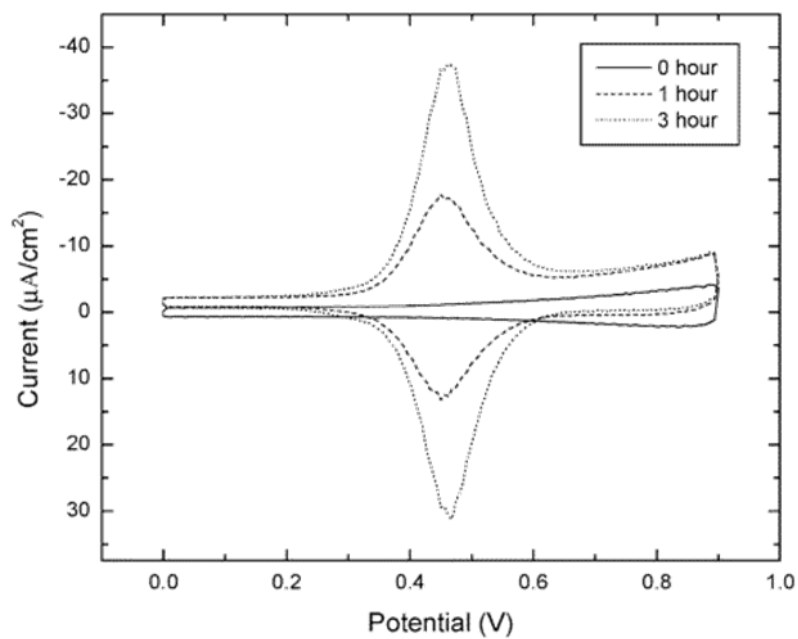


Figure 32: Courbe de voltammétrie cyclique après réaction au bout de 0 h, 1 h, 3 h de réaction.

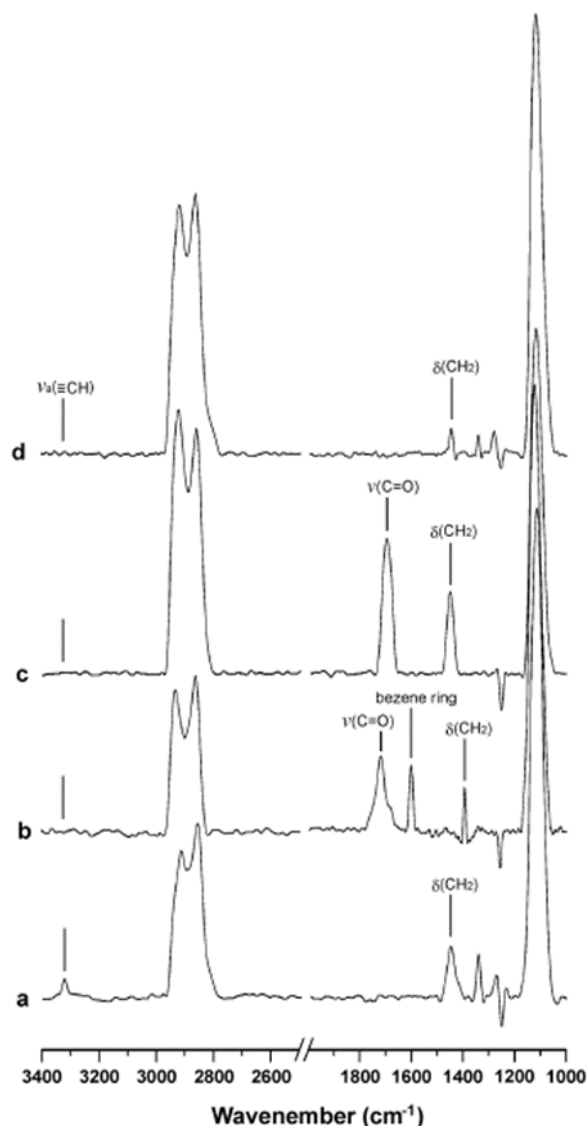


Figure 33: Analyse PIERS d'une monocouche d'alkanethiol terminé par une fonction alcyne a. avant CuAAC b,c,d après CuAAC fonctionnalisés par différents azures.

Des monocouches de molécules immobilisées sur surface de silice ont également été rapportées dans la littérature.<sup>[90],[93],[94]</sup> A l'instar de ce qui a pu être réalisé sur des surfaces d'or, les molécules comportant une terminaison azoture ont d'abord été immobilisées sur la surface, puis, comme pour l'or, la CuAAC a permis d'accrocher des groupements électroactifs à base de ferrocènes. Cette procédure a même été optimisée dans le cas des surfaces de silice (voir Schéma 4).<sup>[95]</sup> En effet, deux conditions de réaction différentes ont été testées en solvant anhydre et une autre en condition aqueuse.

En ce qui concerne les réactions de chimie click réalisées en conditions anhydres et où le catalyseur utilisé était à base de cuivre (I), une contamination indéniable au cuivre même après un rinçage important de la surface a pu être mise en évidence. De plus, cette réaction n'a pu avoir lieu que si un ligand a été ajouté au mélange réactionnel pour accélérer la réaction de chimie click. Inversement, en milieu aqueux et par simple addition de cuivre (II) et d'ascorbate de sodium, aucune contamination au cuivre n'a été observée, confirmant l'intérêt de la chimie click en solution aqueuse.

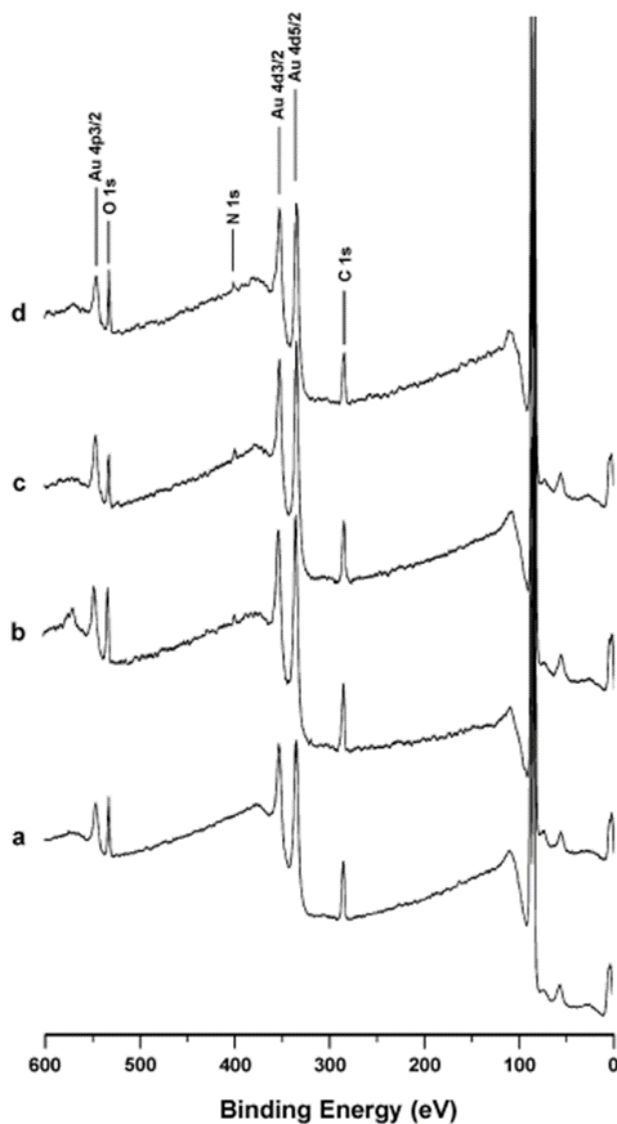


Figure 34: Analyse XPS de la monocouche d'alcane-thiol, avec des fonctions alcynes terminales a) avant la CuAAC. b) c) et d) après réaction avec différents substituents.<sup>[92]</sup>

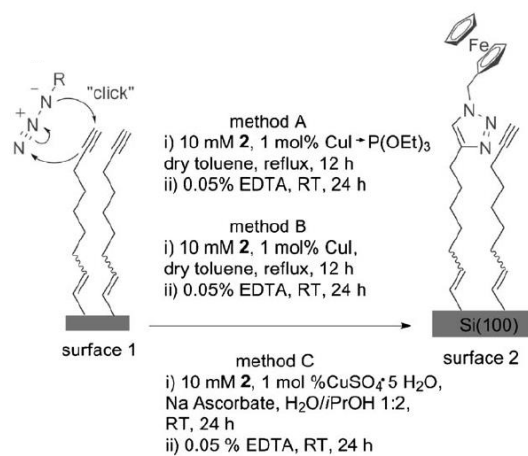


Schéma 4: Optimisation de la réaction de chimie click sur surface avec les méthodes A et B en condition anhydre et la méthode C réalisée en solution aqueuse.<sup>[95]</sup>

Il existe aussi la possibilité d'utiliser d'autres types de chimie click pour obtenir des surfaces fonctionnalisées. Deux réactions appartenant à la famille des chimies click « sans métaux » ont été étudiées : la ligation oxime et la thiol-ène click.<sup>[96]</sup> L'intérêt de ces réactions par rapport à la CuAAC réside dans le fait que la réaction ne nécessite plus l'utilisation d'un métal pour se faire, permettant de réduire les risques de contamination. De plus, ces réactions ont déjà été décrites pour la fonctionnalisation de surface.

La ligation d'oxime correspond à la condensation d'un dérivé carbonyle avec une alcoxyamine (Schéma 5). Cette condensation produit une oxime stable (là où la condensation d'une amine avec un dérivé carbonyle produit une imine instable en milieu aqueux). L'intérêt de cette réaction réside en plusieurs points : il s'agit d'une réaction à haut rendement en condition douce de réaction, elle est compatible avec d'autres fonctions organiques et elle est en théorie réversible. Cette approche constitue donc une réaction de choix dans le domaine biologique, pour la synthèse de peptides ou de protéines. Cette réaction a été décrite la première fois pour la fonctionnalisation de surface par Boncheva.<sup>[97]</sup> Cette réaction a été utilisée pour accrocher sur des surfaces d'or des oligonucléotides.

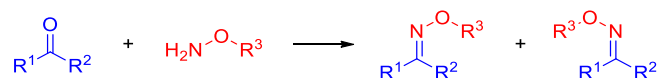


Schéma 5: Réaction de ligation oxime.

Cette stratégie a aussi été mise en œuvre pour fonctionnaliser des surfaces d'or et faire réagir par ligation oxime un groupement électroactif de type ferrocène (voir Schéma 6).<sup>[98]</sup> La voltammétrie cyclique a alors permis de démontrer le succès de cette approche. En effet, sur une SAM mixte composée de la chaîne alcoxyamine et d'un diluant, une cinétique de second ordre a été déterminée comme cinétique de réaction en surface (Figure 35).

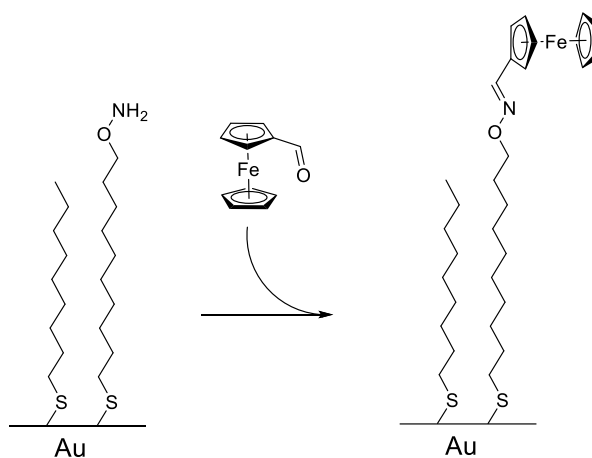


Schéma 6: Fonctionnalisation d'une surface d'or par ligation oxime.<sup>[98]</sup>

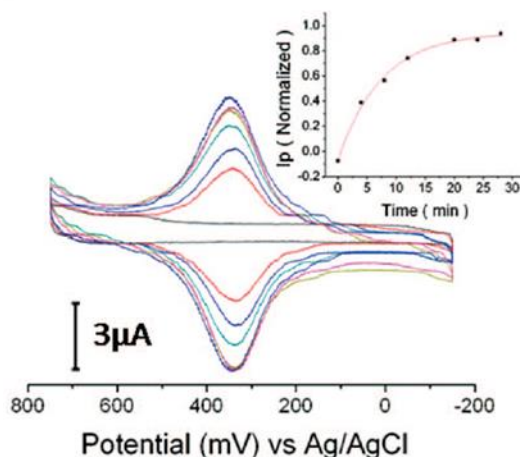


Figure 35: Étude par voltammétrie cyclique de la cinétique de la fonctionnalisation d'une surface d'or par ligation oxime.<sup>[98]</sup>

La ligation oxime est encore plus intéressante car la réaction a lieu en milieu éthanolique en présence des deux réactifs seuls.

La réaction de thiol-ène click est une réaction entre un thiol et un alcène, la forte propension du soufre à capter les radicaux permet une addition radicalaire du thiol sur l'alcène et permet ainsi la formation d'un thioéther (Schéma 7). Cette réaction porte aussi le nom de vulcanisation, puisqu'en chauffant thermiquement du butadiène, constituant du caoutchouc avec du soufre élémentaire, il était possible de créer des ponts disulfures permettant de réticuler le matériau (procédé présent dans la fabrication des pneus). Cette réaction est souvent utilisée dans la synthèse de polymères réticulés.

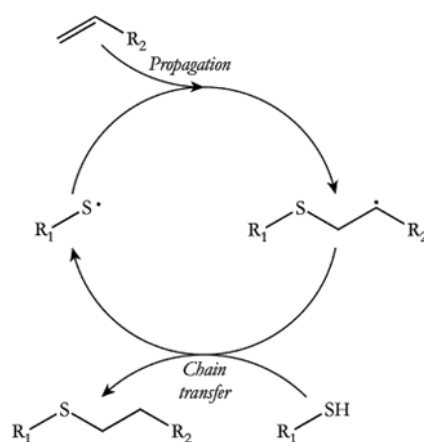


Schéma 7: Mécanisme de la thiol-ène click.

Dans la littérature, il a donc d'ores et déjà été reporté qu'il est possible de réaliser la chimie click sur une SAM d'alcanethiol sur de l'or ou de la silice. La réaction en condition douce est largement envisageable, puisqu'en plus d'être simple, elle n'entraîne aucune contamination et permet l'accroche de différents composés électroactifs, photoactifs etc...

## II.C Ferrocène

Le ferrocène est un complexe organométallique (Figure 36), découvert en premier lieu par Pauson et Tremaine,<sup>[99],[100]</sup> dont la structure fut élucidée par Fischer et Wilkinson (qui reçurent le prix Nobel de chimie de 1973 pour leurs travaux sur les complexes sandwich).<sup>[101],[102]</sup>

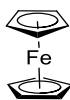


Figure 36: Molécule de ferrocène.

Le ferrocène est composé d'un cation de fer (II) pris en « sandwich » (d'où leur nom) entre deux anions cyclopentadiényles. Ce complexe dispose de plusieurs propriétés le rendant particulièrement intéressant en chimie. Il est thermiquement très stable (stable jusqu'à 400 °C) et il a une réactivité semblable à un aromatique, il va donc réagir fortement avec les électrophiles, et il s'oxyde de manière réversible et douce à faible potentiel en ferrocénium (vers 0,4 eV).<sup>[103]</sup> Cette capacité d'oxydation réversible fait qu'il sert d'étalon lors d'analyses d'oxydo-réduction et en particulier en électrochimie. De plus, il sert dans de nombreux domaines, tel que la santé (cette oxydation réversible le rendant intéressant pour des matériaux antibactériens ou comme agents thérapeutiques), il peut être utilisé pour la synthèse de dendrimères, où il servira à l'analyse électrochimique. Il peut être incorporé dans la synthèse de polymères qui grâce à cette même capacité d'oxydation réversible rendent le polymère hydrophile ou hydrophobe à volonté.<sup>[104],[105]</sup> Il peut aussi servir dans la synthèse d'analogues de produits phytosanitaires.<sup>[106]</sup> Il est aussi largement utilisé comme ligand pour des complexes organométalliques à architecture complexe, en particulier pour le design de complexes chiraux.<sup>[107]</sup>

Parmi les nombreuses réactivités connues, l'acylation de Friedel et Craft est un cas d'école (souvent utilisé lors de travaux pratiques). En effet, très réactif vis-à-vis de la substitution électrophile aromatique, le ferrocène réagit fortement avec les nombreux dérivés carbonylés (acide carboxyliques, chlorures d'acides etc...) disponibles (Schéma 8).<sup>[108],[109],[110],[111],[112]</sup>

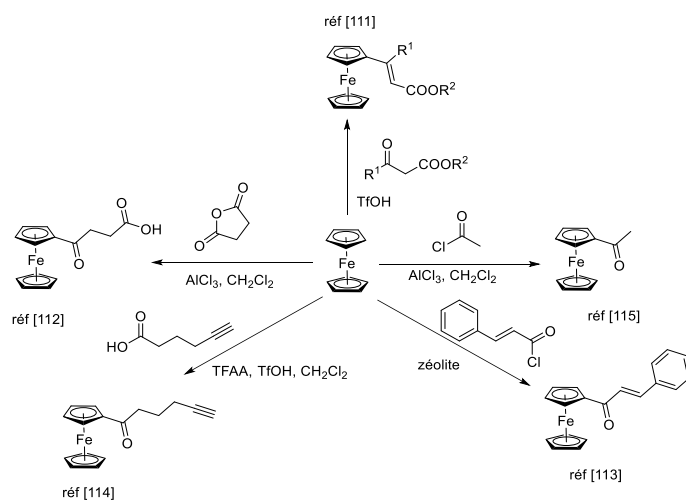


Schéma 8: Diverses utilisations de la réaction de Friedel-Craft pour la synthèse de dérivés de Ferrocène.

Les hydrogènes des cyclopentadiényles étant légèrement acides, le ferrocène dispose d'une grande réactivité vis-à-vis de la lithiation par les organolithiens. En déprotonant le ferrocène, il est possible d'introduire différents groupements parmi lesquels les groupements phosphorés (par ajout de  $R_2\text{PCl}$ ),<sup>[113]</sup> les thiols (ajout de  $\text{S}_8$ ),<sup>[114]</sup> les aldéhydes (ajout DMF),<sup>[115]</sup> des acides carboxyliques (utilisation de neige carbonique)<sup>[116]</sup> et les halogénés (utilisation d'iode  $\text{I}_2$  ou de tétrabromoéthane).<sup>[117]</sup> En utilisant un équivalent de *tert*-butyl lithium, il est possible d'obtenir un ferrocène monolithié.<sup>[118]</sup> Avec deux équivalents de *n*-butyllithium en présence d'un agent chélatant tel que la tétraméthylènediamine (TMEDA), on obtiendra majoritairement le dérivé dilithié du ferrocène.<sup>[119]</sup> alors que sans l'agent chélatant, le dérivé dilithié ne sera obtenu que comme produit minoritaire de la réaction, le produit majoritaire résultant étant le dérivé monolithié.<sup>[120]</sup> En effet, la gêne stérique de la base vis-à-vis du ferrocène explique cette différence dans la répartition des produits. La possibilité de réaliser des réactions de lithiation successives a permis dans certains cas de sélectivement fonctionnaliser un



cyclopentadiényle puis de fonctionnaliser l'autre par une seconde réaction de lithiation.<sup>[121]</sup> De nombreux électrophiles peuvent réagir par le biais de la lithiation du ferrocène (voir Schéma 9).

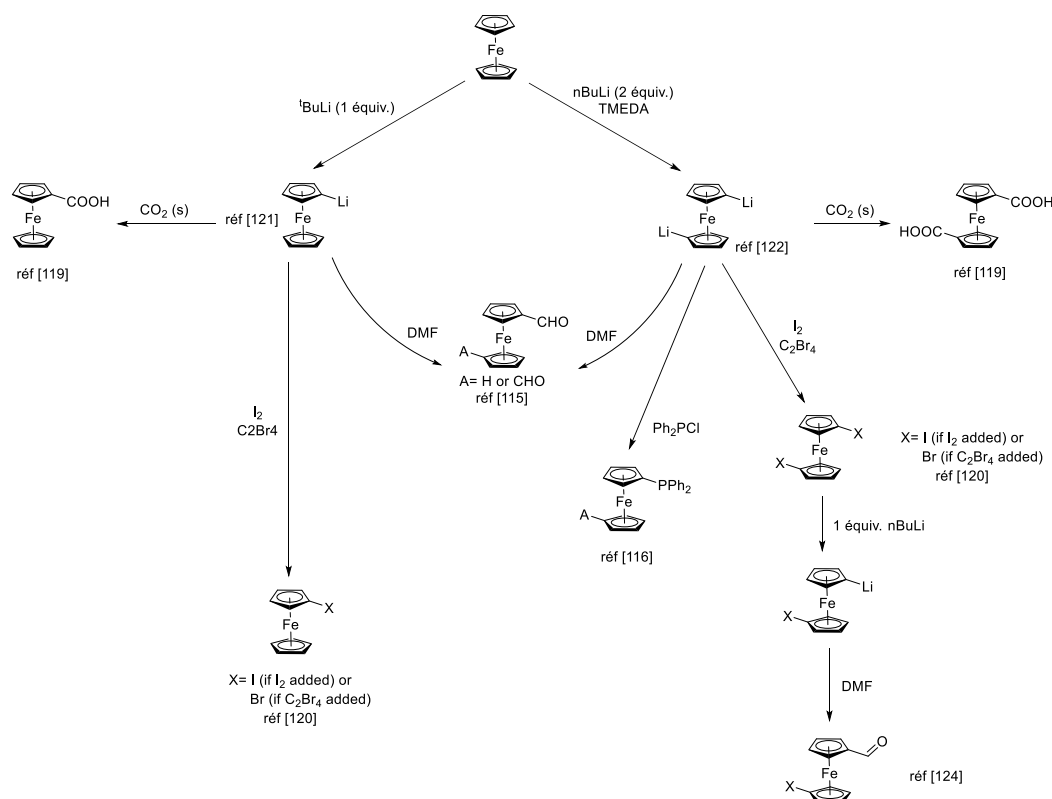


Schéma 9: Utilisation (non-exhaustive) de la lithiation dans la fonctionnalisation du ferrocène.

Une autre caractéristique intéressante du ferrocène réside en la possibilité de facilement former un carbocation en alpha du ferrocène, le carbocation associé étant particulièrement stable (stabilisation par mésomérie sur l'ensemble du ferrocène).<sup>[122]</sup> Cela permet de fonctionnaliser le ferrocène de manière douce, le carbocation en  $\alpha$  du ferrocène se formant facilement. C'est grâce à ce type de réactivité que des équipes de recherche ont pu réaliser la transformation du ferrocène-méthanol en différents dérivés en milieu non agressif avec un acide fort comme catalyseur (Schéma 10).<sup>[123]</sup> Notamment, des dérivés thiolés comme des thioéthers,<sup>[124]</sup> des thioacétates<sup>[125]</sup> ont pu être obtenus en utilisant cette stratégie.

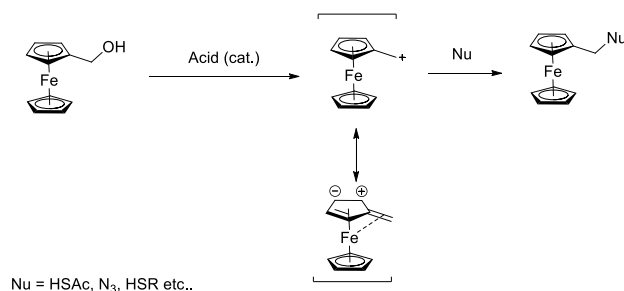


Schéma 10: Stabilité du  $\alpha$ -ferrocenylcarbénium lors de réaction de substitution nucléophile.

## Partie II Les outils chimiques appliqués à la chimie de surface

Dans le cadre de ce projet, il est important de réaliser des ferrocènes bifonctionnels. Ainsi, pour des ferrocènes possédant un premier substituant, il se trouvera soit sur le même cycle cyclopentadiényles, on obtiendra alors un composé 1,n ferrocène chiral à droite Figure 37. Soit sur l'autre cycle cyclopentadiényles, on obtiendra alors un composé achiral 1,1' ferrocène à gauche Figure 37. La stratégie de synthèse de ces composés est différente pour chaque stratégie. Suite à la première introduction d'un groupement, la lithiation peut conduire à un composé 1,2 lorsque le premier groupe facilite la coordination du lithium en position 2, comme une amine ou un oxygène permettant la stabilisation de l'anion lithium (Schéma 11).<sup>[126]</sup> Sinon, le lithium peut aussi par ajout de ligand s'ajouter sur la position 1' plus facilement.<sup>[127]</sup> Dans ce cas, l'ajout de la *N*-méthylpiperazine permet la fonctionnalisation sélective en position 1' à partir du ferrocène-carboxaldéhyde (voir Schéma 12).

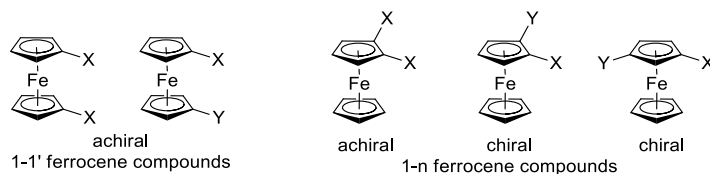


Figure 37: Nomenclature des ferrocènes bifonctionnalisés.

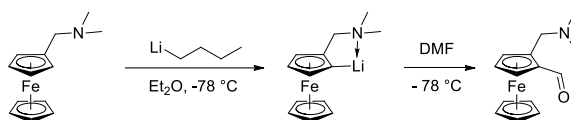


Schéma 11: Lithiation sélective en position 2 du ferrocène.

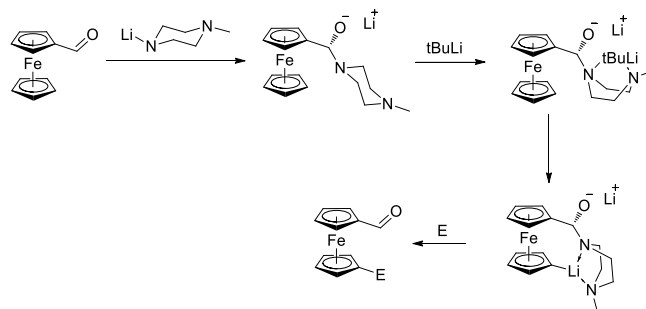


Schéma 12: Lithiation sélective en position 1' du ferrocène.

Ainsi, en partant de telles stratégies, la multi-fonctionnalisation a permis d'obtenir des composés comme le 1,2,3,4,5-pentabromoferrocène<sup>[128]</sup> et le 1,2,1',2'-tetraformylferrocène.<sup>[129]</sup> L'ajout d'un groupement protecteur en position 5 permet même la transformation du 1-fluoro-2-iodoferrocène en 1-fluoro-3-iodoferrocène.<sup>[130]</sup> Le ferrocène est très employé dans le domaine de la chimie click pour de nombreuses applications, comme la fonctionnalisation de surface, la chimie des carbohydrates, la bioconjugation, la synthèse de ligand pour la catalyse asymétrique.<sup>[131]</sup> Dans la plupart des cas, les réactifs présents pour réaliser la chimie click à partir du ferrocène sont l'éthynylferrocène, le 1-azidométhylferrocène, le 1,1'-diazidométhylferrocène. L'azidoferrrocène est aussi parfois employé dans certains cas. La réaction de CuAAC est réalisée aussi bien en milieu aqueux (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O et sodium ascorbate dans un mélange eau : alcool) qu'en milieu anhydre (CuI avec une base en solvant organique).

La manipulation du ferrocène peut se faire à l'air ambiant, mais les nombreuses réactions impliquant le lithium rendent la manipulation du ferrocène sous atmosphère inerte obligatoire. La purification se fait comme pour les différents composés organiques par cristallisation ou par colonne chromatographique. Mais l'intéressante capacité du ferrocène à s'oxyder a permis de créer des méthodes intéressantes de purification oxydante.<sup>[117]</sup> En effet, la purification par colonne chromatographique de certains dérivés (notamment les halogénoferrrocènes comme le 1-bromoferrrocène ou le dibromoferrrocène) peut s'avérer impossible. L'ajout de chlorure de fer (III) en concentration contrôlée permet de transformer les

## Partie II Les outils chimiques appliqués à la chimie de surface

impuretés non désirées en ferrocénium, passant ainsi en phase aqueuse et permettant d'isoler le composé désiré en phase organique (voir Schéma 13).

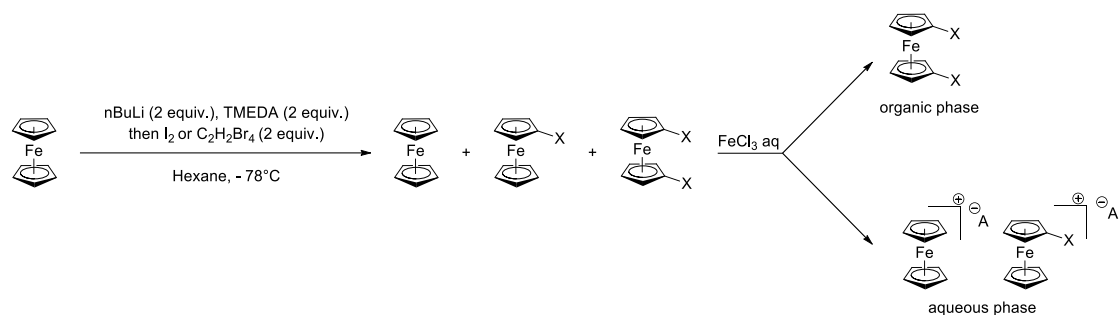


Schéma 13: Purification oxydante des halogénoferrocènes.

La chimie du ferrocène est très importante et seule une infime partie de la chimie du ferrocène a été décrite dans ce chapitre. C'est néanmoins en partant de ces bases que nous réaliserons la synthèse des synthons constitutifs de nos diodes moléculaires.

## Partie III : Synthèse des synthons et des diodes moléculaires

### III.A Synthèse des molécules « modèles » des diodes moléculaires : azoture sur ferrocène et alcyne sur ferrocène

Dans l'objectif d'obtenir des molécules répondant au cahier des charges précédemment cité, deux molécules ont été proposées, à savoir **Fc1** and **Fc2** (voir Figure 38). Elles ont aussi été proposées pour étudier l'influence de la position du triazole sur les propriétés électriques. En effet, comme le montre la Figure 38, deux isomères variant par la connexion du groupement triazole vis-à-vis du ferrocène peuvent être obtenus. Par rétrosynthèse, les deux molécules peuvent être synthétisées par une synthèse multi-étape (voir Schéma 14 et Schéma 24).

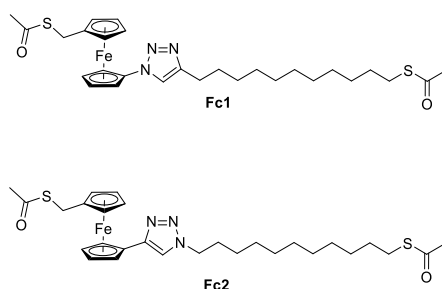


Figure 38: Les deux diodes moléculaires "modèles" à synthétiser.

La démarche rétrosynthétique permet de synthétiser la molécule **Fc1** en 8 étapes au total (voir Schéma 14). Les deux synthons (qu'on appellera le synthon ferrocène et la chaîne alkyne) donnent la diode moléculaire attendue par réaction de chimie click.

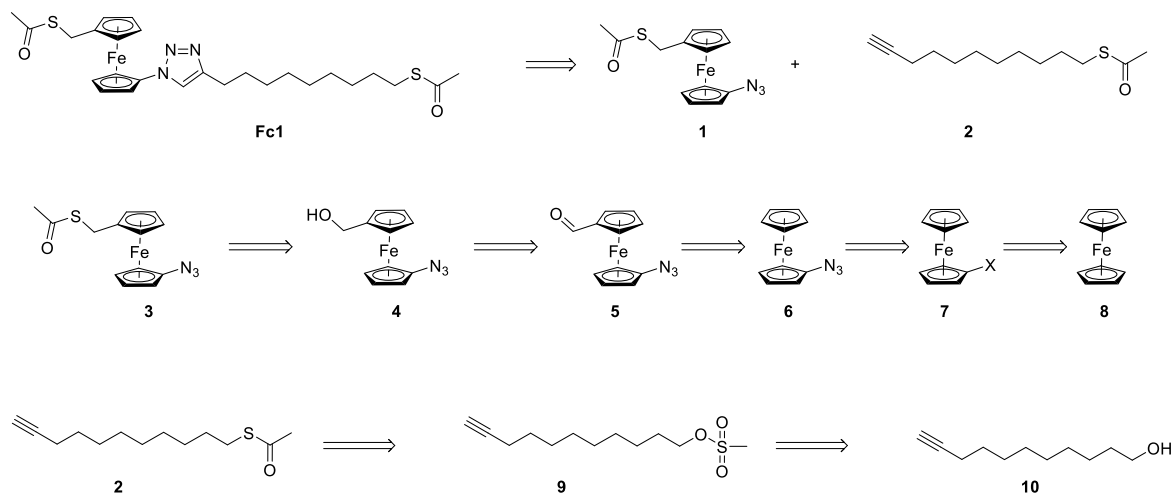


Schéma 14: Rétrosynthèse de Fc1.

En considérant les différentes molécules commercialement disponibles, le undécyn-11-ol **10** a été choisi comme réactif de départ. Concernant le 1-acétylthiométhyl-1'-azidoferrocène **3**, plusieurs voies de synthèses sont possibles (voir Schéma 15). Le ferrocène **8** peut être lithié très facilement. Par ajout d'un équivalent de *tert*-butyl lithium puis d'iode I<sub>2</sub>, il est possible d'obtenir le iodoferrocène **11**. Une synthèse du 1-iodo-1'-formylferrocène **12** a été décrite dans la littérature, synthétisé par une réaction de Vilsmeier Haack.<sup>[132]</sup> Un dérivé similaire, le 1-bromo-1'-formylferrocène **14** peut être obtenu en deux étapes. En partant du ferrocène **8**, l'addition de deux équivalents de *n*-butyllithium permet d'obtenir le dibromoferrocène **13**. Puis l'addition de *n*-butyllithium suivi par l'addition de *N,N*-diméthylformamide (DMF) permet la dissymétrisation du dibromoferrocène **13** en 1-bromo-1'-

formylferrocène **14**.<sup>[121]</sup> L'échange brome-azoture a été décrit dans la littérature.<sup>[133],[134],[135]</sup> Grâce à un équivalent de cuivre (I) (sous forme de CuI ou de CuCl), on forme un dérivé cuprate qui pourra réagir avec l'azoture de sodium, introduisant le groupement azoture sur le ferrocène **5**. En considérant que la réactivité de l'iode est supérieure à celle du brome, il est raisonnable de supposer que la même réaction d'échange azoture-halogène peut se produire sur le 1-iodo-1'-formylferrocène **12**. En obtenant le 1-azido-1'-formyl ferrocène **5**, la fonction aldéhyde peut être réduite grâce au borohydrure de sodium (NaBH<sub>4</sub>) et ensuite par réaction de l'acide thioacétique, il est possible de transformer l'alcool **4** en thioacétate **3** (voir Schéma 16).

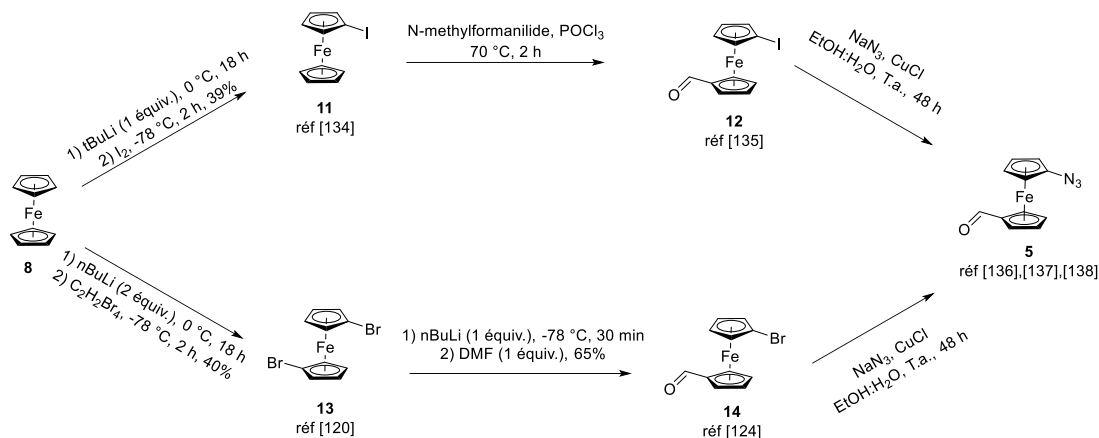


Schéma 15: Les diverses voies de synthèse possible pouvant donner le 1-azido-1'-formyl ferrocène **5**, à partir du ferrocène **8**.

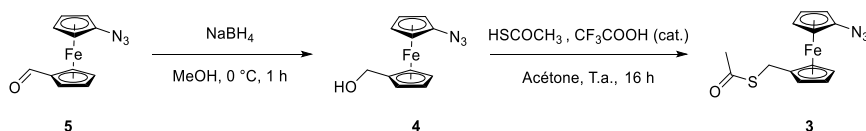


Schéma 16: La voie de synthèse envisagée du 1-azido-1'-acétylthiométhylferrocène **3**.

La synthèse de deux dérivés du ferrocène comportant un halogène a pu être réalisée : le iodoferrocène **11** et le dibromoferrocène **13**. La lithiation du dibromoferrocène **13** a permis d'obtenir le composé **14** avec un rendement de 65%. Néanmoins, l'échange halogène-azoture sur ce composé **14** a échoué. Afin de vérifier la faisabilité de la réaction, des essais ont été réalisés en parallèle sur des composés modèles comme le bromoferrocène **15** ou le iodoferrocène **11**. De plus la formylation du iodoferrocène **11** en 1-iodo-1'-formylferrocène **12** n'a pas fonctionné. Cependant, dans les deux cas, le composé cible **16** n'a pas été isolé, que ce soit en utilisant du NaN<sub>3</sub> avec du CuCl, ou du NaN<sub>3</sub> avec du CuI. Ces différents essais ont démontré clairement la difficulté synthétique pour introduire directement le groupement azoture sur le motif ferrocène (voir Schéma 17).

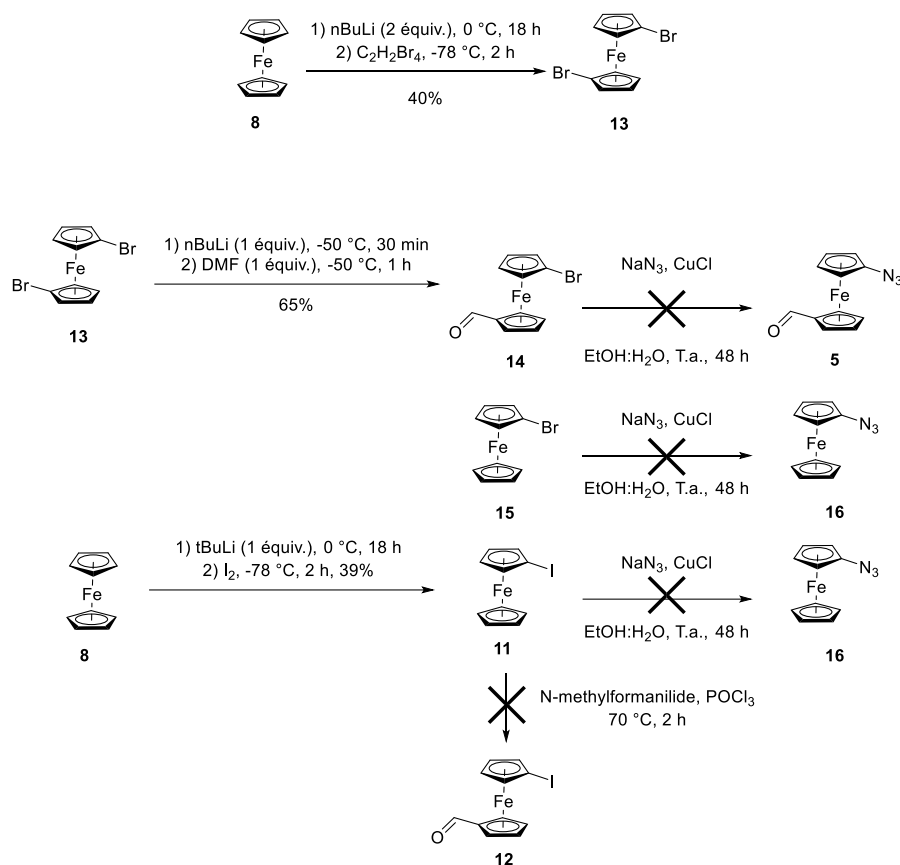


Schéma 17: Les différentes tentatives pour introduire un groupement azoture sur un ferrocène par échange halogène-azoture.

A chaque fois, le réactif de départ a été récupéré, ce qui a été prouvé par CCM et par analyse RMN. Une autre voie de synthèse a finalement été étudiée, en passant par la lithiation du 1,1'-dibromoferrocène **13** et l'ajout d'azoture de 2,4,6-triisopropylbenzenesulfonyle (sous forme de poudre hydratée) comme agent de fonctionnalisation. Cependant, les différentes tentatives réalisées n'ont pas permis d'obtenir le 1-bromo-1'-azidoférocène **18**. En revanche, le produit obtenu est le bromoferrocène **15**. Il a été isolé comme le produit majoritaire de la réaction (voir Schéma 18).

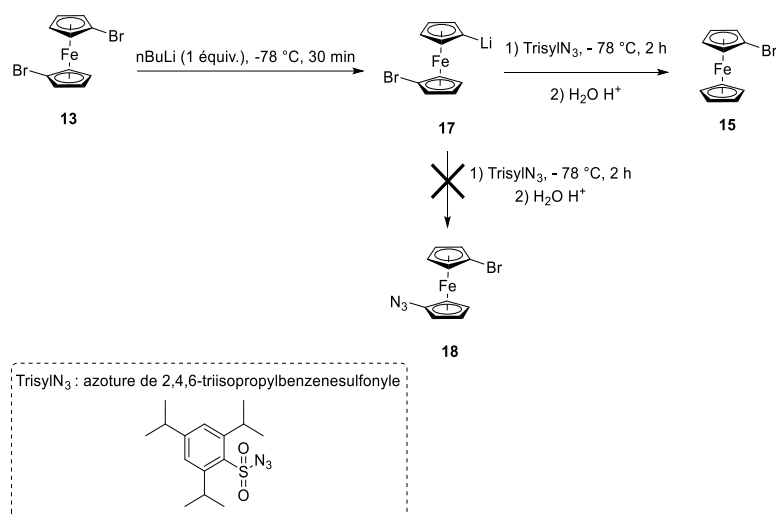


Schéma 18: Voie de synthèse examinée pour la préparation du composé **18**.



Les différents essais sur le bromoferrocène **15** ou le dibromoferrocène **13** n'ont pas permis d'obtenir le dérivé azoturé **5**, **16** ou **18**. Ces résultats semblent être en accord avec la littérature.<sup>[136]</sup> En effet, les deux voies de synthèse envisagées, à savoir la lithiation ou la réaction avec de l'iodure de cuivre ont de nombreux désavantages :

- La voie à l'azoture de sodium et au cuivre (I) donne des rendements de réactions très irréguliers, liés à un temps de réaction souvent très long.
- La voie reposant sur la lithiation ne marche pas à grande échelle. Surtout, cette approche est très dépendante du substrat étudié.

Face à l'impossibilité d'introduire directement le groupement azoture sur le ferrocène, une voie alternative a été envisagée, à savoir, introduire un espaceur CH<sub>2</sub> entre le ferrocène et l'azoture. Cette seconde approche a été plus fructueuse. En effet, en partant du ferrocène **8**, la dilithiation du ferrocène puis l'addition de DMF a permis d'obtenir du 1,1'-diformylferrocène **19**, avec des rendements de 80%.<sup>[115]</sup> Ensuite, en réduisant les fonctions alcools avec du borohydrure de sodium, le 1,1'-bis(hydroxyméthyl)ferrocène **20** a pu être obtenu avec un rendement de 90% (voir Schéma 19).

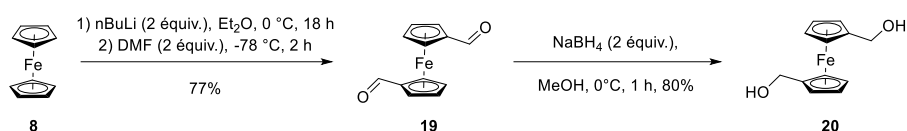


Schéma 19: Synthèse du 1,1'-bis(hydroxyméthyl)ferrocène **20** à partir du ferrocène **8**.

Ensuite, une réaction en milieu biphasique eau (à pH acide)/acétate d'éthyle a permis de faire une réaction de substitution nucléophile entre la fonction alcool et azoture, donnant la molécule **21** avec un rendement de 80%.<sup>[124]</sup> En contrôlant le temps de réaction (45 min), il est possible d'obtenir le dérivé monosubstitué, comportant une fonction alcool et une fonction azoture. Ensuite, en s'inspirant de la procédure de Misterkiewicz, il a été possible de transformer la seconde fonction alcool en fonction thioacétate **23** par réaction de l'acide thioacétique en catalyse acide (Schéma 20).<sup>[125]</sup>

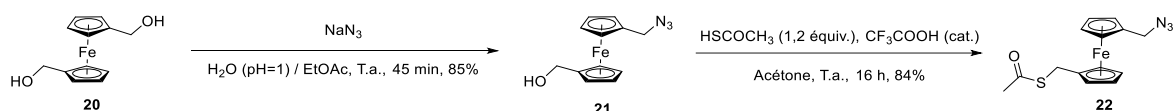


Schéma 20: Synthèse du 1-acétylthiométhylferrocène-1'-azidométhylferrocène **22** à partir du ferrocène diméthanol **20**.

Une première partie de l'assemblage ayant été obtenue, notre effort s'est alors porté sur la synthèse de la chaîne alcane comportant une fonction alcyne, et ceci dans l'objectif de pouvoir réaliser à terme une réaction de chimie Click entre ces deux partenaires. En ce qui concerne la chaîne alcane, cette dernière a été synthétisée en suivant les procédures rapportées dans la littérature.<sup>[137],[138]</sup> En partant du undécyn-11-ol **10** commercial et du chlorure de mésityle, la fonction alcool a pu être convertie en groupement mésylate avec un rendement quantitatif. L'alcool ayant été activé et converti en bon groupement partant, une réaction de **10** avec du thioacétate de potassium a permis par réaction de substitution nucléophile d'obtenir le dérivé thioacétate d'alcyne **2** de manière aisée et en deux étapes (voir Schéma 21).

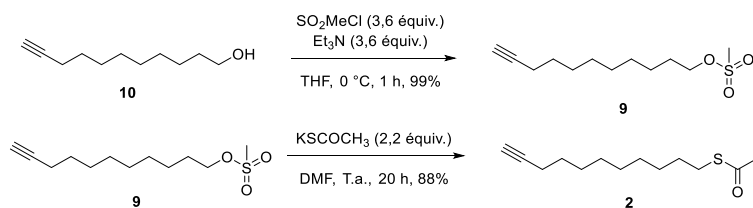


Schéma 21: Synthèse de la chaîne alcane à terminaison alcyne à partir du undécyn-11-ol **10**.

## Partie III : Synthèse des synthons et des diodes moléculaires

Les deux morceaux ayant été synthétisés, la possibilité de réaliser la réaction Click entre le ferrocène **22** et la chaîne alcyne **2** a été examinée. La réaction de chimie Click a été réalisée en solution, dans du DMF. Dans un premier temps la réaction a été testée en catalyse cuivre (I) directe (Schéma 22). Ainsi, les deux dérivés **2** et **22** ont été mis en réaction dans du DMF, et avec du CuI et un ligand permettant d'accélérer la réaction (en facilitant la dissociation du cation cuivre avec l'anion iodure, ici le *N,N,N',N'',N'''*-pentaméthyl-diéthylène-triamine PMDTA). **Fc3** a ainsi pu être isolé avec un rendement de 80%.

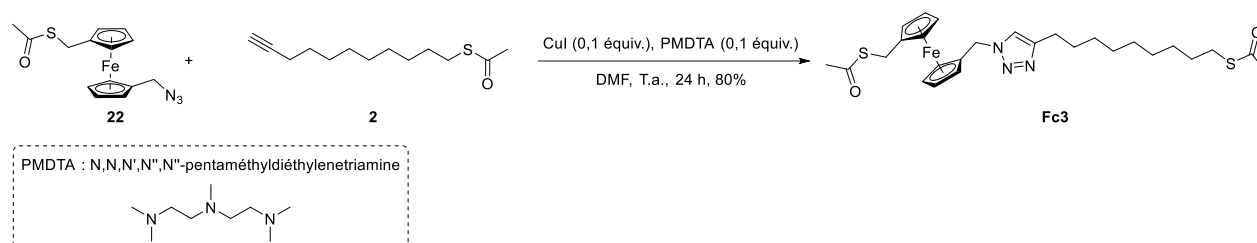


Schéma 22: Réaction de chimie Click en milieu anhydre, catalysée par du cuivre (I) entre les deux synthons **22** et **2**.

La possibilité de réaliser la synthèse de **Fc3** en milieu aqueux a aussi été examinée. En effet, dans l'optique de réaliser cette réaction ultérieurement sur des substrats d'or modifiés, l'utilisation de solvants moins solubilisants et évitant la dégradation des substrats a été examinée. Aussi, la réaction de chimie Click permettant la synthèse du composé **Fc3** a été réalisée dans deux mélanges de solvants, dans un mélange *tert*-butanol : eau (1 : 1) et dans un mélange éthanol /eau (1 : 1) avec du sulfate de cuivre comme catalyseur et de l'ascorbate de sodium comme co-catalyseur (voir Schéma 23). Dans les deux cas, le composé attendu **Fc3** a pu être obtenu avec un rendement variant entre 95 et 97%.

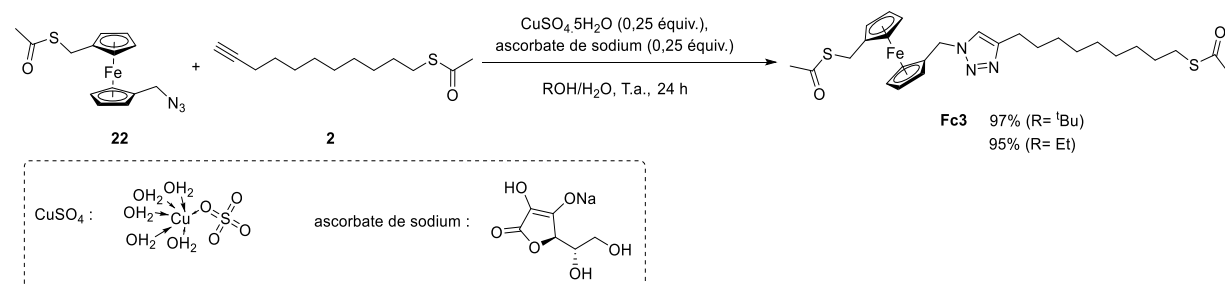


Schéma 23: Réaction de chimie Click entre les deux synthons **2** et **22** en milieu aqueux et en catalyse cuivre (II) réduit *in situ*.

Ainsi, si le produit de départ espéré **Fc1** n'a pas pu être obtenu, son analogue **Fc3**, quant à lui, a pu être préparé, avec néanmoins un espaceur  $\text{CH}_2$  introduit entre le ferrocène et le triazole (voir Figure 39).

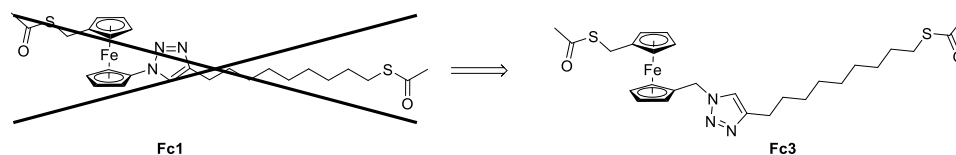


Figure 39: Échec de la synthèse de **Fc1** et obtention de la nouvelle diode **Fc3**.

Dans une seconde étape, une démarche rétrosynthétique comparable à celle développée pour **Fc1** et **Fc3** a été appliquée pour obtenir le second composé, à savoir la molécule **Fc2** (Figure 40). Il a ainsi pu être déterminé que ce composé pourrait être synthétisé en 8 étapes environ (voir Schéma 24).

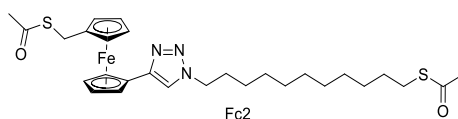


Figure 40: Diode moléculaire Fc2.

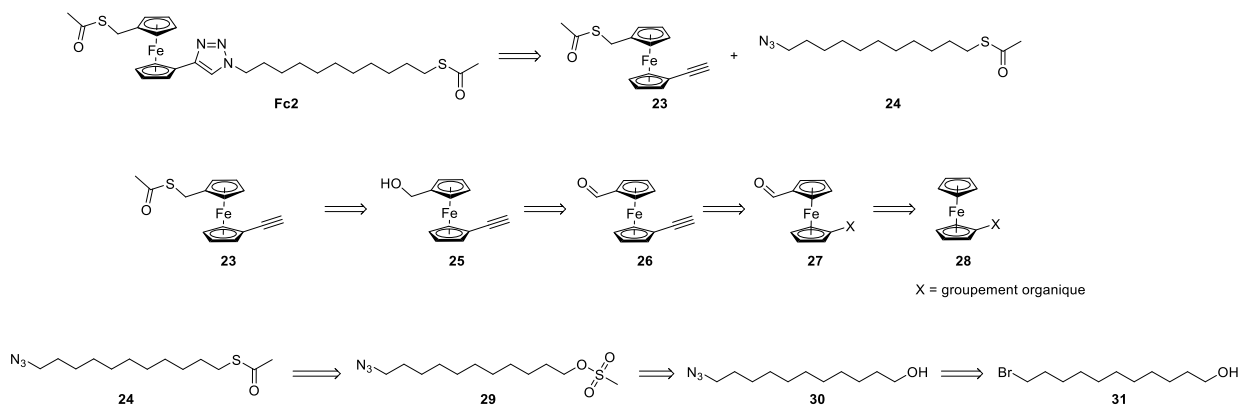
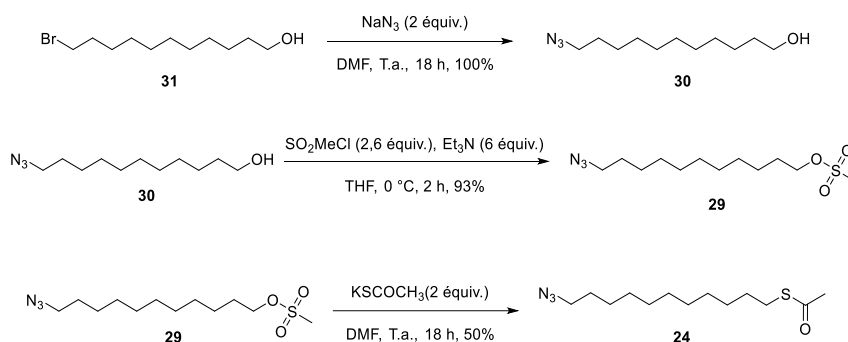


Schéma 24: Démarche rétrosynthétique appliquée à la molécule Fc2.

La chaîne alcane **24** a été synthétisée en suivant la littérature, en plusieurs étapes, en partant du 11-bromoundécane commercial **31**. Un échange entre le brome et l'azoture dans le DMF, permet la transformation du 11-bromoundécane **31** en 11-azidoundécane **30** avec un rendement égal à 50%. Ensuite, l'activation de la fonction alcool en mésylate **29**, puis en thioacétate permet d'obtenir la molécule cible **24** avec un rendement de 66% pour la dernière étape (Schéma 25).<sup>[139]</sup>

Schéma 25: Synthèse du 11-azidoundécane thioacétate **24**.

Pour le synthon ferrocène **23**, le ferrocénecarboxaldéhyde **32** est la molécule de départ. Cette dernière molécule subit une réaction de Friedel Craft conduisant au 1-acétyl-1'-formylferrocène **33**. Ensuite, une réaction de Vilsmeier Haack donne l'intermédiaire **34**, qui par traitement basique permet d'obtenir le 1-éthynyl-1'-formylferrocène **26**.<sup>[140]</sup> Ensuite, la réduction du groupement aldéhyde avec du borohydrure de sodium permet d'obtenir la 1-éthynyl-1'-méthanolferrocène **25**, qui, sous catalyse acide, permet d'obtenir le 1-éthynyl-1'-acétylthiométhylferrocène **23**, en s'inspirant du protocole décrit par Misterkiewicz (Schéma 26).<sup>[125]</sup>

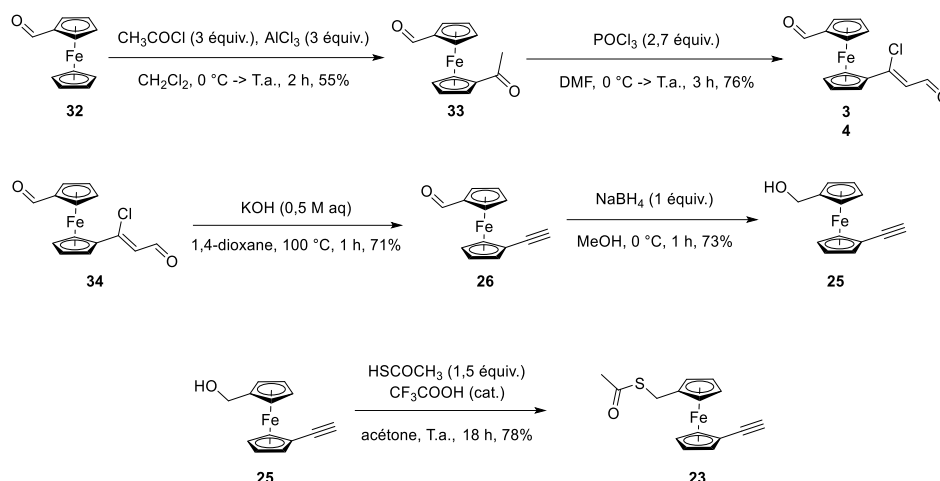


Schéma 26: Synthèse du 1-éthynyl-1'-acétylthiométhylferrocène **23** à partir du ferrocène-carboxaldéhyde **32**.

La réaction de chimie Click, permettant de synthétiser **Fc2**, a été réalisée comme précédemment dans les deux conditions suivantes : en milieu anhydre, avec de l'iodure de cuivre et de la PMDTA ou en milieu aqueux, en utilisant du sulfate de cuivre et de l'ascorbate de sodium. Dans les deux cas, la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire entre l'alcyne terminal **23** et l'azoture **24** en milieu aqueux et en milieu organique a permis d'obtenir **Fc2** avec des rendements similaires (Schéma 27).

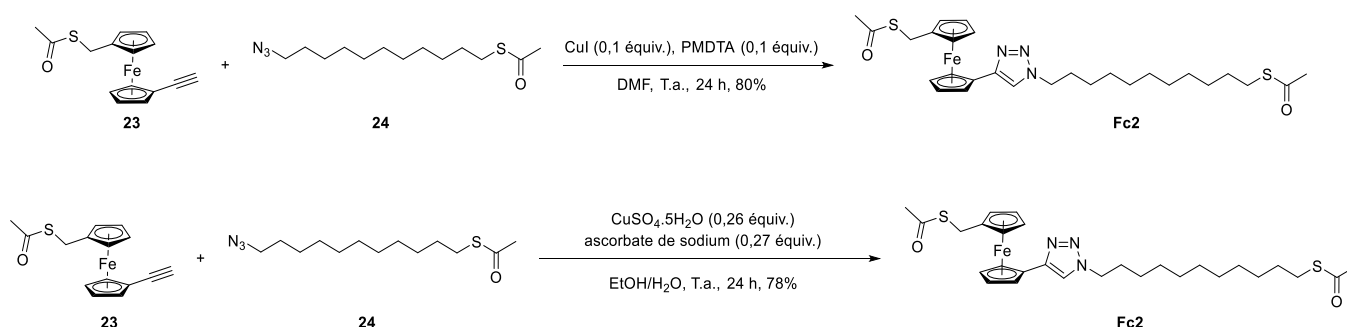
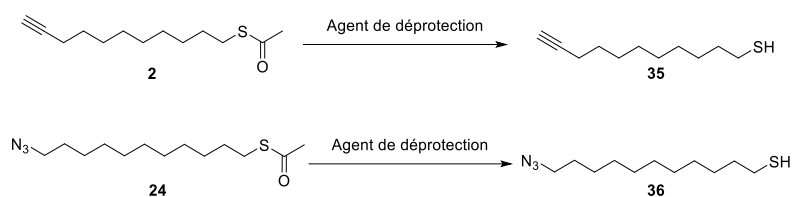


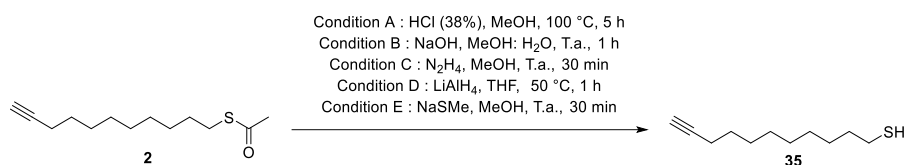
Schéma 27: Réaction de chimie click en milieu anhydre et aqueux donnant la molécule **Fc2**.

### III.B Etude de la déprotection des chaînes alcane : choix du meilleur agent déprotecteur

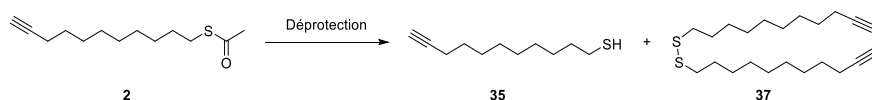
Afin de pouvoir tester nos composés **Fc2** et **Fc3** comme diodes moléculaires sur des substrats d'or, leur greffage sur ces substrats est donc obligatoire. Aussi, cette immobilisation ne peut être envisagée que par l'intermédiaire des chaînes thiolées. Afin d'optimiser l'efficacité de greffage tout en maintenant des taux de rectification élevés, la déprotection des chaînes alcanes **2** et **24** doit être réalisée préalablement au greffage. En effet, des travaux antérieurs rapportés dans la littérature ont démontré que le greffage direct de dérivés ferrocène en partant de chaînes thioacétyles réduisait fortement les taux de rectification. De même, la présence de quelques pourcents de chaînes disulfures réduit considérablement le taux de rectification.<sup>[59]</sup> Aussi, afin de s'assurer d'une déprotection efficace des chaînes thioacétyles **2** et **24** tout en minimisant la quantité de ponts disulfures, une étude poussée concernant la déprotection des chaînes alcanes a été réalisée et différents agents de déprotection ont été envisagés (Schéma 28).



Concernant la chaîne alcane à terminaison alcyne **2**, les différents agents de déprotection examinés ont tous été capables de déprotéger le groupement thioacétate de manière efficace, et l'acide chlorhydrique,<sup>[137]</sup> l'hydrate d'hydrazine,<sup>[141]</sup> le tétrahydure de lithium et d'aluminium,<sup>[52]</sup> l'hydroxyde de sodium<sup>[139]</sup> et le thiométhanoate de sodium<sup>[142]</sup> ont été examinés afin de déterminer quel agent de déprotection donnerait le thiol **35** avec la plus grande pureté possible (Schéma 29).



En effet, lors de la déprotection du composé **2** avec les différents agents précités, la formation du composé disulfure **39** a pu être détecté dans de nombreux cas (Schéma 30). Aussi, afin de déterminer le taux de disulfure formés, un contrôle de la pureté du composé **37** a été réalisé par RMN du proton.



Le Schéma 31 résume les proportions de thiols **35** et de disulfure **37** obtenues pour les différentes conditions. La détermination de la proportion en thiol et disulfure se fait grâce à la RMN du proton et un exemple de spectre obtenu est présenté en Figure 41. En effet, le signal RMN du thiol (dans le cas des thiols linéaires de type alcane) est un signal autour de 2,5 ppm et consiste en un quadruplet. A l'inverse, le signal du disulfure consiste en un triplet autour de 2,6 ppm. Ainsi, en intégrant les signaux respectifs de chaque composé, il a été possible d'obtenir les proportions  $n_{\text{thiol}}$  et  $n_{\text{disulfure}}$ .

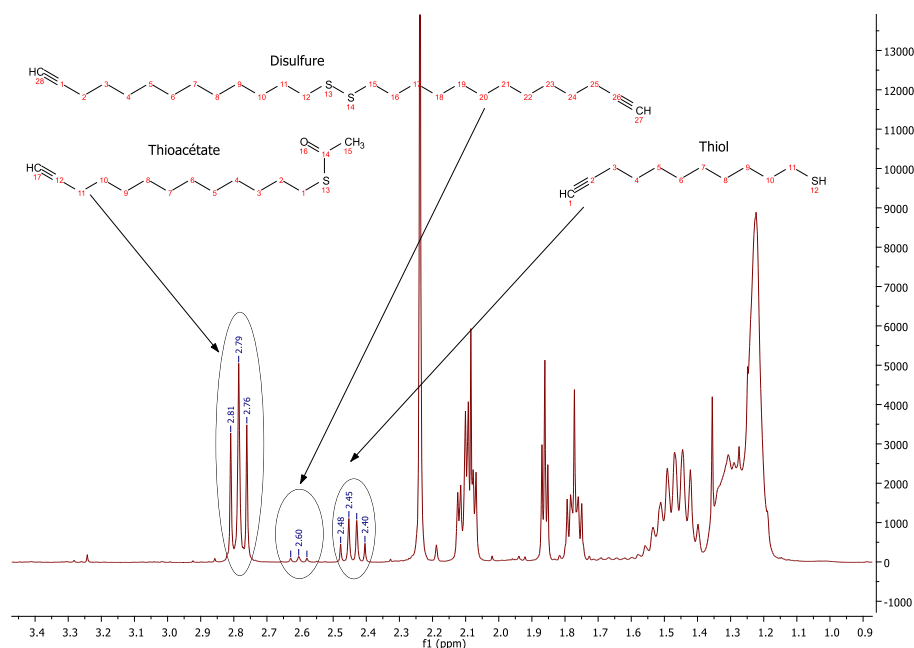
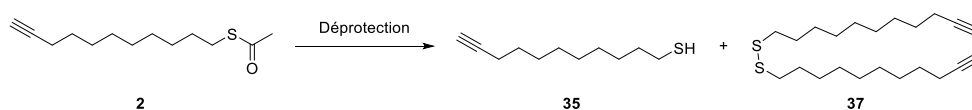


Figure 41: Spectre RMN montrant la position du CH<sub>2</sub> du thiol, du disulfure et thioacétate.



Conditions	% thiol	% disulfure
A	97	3
B	51	49
C (conversion incomplète du thioacétate)	50	50
D	98	2
E	98	2

Schéma 31: Résultats de l'étude RMN visant à déterminer les proportions de thiol 35 et de disulfure 37 lors de la déprotection du composé 2.

Pour être intéressante pour une utilisation industrielle future, la procédure doit être réalisable en une journée, rapide et peu complexe à mettre en œuvre, mais aussi donner la pureté en thiol la plus élevée. Les méthodes intéressantes (Schéma 31) sont donc la déprotection avec l'acide chlorhydrique, le tétrahydure de lithium et d'aluminium, ainsi que le thiométhanoate de sodium. La déprotection à la soude a l'inconvénient d'offrir des puretés très peu reproductibles, et la méthode à l'hydrazine hydratée ne donne qu'une conversion incomplète de la fonction thioacétate. Même avec cela, la pureté en thiol reste très faible avec cette méthode. Le thiométhanoate de sodium a l'avantage de produire du méthanthiol 38, qui peut servir de réactif sacrificiel si le milieu est oxydant, évitant la conversion du thiol 35 en disulfure 37 par la formation du composé 39 (Schéma 32).<sup>[142]</sup>

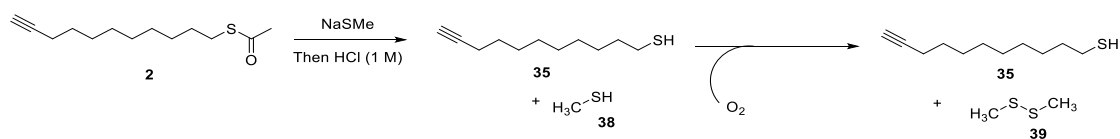


Schéma 32: Intérêt du thiométhanoate de sodium pour la déprotection du thioacétate 2.



## Partie III : Synthèse des synthons et des diodes moléculaires

Pour la chaîne alcane à terminaison azoture **24**, trois conditions de déprotection ont été testées. Les trois conditions, décrites dans la littérature,<sup>[89],[139],[142]</sup> ont permis d'obtenir le thiol **36** avec une excellente pureté (>95% en thiol) (Schéma 33).

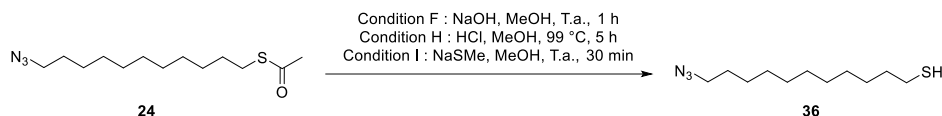


Schéma 33: Les conditions expérimentales de la déprotection du 11-azidoundécane-1-thioacetate **24**.

Il a été possible d'obtenir deux molécules dites « modèles » **Fc1** et **Fc3** car la configuration très asymétrique de ces molécules les rend similaire aux diodes moléculaires connues et étudiées dans la littérature. Néanmoins, dans la perspective de moduler très finement les propriétés de rectification électrique de ces diodes moléculaires, la modification de la position du groupement triazole au sein de la chaîne carbonée a été envisagée. Aussi, afin d'étudier ce paramètre, une vaste gamme de composés peut être synthétisée. Cependant, devant la complexité des synthèses et le nombre de molécules cibles à préparer, il a été imaginé de développer une méthodologie de synthèse simple permettant d'accéder à une vaste gamme de composés tout en minimisant au possible les efforts synthétiques. Pour être efficace, un maximum de réactifs commerciaux devra être également utilisé.

### III.C Développement méthodologique d'une famille de diodes moléculaires par réactions de Friedel Craft successives

Face à l'importance d'obtenir une gamme de diodes moléculaires suffisantes pour in fine réaliser une relation structure-propriété, une série de molécules de structure  $\text{CH}_3\text{COSC}_n\text{FcC}_m\text{TrzC}_p\text{SCOCH}_3$ , où  $m, n$  et  $p$  sont des entiers naturels et où Trz représente le triazole a dû être synthétisée (voir Figure 42).

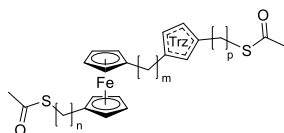


Figure 42: Structure des diodes moléculaires recherchés.

Il s'est agi alors de s'intéresser à la synthèse de deux familles de composés, puisque deux séries isomères de position existent. Comme le démontre la rétrosynthèse, il existe les molécules dont le ferrocène dispose d'une fonction azoture et qui peut réagir avec une chaîne alcyne (En haut de la Schéma 34). Mais une seconde configuration existe également, où le ferrocène possède une fonction alcyne et peut donc réagir avec une chaîne azoture (En bas du Schéma 34).

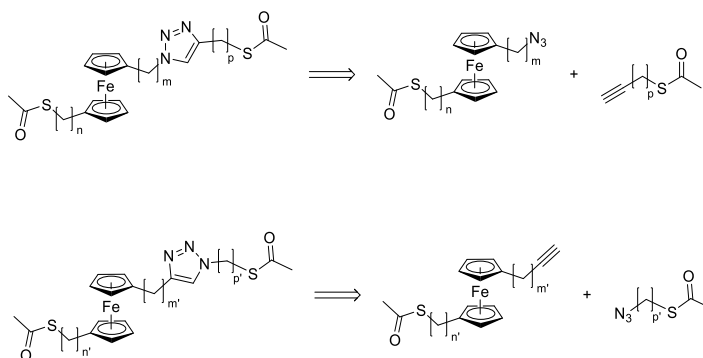
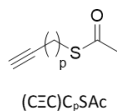


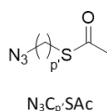
Schéma 34: Rétrosynthèse des deux isomères possibles, donnant deux séries de synthons à préparer.

Il est alors possible de remplir différents tableaux pour faire un inventaire des synthons disponibles. Un tableau donnant les chaînes alcanes disponibles avec une terminaison alcyne (voir Figure 43) ou azoture (voir Figure 44). Un tableau donnant les synthons possibles synthétisables à partir du ferrocène et disposant soit d'une fonction alcyne (voir Figure 45) soit d'une fonction azoture (Figure 46).



p	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Molécule											

Figure 43: Tableau donnant les différentes chaînes alkynyl-1-thioacétate synthétisables.



p'	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Molécule											

Figure 44: Tableau donnant les différents n-azidoalkyl-1-thioacétate synthétisables possibles.

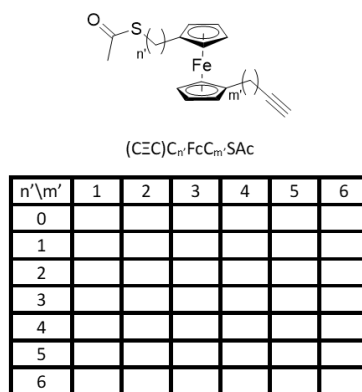


Figure 45: Tableau donnant les différents 1-(alkynyl)-1'-(n-thioacetylalkyl)ferrocène synthétisables.

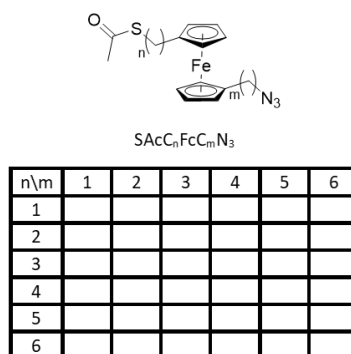


Figure 46: Tableau synthétiques des différentes molécules possibles pour obtenir des 1-(n-azidoalkyl)-1'-(n-acetylthioalkyl)ferrocène.

Nous évoquerons en premier lieu les synthèses réalisées dans la première configuration (à savoir dans le cas où le ferrocène dispose d'une fonction azoture) puis dans un deuxième temps, nous évoquerons les synthèses réalisées pour la seconde configuration (dans le cas où le ferrocène comporte cette fois-ci une fonction alcyne).

### III.C.1 Synthèse des dérivés de 1-alkylazido-1'-alkylthioacetylferrocène

En appliquant la démarche rétrosynthétique précédente, les composés ferrocène peuvent se préparer en un minimum de 4 étapes (voir Schéma 35). Cependant, deux conditions importantes s'imposent :

- Réaliser l'introduction des chaînes alcanes sur le motif ferrocène.
- Introduire des groupements fonctionnels suffisamment robustes sur les deux chaînes alkyles afin qu'aucune réaction parasite n'intervienne au cours de la synthèse. En particulier, les groupements fonctionnels devront pouvoir être activés sélectivement le moment venu.

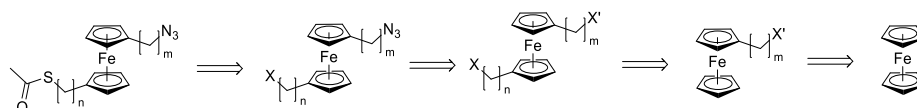


Schéma 35: Rétrosynthèse des composés 1-alkylazido-1'-alkylthioacetylferrocène.

Comme évoqué dans l'introduction, l'acylation de Friedel-Craft est une réaction très utilisée pour l'introduction de groupements organiques sur le ferrocène. Néanmoins, son équivalent concernant les chaînes alcanes, à savoir l'alkylation de Friedel-Craft est moins utilisée quand le nucléophile est le ferrocène (voir Schéma 36). En effet, la forte réactivité du ferrocène fait que la plupart du temps, après une réaction d'alkylation, la formation d'un mélange de produits mono, bis, tris, ... substitués est souvent

## Partie III : Synthèse des synthons et des diodes moléculaires

observée, rendant le rendement de ces réactions très faible.<sup>[143]</sup> Des réactions d'alkylations ont cependant pu être réalisées dans des cas particuliers avec de bons rendements, mais en présence de réactifs particuliers et substrats particuliers.<sup>[144]</sup> Ainsi, il est difficilement envisageable, aux vues des réactifs en question (chaînes alcanes longues comportant des groupements azides ou alcynes), de réaliser une alkylation de Friedel-Craft « classique ». Une des solutions serait de passer par l'acylation de Friedel-Craft, en réalisant l'addition d'un chlorure d'alcanoyle puis de réduire la fonction cétone.

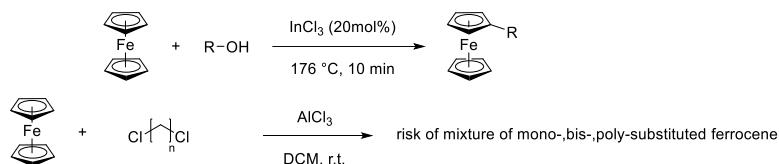


Schéma 36: L'alkylation de Friedel-Craft dans le cas du ferrocène.

Cependant, la méthode classique de réduction des cétones sur un ferrocène se fait par la réduction de Clemmensen (voir Schéma 37). Si cette réaction reste très sélective, cette réaction est maintenant très peu utilisée en laboratoire, en raison des réactifs utilisés, à savoir, un amalgame de mercure/zinc en milieu acide.<sup>[52],[55],[56],[59]</sup> Face aux préoccupations environnementales actuelles, cette réaction est largement abandonnée. Aussi, une alternative a donc été cherchée à cette réaction.

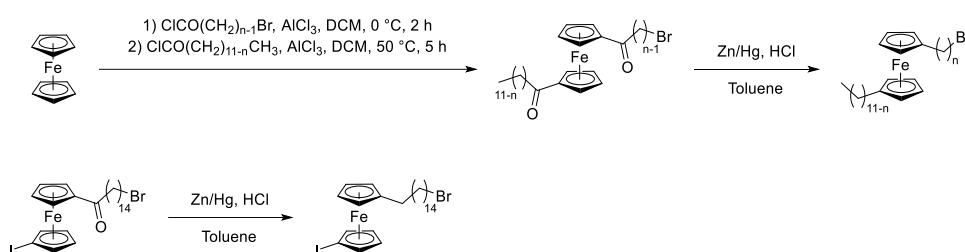


Schéma 37: Réduction de la fonction cétone par la réaction de Clemmensen.

Il semble important de recourir à d'autres méthodes pour la réduction de la fonction cétone en alpha du ferrocène. Aussi, dans l'objectif de tester une réaction de réduction qui serait appropriée pour notre projet, une réaction de réduction à l'aide du borohydrure de sodium a permis d'obtenir en réaction one-pot le 1-(4-chlorobutyl)ferrocène **40** à partir du ferrocène **8**.<sup>[145]</sup> En réalisant en premier lieu une réaction de Friedel-Craft avec du chlorure de 4-chlorobutyryle en présence de chlorure d'aluminium puis, sans purification, une réaction de réduction avec du borohydrure de sodium, le 1-(4-chlorobutyl)ferrocène **40** a pu être obtenu avec un rendement de 90% (voir Schéma 38). Cette technique a l'avantage de permettre la réduction de la cétone de manière simple, mais l'utilisation du diglyme comme solvant rend la purification complexe. Le diglyme est un solvant trop lourd pour être éliminé et se retrouve comme impureté principale à la fin de la réaction.

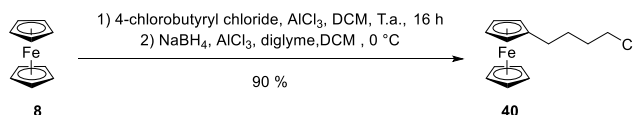


Schéma 38: Réaction d'alkylation one-pot d'alkylferrocène, par réduction avec NaBH<sub>4</sub>.<sup>[145]</sup>

Un autre type de réduction a également été étudié, toujours en partant d'un ferrocène fonctionnalisé par une réaction d'acylation de Friedel-Craft. En mélangeant le chlorure d'aluminium et un complexe borane-*tert*-butylamine en première étape puis en ajoutant les dérivés ferrocène **41** et **42**, il a été possible d'obtenir les produits de réduction correspondants **43** et **44** avec des rendements respectifs de 85 et 88% (Voir Schéma 39).<sup>[58]</sup>

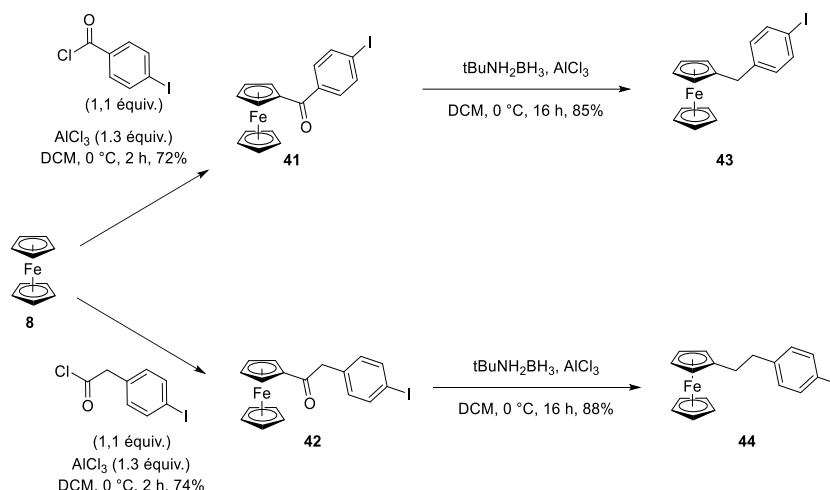


Schéma 39: Réaction de réduction de la fonction cétone par le complexe borane-tert-butylamine.<sup>[158]</sup>

C'est cette dernière réaction qui a été retenue pour la réalisation des synthons. L'introduction de groupements thioacétates et de groupements azotures restait alors à élucider pour réussir la synthèse de nos différents synthons. En partant du thioacétate de potassium  $\text{KSCOCH}_3$  ou de l'azoture de sodium  $\text{NaN}_3$  tous deux commerciaux, la solution la plus simple pour l'introduction de ces deux groupements en position terminale de nos chaînes alkyles est de réaliser une réaction de substitution nucléophile à partir d'un dérivé halogéné, comme cela a été décrit dans la littérature (voir Figure 47).<sup>[146],[147]</sup>

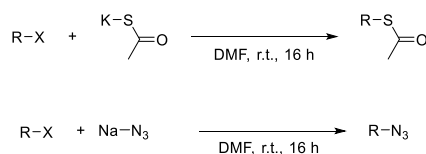


Figure 47: Réaction de substitution nucléophile d'halogénoalcane permettant l'introduction des groupements azoture et thioacétate.<sup>[146],[147]</sup>

Au final, il faut donc introduire deux chaînes halogénées sur notre ferrocène par réaction de substitution nucléophile. La stratégie choisie est alors d'insérer successivement les deux chaînes halogénées avec des halogènes différents sur chaque chaîne par une réaction d'acylation de Friedel-Craft. Puis, après réduction des fonctions cétones sur les deux chaînes, il s'agit alors de faire réagir l'halogène le plus réactif pour introduire soit le groupement thioacétyle ou azoture. Dans une seconde étape, l'halogène le moins réactif peut lui-même être substitué. En prenant en compte les chaînes commercialement disponibles, il semble intéressant d'appliquer cette démarche en prenant comme halogène un brome et un chlore, le chlore étant moins réactif que le brome. Il est à noter que dans la littérature, les exemples de fonctionnalisation successive de ferrocène par réaction de Friedel-Craft tels qu'envisagés dans ce projet sont peu nombreux. Seuls quelques cas de fonctionnalisation de ferrocène avec du chlorure d'acétyle sont rapportés.<sup>[140],[148],[149]</sup> Également, la fonctionnalisation successive du ferrocène avec deux chaînes alcanoyles a été décrite dans la littérature. Cependant, ces chaînes ne comportaient pas de groupements réactifs terminaux, facilitant la fonctionnalisation du ferrocène, et évitant la présence de réactions parasites.<sup>[56]</sup>

Ainsi, en s'inspirant de la procédure développée par Wang et al.,<sup>[58]</sup> et en partant du ferrocène **8**, il a été testé une méthodologie de synthèse par réactions de Friedel-Craft successives. Après l'introduction des deux chaînes alcanes et leur réduction, la chimiosélectivité entre le brome et le chlore permet d'échanger sélectivement un azoture avec un brome et un thioacétate avec un chlore (voir Schéma 40).

## Partie III : Synthèse des synthons et des diodes moléculaires

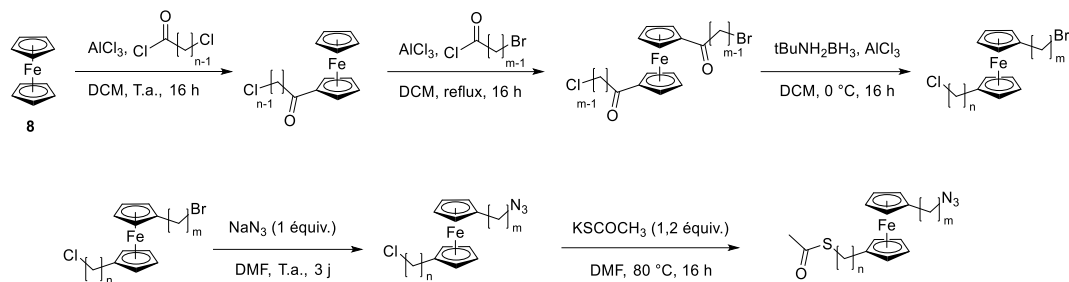
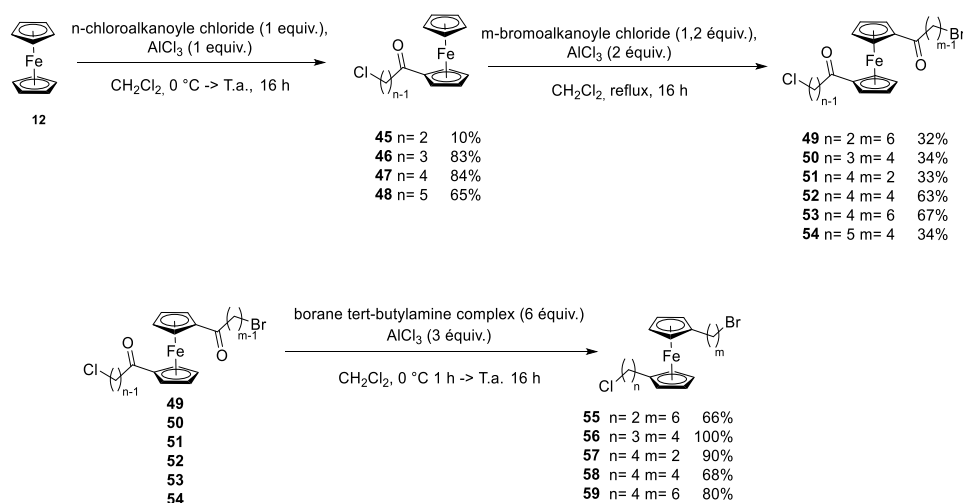
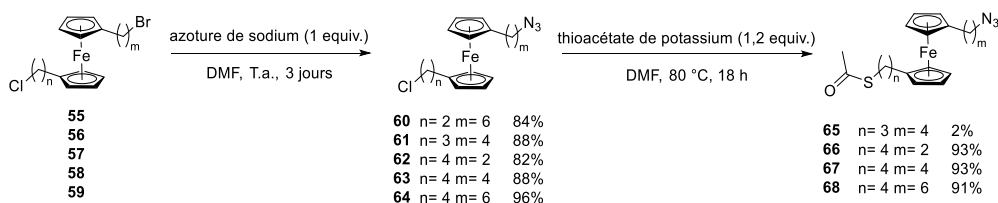


Schéma 40: Etapes synthétiques pour l'obtention du 1-(n-azidoalkyl)-1'-(n-thioacetylalkyl)ferrocène.

Cette procédure a permis de produire plusieurs dérivés de type 1-(n-chloro-1-oxoalkyl)-1'-(n-bromo-1-oxoalkyl)ferrocène (**49-54**). Ces derniers dérivés donnent par réduction des deux fonctions cétones, les synthons recherchés (**55-59**) (voir Schéma 41).

Schéma 41: Les différents 1-(n-chloroalkyl)-1'-(n-bromoalkyl)ferrocènes **55-59** obtenus par réactions de Friedel-Craft successives.

Le brome est plus réactif que le chlore, ainsi l'échange brome-azoture se fait à température ambiante, pendant 3 jours puis l'échange chlore thioacétate se fait une nuit à 80 °C, donnant les dérivés utilisés pour la chimie click (**65-68**) (voir Schéma 42).

Schéma 42: Synthèse des 1-(n-azidoalkyl)-1'-(n-thioacetylalkyl)ferrocènes **65-68** à partir des 1-(n-chloroalkyl)-1'-(n-bromoalkyl)ferrocènes **55-59** avec leur rendements associés.

Plusieurs composés comportant une fonction azoture et thioacétate ont pu être synthétisés. Néanmoins, le thioacétate de potassium est un réactif pouvant se dégrader lorsqu'il est en contact avec l'air ou l'humidité, le rendant inutilisable. Une alternative à l'échange chlore-thioacétate a été mise en œuvre en réalisant l'échange chlore-éthylxanthate. Ainsi, avec le composé **63**, le composé **69** a été synthétisé en réalisant l'échange chlore-éthylxanthate (voir Schéma 43). Ce type de groupement soufré a été étudié pour ses propriétés à former des monocouches auto-assemblées en surface,<sup>[150]</sup> mais beaucoup moins

pour son influence sur la rectification. De plus, l'échange se fait à température ambiante. Le traitement du composé **67** avec le thiométhanoate de sodium a permis d'isoler le composé attendu **70** avec un rendement de 90% (voir Schéma 44). Ceci a notamment été confirmé par spectrométrie de masse, par analyse haute résolution.

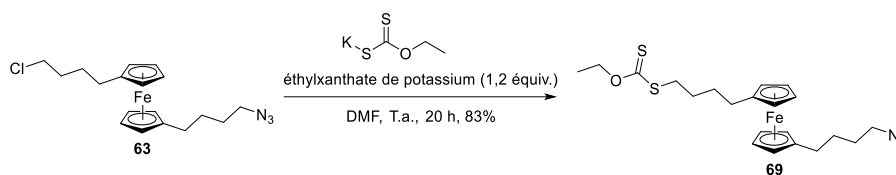


Schéma 43: Synthèse du composé **69** par l'échange chlore-xanthate.

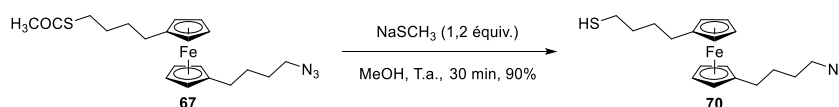


Schéma 44: Déprotection du thioacétate en thiol sur le 1-(4-acétylthiobutyl)-1'-(4-azidobutyl)ferrocène **67**.

En ce qui concerne les chaînes alcanes complémentaires des ferrocènes **65-68**, de nombreux dérivés commerciaux existent pour les *n*-alcynols. Aussi, la stratégie de synthèse précédemment mise en œuvre pour la synthèse des chaînes alcanes utilisée dans le cas des molécules modèles (voir Schéma 19) a été réutilisée, à savoir activation de l'alcool (**71-75**) en mésylate (**76-80**) puis substitution par un thioacétate (**81-85**). Il a ainsi été possible de synthétiser une grande gamme de chaînes alcynes comportant une terminaison thioacétate (voir Schéma 45).

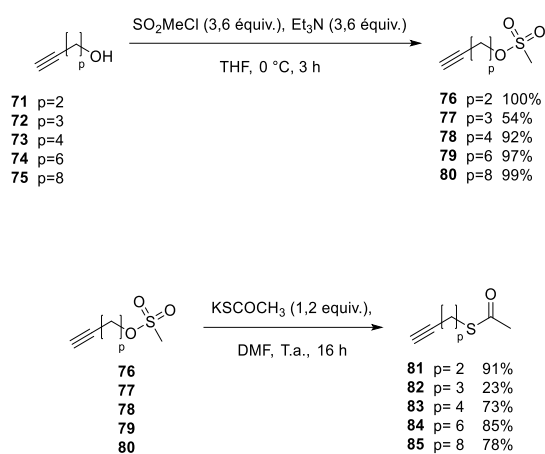


Schéma 45: Synthèse des alcyntioacétates à partir des alcynol.

Encore dans le but d'utiliser les version thiols de ces chaînes et non leurs versions thioacétyles pour la fonctionnalisation des substrats d'or, des réactions de déprotection ont été réalisées sur les composés **81-85**. Le réactif utilisé a été le tétrahydru de lithium et d'aluminium selon les conditions employées précédemment (Schéma 46).<sup>[52]</sup> Parmi les dérivés thiols **86-90**, deux se sont avérés très volatils et impossibles à isoler pour l'analyse. Il s'agit des composés **86** et **87**. Le propargylthiol a été formé in situ, car il était impossible de l'isoler. Etant donné la similitude avec nos composées, cela pourrait expliquer que les deux molécules **86** et **87** soient non isolables.<sup>[151]</sup>



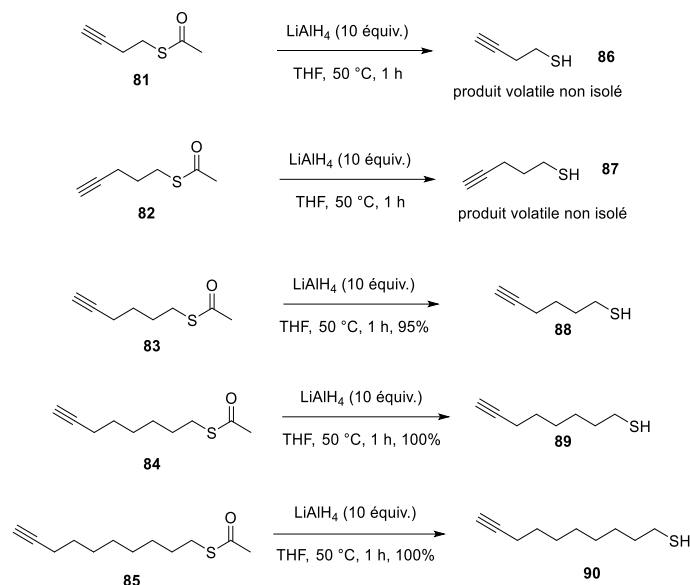
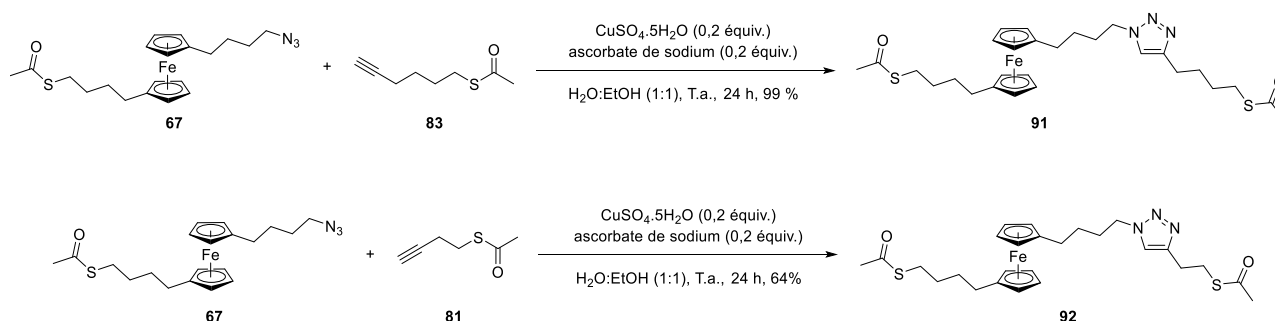


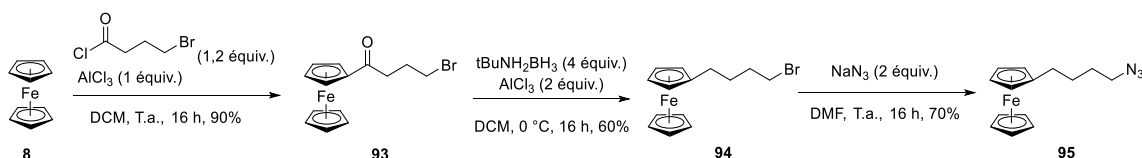
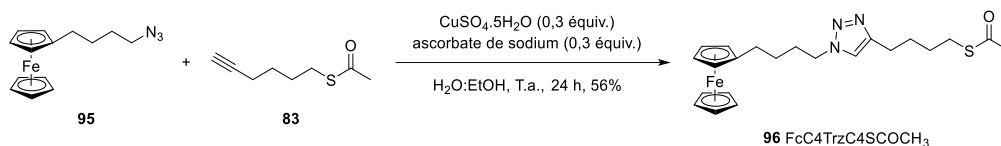
Schéma 46: Déprotection des thioacétates.

Afin de confirmer la possibilité de réaliser des réactions de chimie Click sur ces dérivés **65-68**, deux réactions de CuAAC ont été réalisées. Entre le 1-(4-azidobutyl)-1'-(acétylthiobutyl)ferrocène **67** et le hex-5-yn-1-thioacétate **83** (Réaction en haut Schéma 47) puis entre le 1-(4-azidobutyl)-1'-(acétylthiobutyl)ferrocène **67** et le but-3-yn-1-thioacétate **81** (Réaction en bas Schéma 47). En condition aqueuse, les deux réactions ont bien fonctionné et ont permis d'obtenir les deux produits **91** et **92** avec des rendements modérés à excellent.

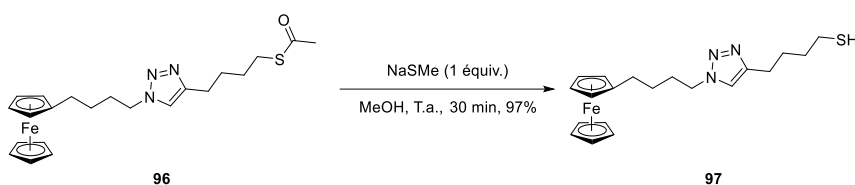
Schéma 47: Réaction de chimie Click entre le 1-(4-acétylthio)-1'-(4-azidobutyl)ferrocène **67** et le hex-5-yn-1-thioacétate **83** ou le but-3-yn-1-thioacétate **81**.

Dans le cas des composés **91** et **92**, l'accroche de la molécule sur la surface sera réalisée du côté du groupement triazole. Cependant, la présence du second groupement thioacétate peut impacter les propriétés rectifiantes du ferrocène. Aussi, pour répondre à cette question, une molécule de contrôle analogue au composé **91** a été synthétisée. En partant du ferrocène **8**, le 1-(4-azidobutyl)ferrocène **93** a pu être synthétisé en 3 étapes (voir Schéma 48). Lorsque **95** réagit avec le hex-5-yn-1-thioacétate **83**, la molécule cible **96** a pu être obtenue avec un rendement de 56% grâce à une réaction de chimie click réalisée en conditions aqueuses (voir Schéma 49).

## Partie III : Synthèse des synthons et des diodes moléculaires

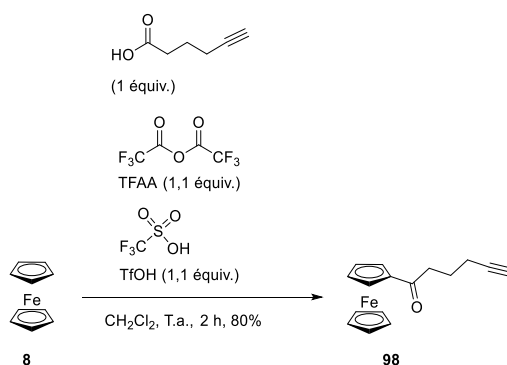
Schéma 48: Obtention du 4-azidobutylferrocène **95** à partir du ferrocène **8**.Schéma 49: Réaction de chimie click entre le 4-azidobutylferrocène **95** et le hex-5-yn-1-thioacétate **83**.

Le composé obtenu **96** a par ailleurs pu être déprotégé et a ainsi pu fournir le composé thiolé **97**, qu'il est possible d'utiliser pour réaliser les SAMs et les comparer avec son analogue thioacétate **96** (voir Schéma 50).

Schéma 50: Réaction de déprotection du thioacétate **96** en thiol **97**.

## III.C.2 Introduction de groupement alcyne sur des ferrocènes monosubstitués

Lors de la réaction de chimie Click, une seconde option existe, consistant à introduire l'alcyne sur le ferrocène et l'azoture sur la chaîne alkyle. Concernant l'introduction du groupement alcyne sur le ferrocène selon cette seconde stratégie, la publication de Plazuk montre la possibilité de réaliser ce type de réaction à partir d'un acide carboxylique à chaîne alcyne.<sup>[111]</sup> En effet, il a été démontré qu'il était possible d'introduire en milieu très acide (anhydride trifluoroacétique et acide méthanesulfonique) des groupements comportant la fonction recherchée, à savoir la fonction alcyne terminale (voir Schéma 51).

Schéma 51: Réaction de Friedel-Craft avec les acides alcynoïques.<sup>[111]</sup>

En effet, en utilisant les conditions habituelles d'acylation de Friedel-Craft, les alcènes ou alcynes peuvent interagir, entraînant la présence de réactions parasites. Cette réaction a alors été mise en œuvre dans ce projet. Il y a alors deux manières de réaliser la molécule cible (Schéma 52) :

## Partie III : Synthèse des synthons et des diodes moléculaires

- Introduire la chaîne alcynoïque en premier, puis par acylation de Friedel Craft introduire la seconde chaîne (voie A, Schéma 52). Le problème, c'est qu'en réalisant la réaction de Friedel-Craft en premier, il risque d'y avoir une réaction parasite avec l'alcyne, pouvant changer le produit obtenu voir détruire l'alcyne, puisqu'il y a production de HCl qui peut éventuellement s'additionner sur l'alcyne. Des méthodes de protection des groupements alcynes aux complexes de dicobaltoctacarbonylés existent et ont été employés pour protéger des alcynes afin de réaliser des réactions d'acylation de Friedel-Craft. L'alcyne était ensuite déprotégé par du cérium (V).<sup>[140]</sup> Mais aux vues des impératifs synthétiques consistant à minimiser le nombre d'étape, cette voie de synthèse n'a pas été retenue.
- Il a donc été décidé d'introduire la chaîne halogénée en première étape, puis d'introduire le groupement alcyne en utilisant le protocole de Plazuk. Notamment, le but de ces premiers essais a consisté à vérifier si l'halogène résisterait aux conditions réactionnelles très acides (voie B, Schéma 52).

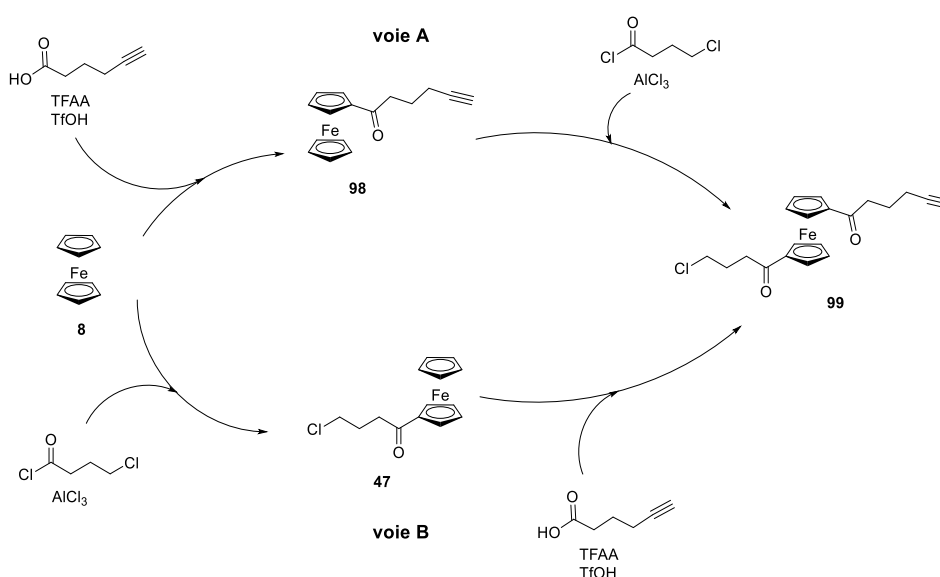


Schéma 52: Les deux stratégies envisagées pour la synthèse des 1-(n-alcynoyl)-1'-(n-alcanoyl)ferrocène.

Des tests ont alors été réalisés en partant du 1-(4-chlorobutane)ferrocène **47**, en testant différents acides alcynoïques et différentes conditions de réaction.

L'addition d'une chaîne pentyle à l'aide de l'acide pent-4-ynoïque **100** sur le ferrocène **47** n'a pu être réalisée, en effet, que ce soit en réalisant la réaction pendant une nuit entière à reflux, ou en laissant 72 h à température ambiante. Dans les deux cas, le composé **101** n'a pas pu être obtenu et seuls les réactifs de départ ont été récupérés (voir Schéma 53).

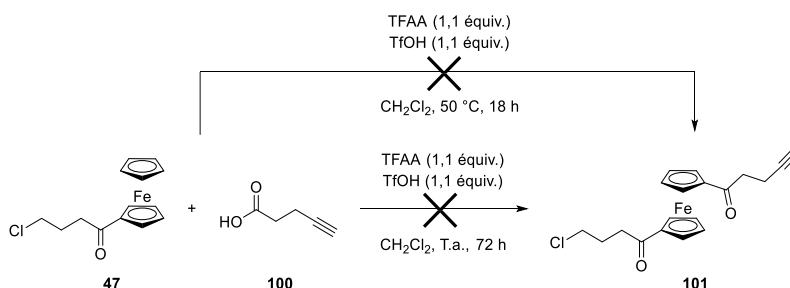


Schéma 53: Réaction de Friedel Craft avec l'acide pentynoïque.

## Partie III : Synthèse des synthons et des diodes moléculaires

De la même manière, avec des acides carboxyliques à chaînes plus longues telle que l'acide hex-5-ynoïque **102**, la réaction n'a pas permis d'obtenir le produit espéré **99** (voir Schéma 54). Encore une fois, le produit de départ **47** est observé en fin de réaction que ce soit en CCM comme en RMN. Même en utilisant comme réactif le 1-(4-bromobutanone)ferrocène **98**, la même réaction n'a pas permis d'obtenir le produit **99**, et encore une fois, le réactif de départ **98** a été récupéré en quasi-totalité à la fin de la réaction (voir Schéma 55).

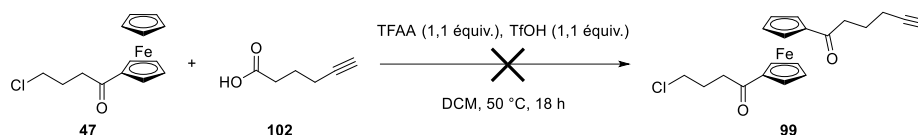


Schéma 54: Réaction de Friedel-Craft entre le 1-(4-chloro-1-oxobutyl)ferrocène **47** et l'acide hex-5-ynoïque **102**.

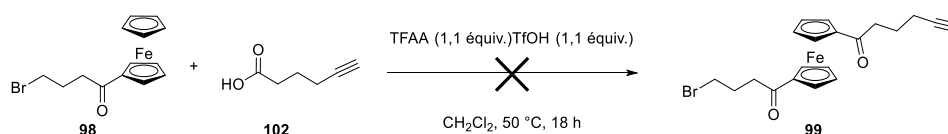


Schéma 55: Réaction de Friedel-Craft entre le 1-(4-bromo-1-oxobutyl)ferrocène **98** et l'acide hex-5-ynoïque **102**.

Même dans le cas où l'alcyne est protégé, comme dans le cas de l'acide 3-(triméthylsilyl)-2-propynoïque **103**, la réaction portée à reflux une nuit n'a pas permis d'obtenir le produit espéré **104** (voir Schéma 56).

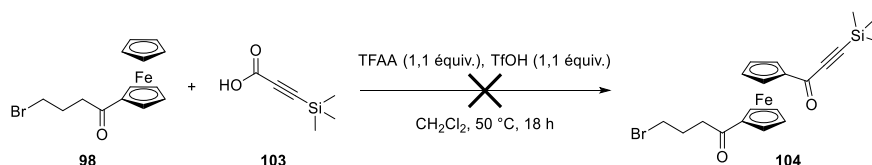


Schéma 56: Réaction de Friedel-Craft entre le 1-(4-bromo-1-oxobutyl)ferrocène **98** et l'acide 3-(triméthylsilyl)-2-propynoïque **103**.

Il semble donc que l'introduction par ce type de réaction d'un acide alcynoïque sur un ferrocène ne soit pas possible. Néanmoins, une dernière tentative a été réalisée pour obtenir l'isomère de la molécule **98** FcC4TrzC4SAc, à savoir, le composé **105** FcC4ZrtC4SAc où la fonction alcyne est portée par le ferrocène. Pour cela, le composé 1-(hex-5-ynoyl)ferrocène **106** doit être préparé de même que le *S*-(4-azidobutyl)ethanethioate **107** (voir Schéma 57).

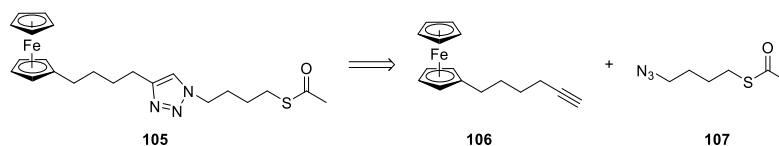


Schéma 57: Rétrosynthèse de FcC4ZrtC4SCOH3 **105**.

Pour ce faire, à partir du ferrocène **8**, l'on réitère la synthèse réalisée par Plazuk en faisant réagir l'acide hexynoïque avec le ferrocène, puis l'on réalise la réduction en s'inspirant de la procédure pour le complexe *tert*-butylamine-borane précédemment utilisée et décrite dans la littérature. Néanmoins, à l'inverse des conditions habituelles, où 6 équivalents de *tert*-butylamine-borane et 3 équivalents de chlorure d'aluminium étaient employés, ici, seulement 2 équivalents de *tert*-butylamine-borane et 1 équivalent de chlorure d'aluminium ont été utilisés. Cependant, même dans le cas de ces conditions plus douces, on observe la formation de plusieurs produits. En effet, si la réduction de la cétone est effectivement observée, il y a aussi réduction de la fonction alcyne en alcène et même en alcane

## Partie III : Synthèse des synthons et des diodes moléculaires

(formation des produits de sur-réduction **108** et **109** qui ont été détectés par RMN du proton en plus du composé **106**) (Réaction du bas Schéma 58). A l'inverse quand on diminue encore plus les proportions, le réactif de départ **98** n'est plus entièrement consommé, (dans le cas où l'on a 1 équivalent de *tert*-butylamine-borane et 0,5 équivalent de chlorure d'aluminium), conduisant là encore à la présence d'un mélange de composés difficilement séparables (réaction du haut Schéma 58).

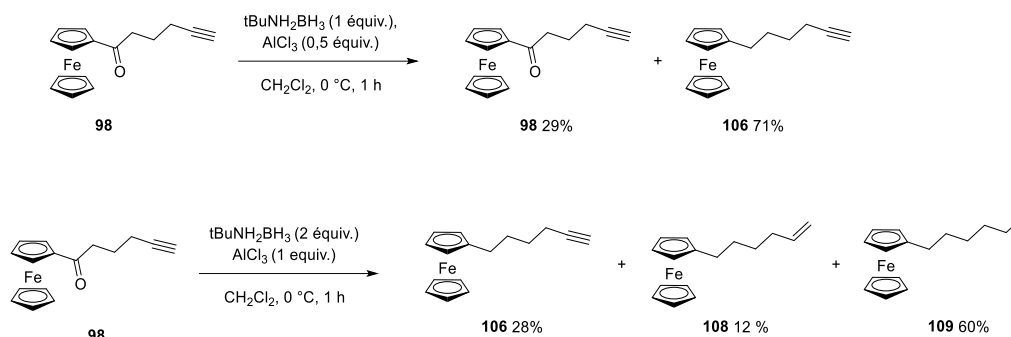


Schéma 58: Les différents produits **106**, **108** et **109** obtenus suivant le nombre d'équivalents utilisés de complexe *tert*-butylamine-borane et de trichlorure d'aluminium utilisé dans la réaction.

De son côté, la chaîne alcane à terminaison azoture a été synthétisée en reprenant la stratégie employée plus haut, à savoir à partir du 4-bromobutan-1-ol **110** par transformation du brome en azoture (**111**). Par activation de l'alcool en mésylate **112**, ce dernier pourrait être converti en groupement thioacétate par réaction avec du thioacétate de potassium (voir Schéma 59). Néanmoins, en partant du 4-bromobutan-1-ol **110** commercial, il n'a pas été possible d'observer précisément la formation du thioacétate **107**. De plus, le 4-bromobutan-1-ol **110** s'avère cher (65 € les 5 g, et de plus, il n'est pas pur et contient des quantités variables de THF) et ce composé est également sensible à la chaleur. Une alternative plus facile et moins complexe à mettre en œuvre a été explorée. En partant du THF **113**, il est ainsi possible d'ouvrir le cycle en réalisant une réaction de substitution nucléophile avec du chlorure d'acétyle et de l'iodure de sodium. Ensuite, le iodo-ester obtenu **114** peut subir une réaction de type  $\text{S}_\text{N}2$ , transformant l'iode en azoture (**115**). Ensuite, après hydrolyse de l'ester, le dérivé alcool **111** est encore une fois activé et transformé en thioacétate **107** (voir Schéma 60).

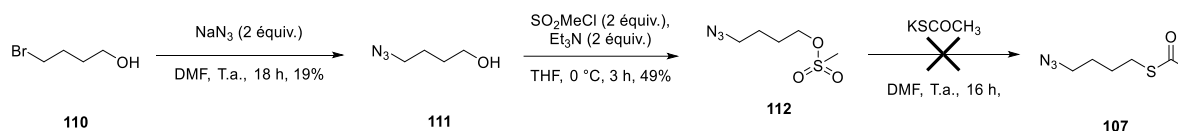


Schéma 59: Voie de synthèse initiale de l'éthane thioacétate de 4-azidobutyle.

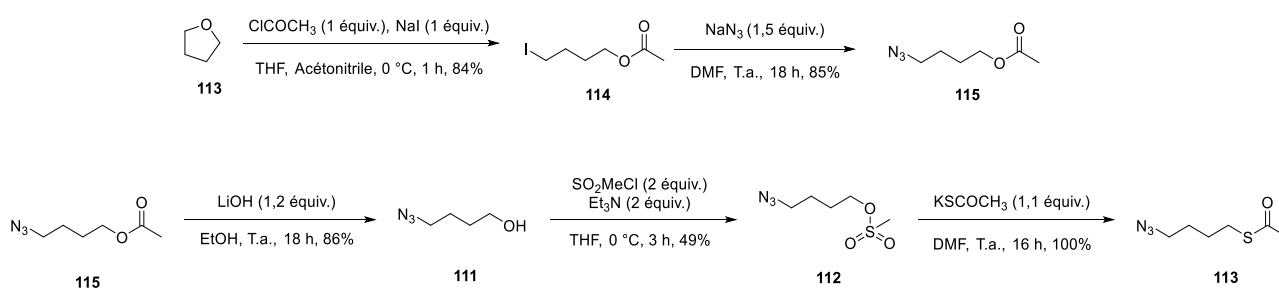
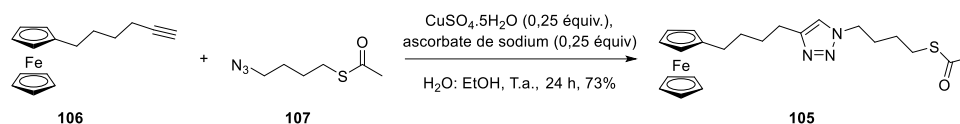


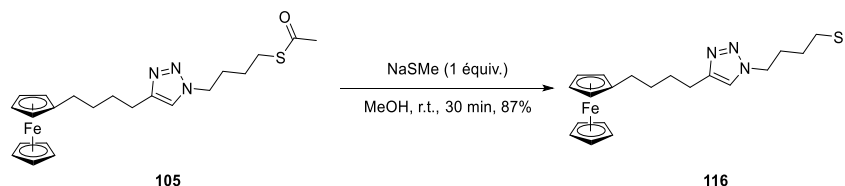
Schéma 60: Voie de synthèse alternative de 4-azidobutan-1-thioacétate **113**.

En employant cette voie synthétique, il a été possible d'obtenir le thioacétate en question (**113**). Ensuite, par réaction de chimie Click, il a été possible d'obtenir le produit espéré **105** FcC4ZrtC4SAc avec un rendement de 73% (voir Schéma 61).

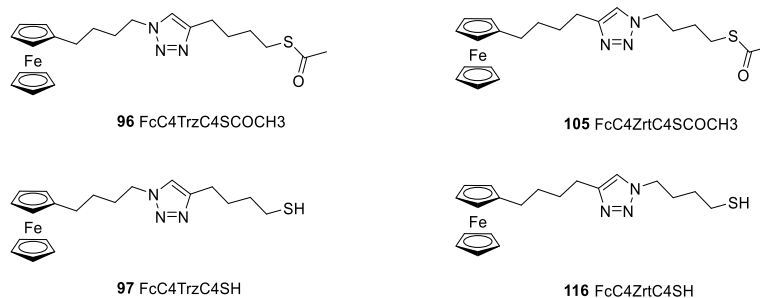
## Partie III : Synthèse des synthons et des diodes moléculaires

Schéma 61: Réaction de chimie Click en condition aqueuse formant  $\text{FcC}_4\text{ZrC}_4\text{SCOCH}_3$  **105**.

Finalement, une déprotection du composé **105** avec le thiométhanoate de sodium a permis d'obtenir le dérivé thiolé **116** associé (voir Schéma 62).

Schéma 62: Réaction de déprotection du thioacétate **105** en thiol **116**.

Ainsi, grâce à cette seconde synthèse, il sera donc possible d'étudier l'influence du groupement triazole sur les propriétés de rectification des deux thioacétates **98** et **120** et des deux thiols **97** et **116** (voir Figure 48).

Figure 48: Les deux isomères thioacétates et thiols pour les diodes moléculaires  $\text{FcC}_4\text{TriazoleC}_4\text{SCOCH}_3$  et  $\text{FcC}_4\text{TriazoleC}_4\text{SH}$  obtenues.

### III.D Molécules modèles en ligation oxime et thiol-ène Click et extension aux biferrocène

Comme expliqué précédemment, la ligation d'oxime est une réaction entre une hydroxylamine et un aldéhyde, donnant une oxime stable dans le temps. Par démarche rétrosynthétique, une molécule cible modèle **117** (donc asymétrique) serait potentiellement synthétisable en comptant 7 étapes de synthèse en partant des réactifs **30** et **8** (voir Schéma 63).

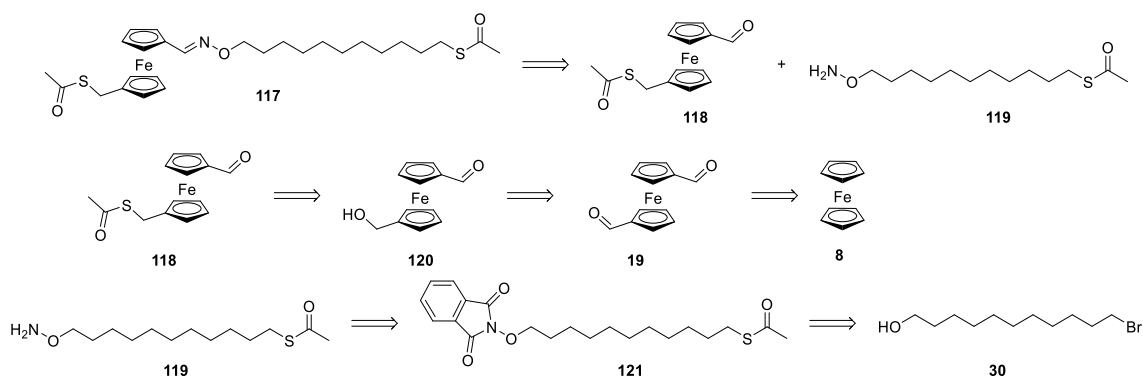


Schéma 63: Démarche rétrosynthétique pour l'obtention d'une diode moléculaire **117** par ligation oxime.

La synthèse de la chaîne hydroxylamine **119** a déjà été décrite dans la littérature, à partir du 11-bromoundécène **122** en 3 étapes.<sup>[98]</sup> A partir du 11-bromoundécène **122**, il y a substitution nucléophile du brome pour un groupement hydroxyphtalimide, puis une réaction d'addition radicalaire ajoute le groupement thioacétate (**121**), ensuite l'hydroxylamine **119** est obtenue par ajout d'hydrazine d'hydrate sur le substrat **121**. Cette voie synthétique a été mise en œuvre mais elle présente malheureusement deux inconvénients :

- L'addition radicalaire fonctionne mais présente des rendements très irréguliers et cette réaction est également extrêmement sensible aux conditions expérimentales.
- Lors de l'étape de déprotection de l'hydroxyphtalimide par l'hydrazine d'hydrate, il y a attaque (puisque'il s'agit d'un nucléophile) de l'hydrazine hydrate déprotégeant le thioacétate et fournissant un mélange très complexe dont un des sous-produits est probablement le composé **125** (voir Schéma 64) puisque l'analyse de masse donne une masse à 520 g/mol.

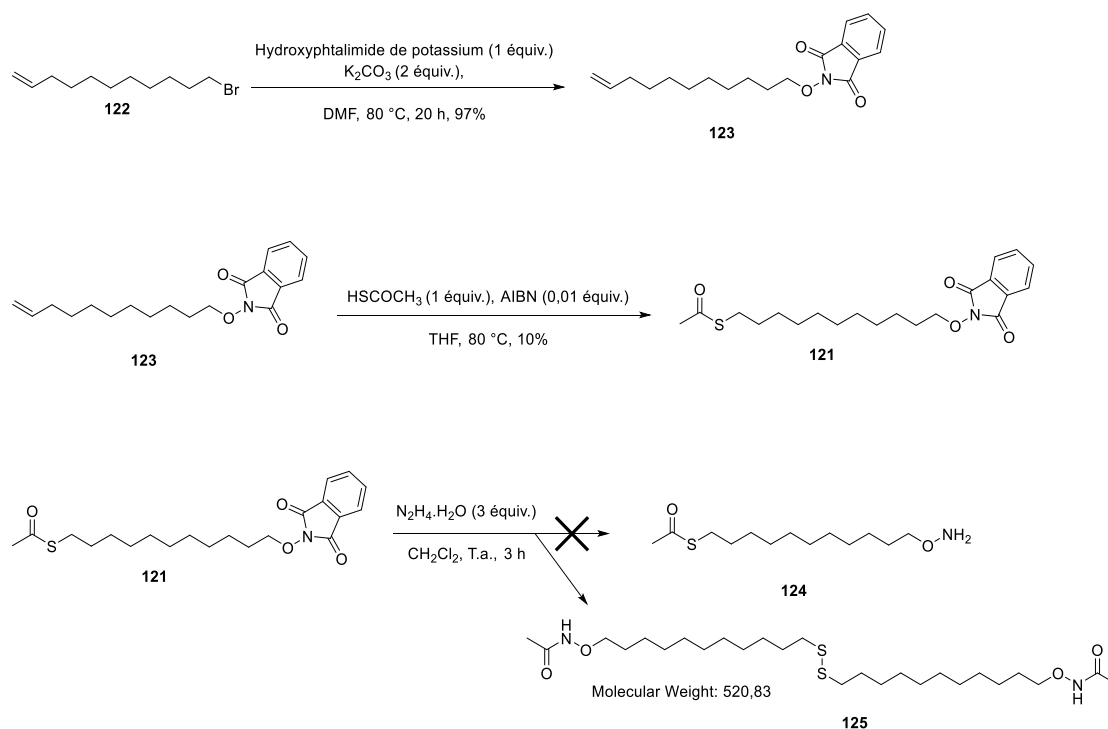


Schéma 64: Ancienne voie de synthèse du 11-(Aminoxy)undécane-1-thioacetate **124**.



Face à cet échec, une autre voie de synthèse a été examinée, en partant du 11-bromoundécane-1-ol, qui s'inspire de ce qui a été réalisé précédemment. Ainsi, à partir du 11-bromoundécane-1-ol **30**, le brome est échangé par substitution nucléophile avec de l'hydroxyphtalimide en milieu basique, permettant d'obtenir le 2-((11-hydroxyundécyl)oxy)isoindoline-1,3-dione **126** avec un rendement de 77%. Ensuite, par activation de la fonction alcool et par réaction de substitution nucléophile avec du thioacétate de potassium, le *S*-(11-((1,3-dioxoisoindolin-2-yl)oxy)undécyl)éthanethioate **121** a été obtenu avec un rendement de 77% pour la dernière étape (voir Schéma 65).

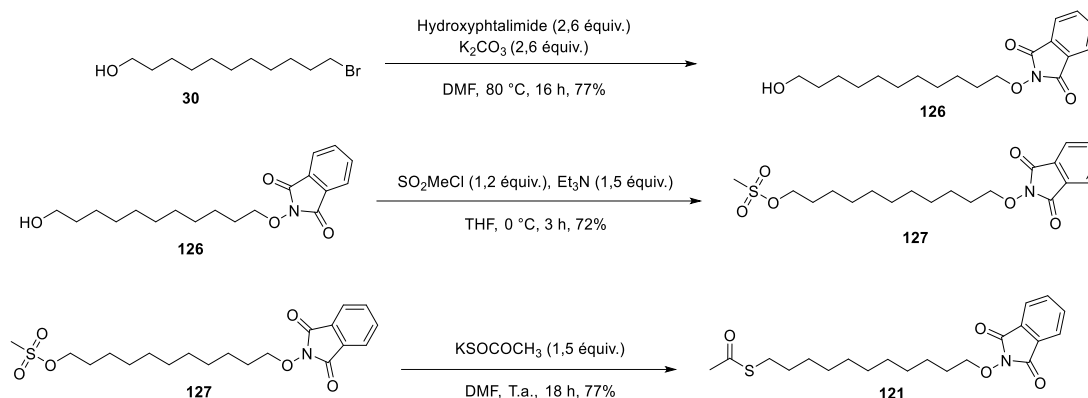


Schéma 65: Synthèse alternative du 11-((1,3-Dioxoisoindolin-2-yl)oxy)undécyl éthanethioate **121**.

Il convient alors de réaliser la déprotection de l'un des deux fonctions du composé **121** de manière sélective. Ainsi, le thiométhanoate de sodium qui avait déjà été employé comme agent de déprotection sélective pour les thioacétates a été réutilisé pour la déprotection du composé **121**.<sup>[142]</sup> Ainsi cette procédure a été testée pour confirmer la possibilité de préparer le 2-((11-mercaptoundécyl)oxy)isoindoline-1,3-dione **128** avec un bon rendement (voir Schéma 66) (confirmation par HRMS).

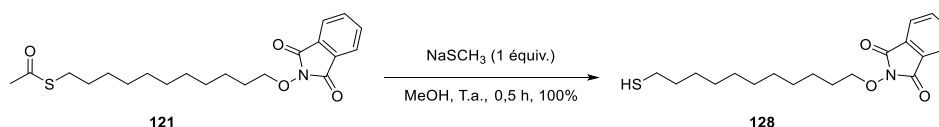


Schéma 66: Déprotection sélective de la fonction thioacétate de **121** par le thiométhanoate de sodium.

La déprotection du groupement phtalimide en solution n'a pas pu être obtenue par la réaction précédemment décrite (Figure 49). Encore une fois, l'analyse HRMS montre la présence d'un composé de masse deux fois plus élevée environ, néanmoins comme il sera évoqué plus tard (voir IV.C.2.e) cette réaction sur surface semble avoir en revanche fonctionné.

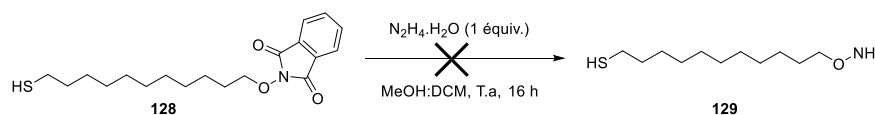


Figure 49: Déprotection en solution du groupement phtalimide par l'hydrate d'hydrazine.

En s'appuyant sur le schéma rétrosynthétique décrit ci-après (voir Schéma 67), la synthèse du dérivé ferrocène **118** a été envisagée de la manière suivante. On suppose une mono-réduction du ferrocène **19** (puisque'il faut obtenir le 1-formyl-1'-hydroxyméthylferrocène **130**) à partir du 1,1'-diformylferrocène **19**, ce qui est très complexe, voire impossible à réaliser expérimentalement. La solution la plus raisonnable semble la protection de la fonction aldéhyde par une méthode très connue, la formation des acétals. La réalisation d'acétals à partir de diformylferrocène **19** a déjà été décrite dans la littérature.<sup>[152]</sup> Cette même procédure a été reprise et a permis l'obtention très simple (sans avoir à utiliser de Dean

Starck) du ferrocène monoprotégé **130** (Schéma 67). Ensuite, la réduction de l'aldéhyde restant en alcool est possible, puis la déprotection de l'acétal donne le 1-formyl-1'-hydroxyméthylferrocène **132**. Puis, dans une dernière étape, la réaction du composé **132** avec l'acide thioacétique en s'inspirant de la littérature a permis d'obtenir le composé d'intérêt **118**. Une réaction de chimie Click en solution n'a pas été réalisée, au vu des difficultés à obtenir le 11-(aminooxy)undécane-1-thiol **129**.

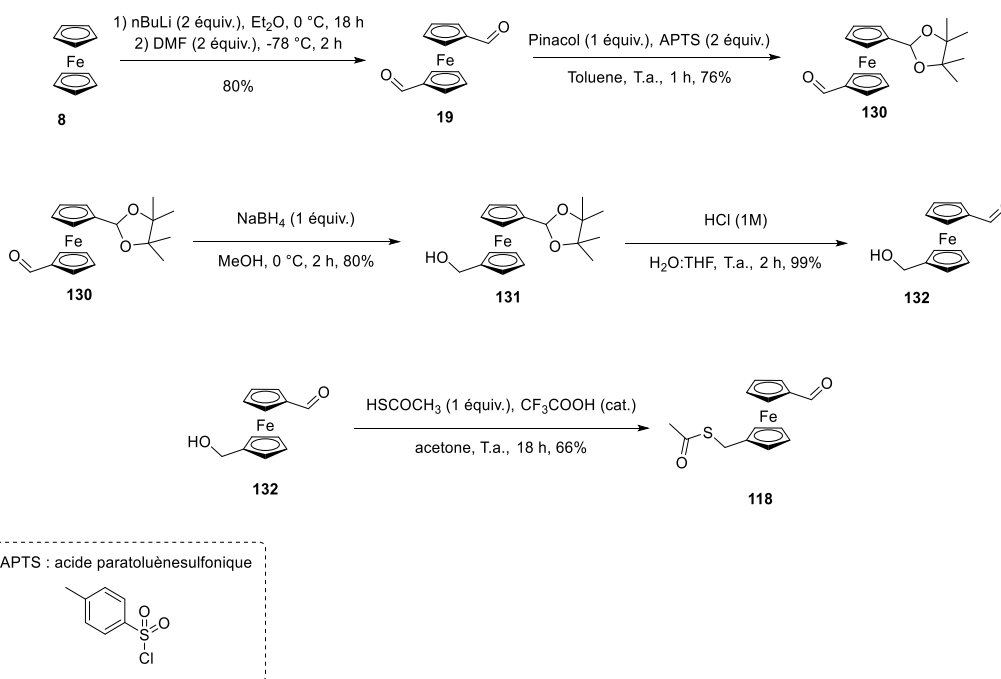


Schéma 67: Synthèse du 1-(acétylthiométhyl)-1'-(formyl)ferrocène **118** à partir du ferrocène **8**.

Une simplification du système a néanmoins été mise en place afin de comprendre les déplacements chimiques ou le changement de couleur qui pourrait exister dans le cas de la ligation oxime. On fait réagir le ferrocénecarboxaldéhyde **32** avec l'aminoxydodécane **135**. Cette dernière est synthétisée en deux étapes à partir du bromododécane **133**, en deux étapes similaires à la synthèse des hydroxylamines (voir Schéma 68). Ensuite, l'aminoxydodécane **135** réagit par ligation d'oxime sans catalyseur pour donner le produit de chimie click **136** (voir Schéma 69). La réaction de l'aldéhyde **118** avec l'aminoxydodécane **135** n'a pas été réalisée. La synthèse de la molécule **117** n'a pas pu être achevée.

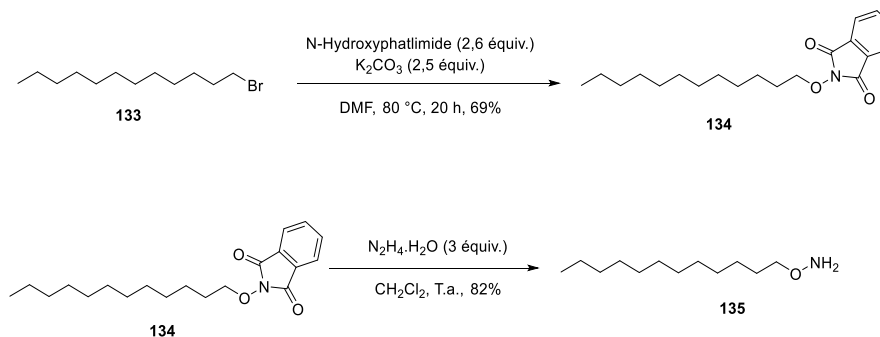


Schéma 68: Synthèse de l'aminoxydodécane **135**.

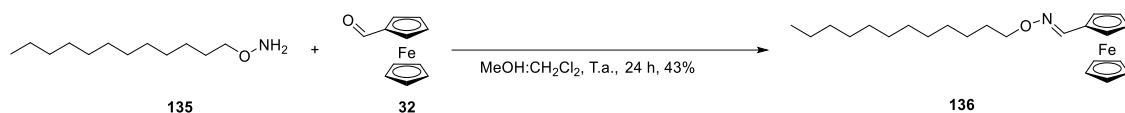


Schéma 69: Réaction de l'oxime ligandation entre le ferrocène carboxaldéhyde **32** et l'aminoxydodécane **135**, donnant **136**.

Du côté de la thiol-ène click, deux configurations (et donc la synthèse de deux isomères) ont été étudiées : lorsque la fonction alcène est associée à la chaîne alcane **139** (et donc l'on aurait un dithiol sur le synthon ferrocène **138**) (réaction en haut voir Schéma 70) Et lorsque la fonction alcène est sur le ferrocène **141** (et donc la chaîne alcane serait un dérivé disoufré **142**) (réaction du bas voir Schéma 70). Concernant la première configuration, les deux synthons **142** et **145** ont été synthétisés en se reportant à la littérature. Ainsi à partir du ferrocène **8**, en passant par le ferrocènediméthanol **20**, il est possible d'obtenir le dérivé dithioacétyl **143**, puis le dithiol **144**, la mono-déprotection étant impossible (voir Schéma 71).

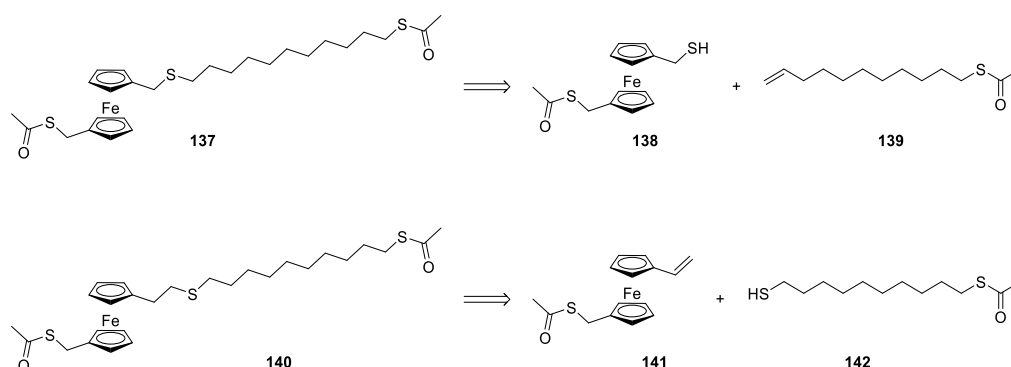


Schéma 70: Les deux isomères possibles de diode moléculaire obtenables par thiol-ène click.

Afin d'éviter la réaction du undec-11-ène-1-thiol sur lui-même, le 11-thioacétylundécène **139** a été synthétisé à partir du 11-bromoundécène **145** (Schéma 72). La réaction radicalaire, qu'elle soit activée thermiquement (par l'AIBN), ou photochimiquement ne semble pas former le produit espéré **146** (voir Schéma 73). Afin de confirmer que la réaction était possible et de déterminer si des groupements comme le substituent thioacétate du ferrocène n'empêchait pas la réaction de fonctionner, une réaction test entre le ferrocèneméthanthiol **149** (synthétisable à partir du ferrocèncarboxaldéhyde **32** en 3 étapes) et le dodécène **150** a été réalisée (Schéma 75). Cette réaction n'a cependant pas permis d'obtenir le produit espéré **151**, l'alcène étant récupéré intact après réaction. Cette réaction n'a pas été décrite dans la littérature. En revanche, dans la configuration inverse, où la fonction vinylique est portée par le ferrocène et le groupement thiol par la chaîne alkyle, la réaction thiol-ène Click a déjà été décrite.<sup>[153]</sup> Aussi, face au premier échec, cette seconde possibilité a donc été testée.

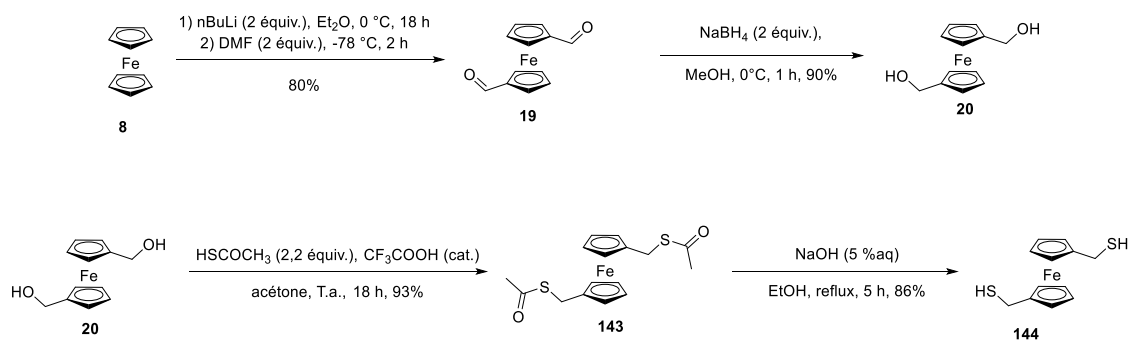


Schéma 71: Synthèse du ferrocènediméthanthiol **144**.

## Partie III : Synthèse des synthons et des diodes moléculaires

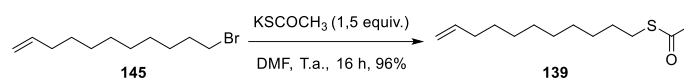
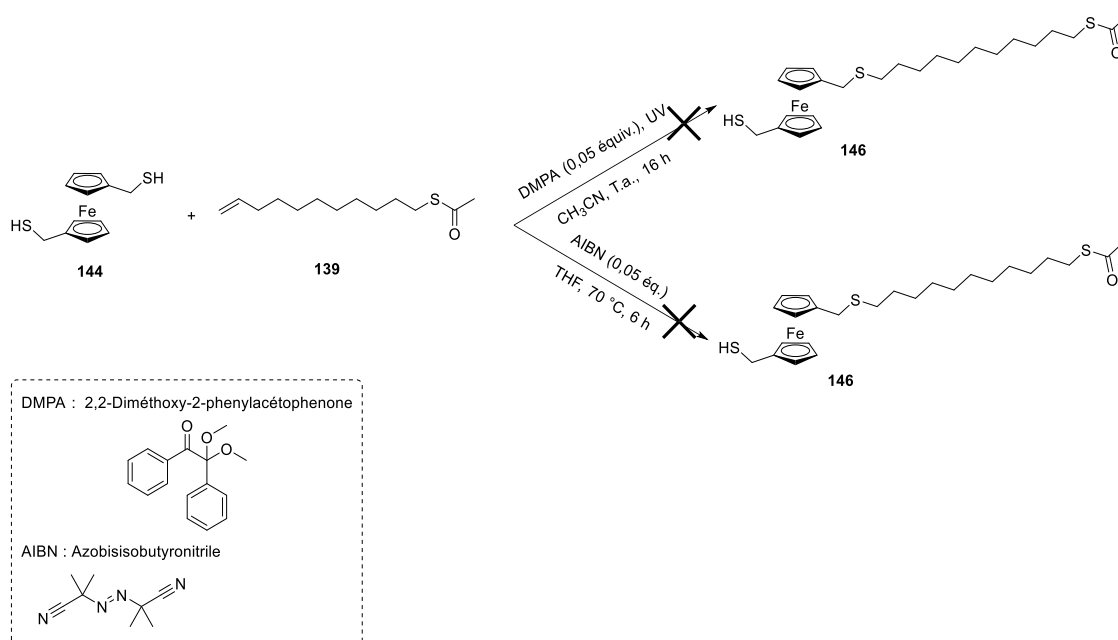
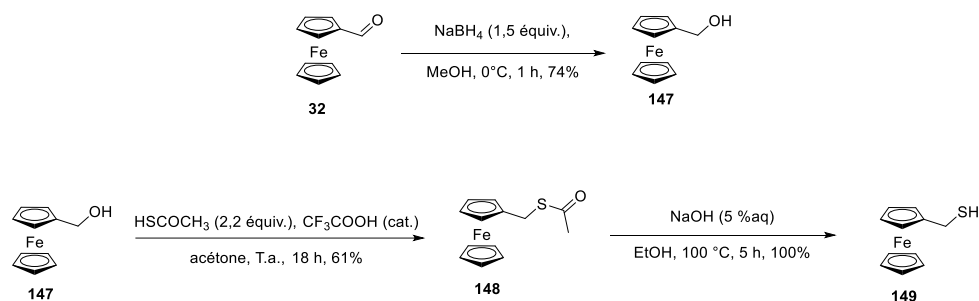
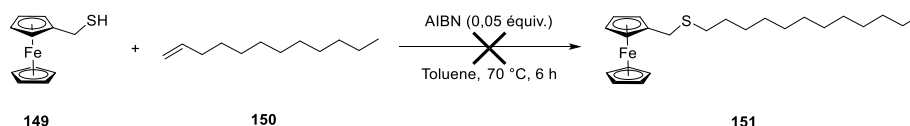
Schéma 72: Synthèse du 11-acétylthioundecène **139**.

Schéma 73: Echec de la réaction thiol-ène Click dans la première configuration.

Schéma 74: Synthèse du ferrocène-méthanethiol **149**.Schéma 75: Réaction de thiol-ène Click entre le ferrocène-méthanethiol **149** et le dodécène **150**.

Il a donc été réalisé en premier lieu une réaction test entre le vinylferrocène **152** commercial, et le dodécane-thiol **153** (voir Schéma 76). L'addition a permis d'obtenir le thioéther attendu **154** avec un rendement de 92%. Face à la réussite de cette seconde réaction de thiol-ène Click, il a été envisagé une rétrosynthèse pour le synthon ferrocène possédant une fonction alcène et un groupement thioacétate (composé **141**). Encore une fois, en passant par le ferrocène-dicarboxaldehyde **19** dont une des fonctions sera protégée sous forme d'acétal, une réaction de Horner-Wadworth-Emmons avec de l'iodure de méthyltriphenylphosphonium permettra d'obtenir l'alcène et ensuite après déprotection, il est possible

de déprotéger l'acétal pour donner ensuite le thioacétate (voir Schéma 77). Faute de temps, cette démarche rétrosynthétique n'a pas pu être réalisée.

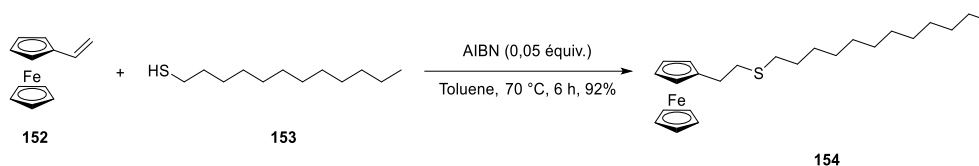


Schéma 76: Réaction de thiol-ène Click entre le vinylferrocène **152** et le dodécane-thiol **153**.

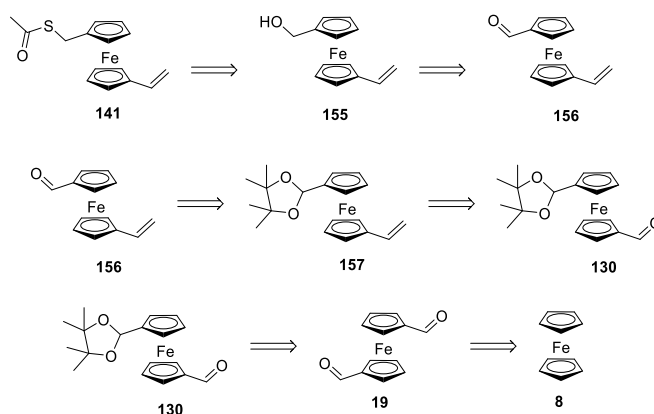


Schéma 77: Rétrosynthèse pour l'obtention de 1-vinyl-1'-thioacétylferrocène **159**.

Ainsi concernant la chimie click dite sans métal (telle que la ligation oxime et la thiol-ène click), il a été possible de synthétiser différents intermédiaires dont il serait intéressant de tester dans l'avenir leurs propriétés rectifiantes sur surface.

Afin de découpler le pouvoir rectifiant de ces diodes moléculaires, il est possible de réaliser des diodes moléculaires à base de biferrocène **158**. En effet, le biferrocène (deux ferrocènes liés entre eux par une liaison simple) a été décrit dans la littérature comme ayant des ratios de rectification plus élevés.<sup>[154]</sup> La méthode habituelle de synthèse des biferrocènes passe par la réaction de couplage de Ullmann. Cette réaction consiste en un couplage entre un 1-halogénoferrrocène (souvent bromoferrrocène **15**) dans le cuivre activé à très haute température (Schéma 78).<sup>[121],[154],[155]</sup> Si la procédure est classique, elle est cependant peu sélective et donne souvent lieu à la présence de nombreux sous-produits de réaction. Considérant la faible polarité des ferrocènes sur colonne de silice, la séparation pouvait donc s'avérer délicate. Aussi, une procédure alternative a été préférée, car elle fait appel à une température de réaction plus basse. De plus, il n'y a pas besoin d'utiliser de cuivre activé (cuivre bronze), mais du cyanure de cuivre CuCN qui peut être utilisé pour réaliser ce couplage.<sup>[156]</sup>

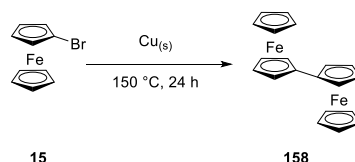
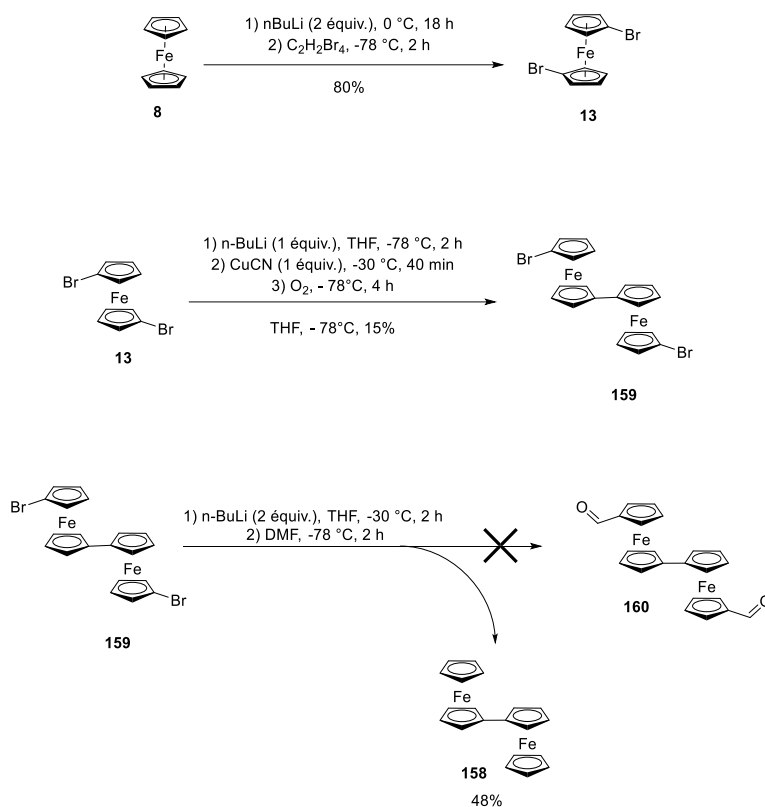


Schéma 78: Synthèse habituelle des biferrocènes **158** par couplage de Ullmann.

En ouverture de la partie synthèse de cette thèse, des structures de diodes moléculaires comportant un seul ferrocène ont été présentées. L'idée ici était de revisiter ces structures dans le cadre de composé biferrocène. D'un point de vue synthèse, l'étape clé consiste en la synthèse du biferrocène **158**. En partant du ferrocène **8**, par dilithiation avec du *n*-butyl lithium, le dibromoferrrocène **13** est

## Partie III : Synthèse des synthons et des diodes moléculaires

obtenu. Ensuite, en reprenant la procédure de Han, le dibromobiferrrocène **159** n'a pu être obtenu qu'avec un très faible rendement.<sup>[156]</sup> Néanmoins, lorsque le dibromobiferrrocène **159** subit de nouveau une dilithiation, celle-ci donne le biferrrocène **158** et non le composé **160** (voir Schéma 79). Les faibles rendements de synthèse du composé **159**, les difficultés synthétiques mais également le manque de temps nous ont conduit à abandonner la synthèse de ces composés pourtant aux forts potentiels en termes de diodes rectifiantes.

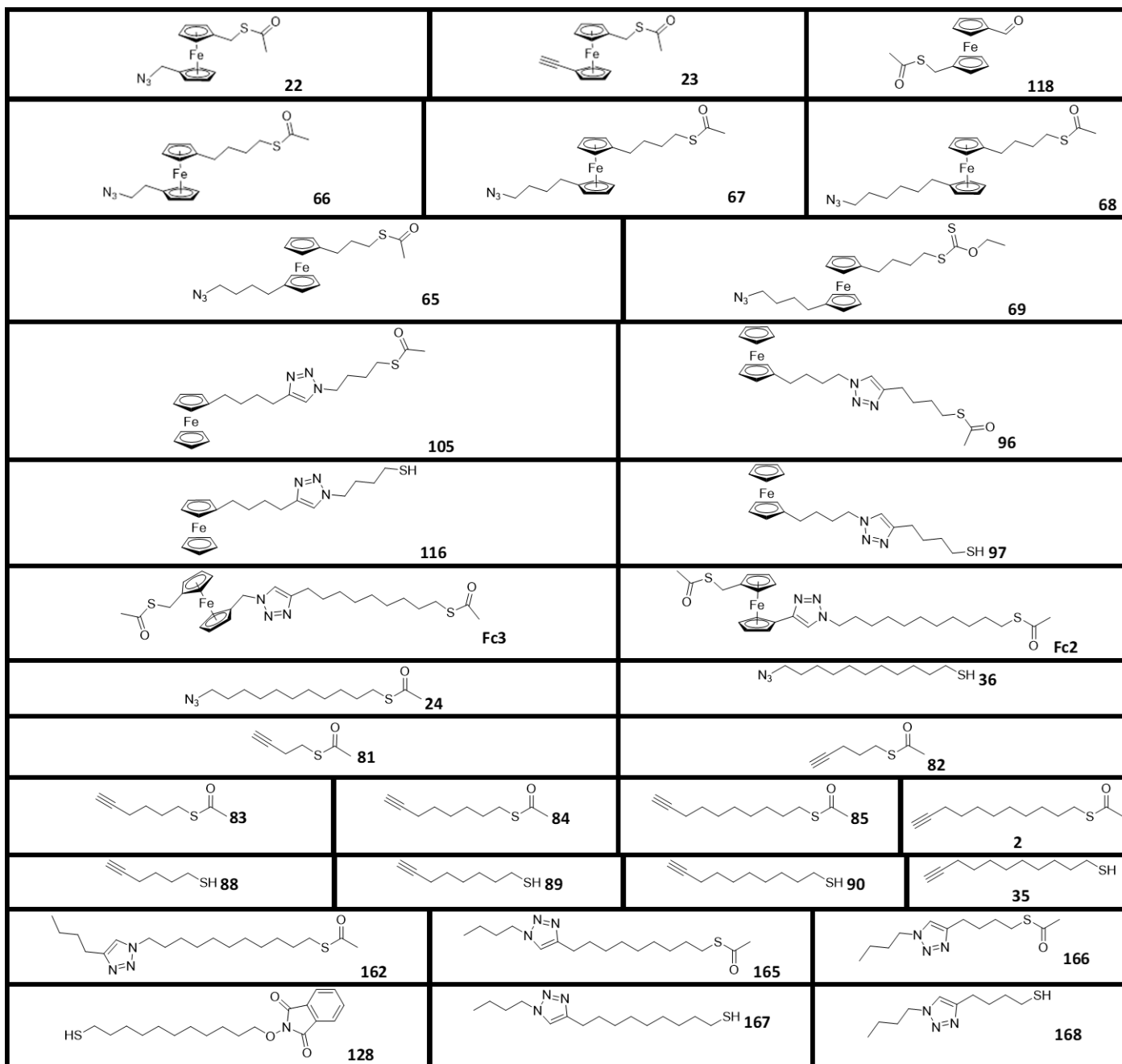
Schéma 79: Tentative de synthèse du composé **160**

### III.E Conclusion

En conclusion, une large série de composés ont été synthétisés (visible page 78). Dans un premier temps, la synthèse de deux molécules particulières, définies comme molécules « modèles » nous a amené à développer une stratégie de synthèse multi-étapes dans le but d'obtenir les molécules cibles. Afin de pouvoir réaliser une relation structure propriétés, une méthodologie de synthèse a été mise en place en utilisant la réactivité phare du ferrocène, la réaction de Friedel et Crafts. Cette dernière couplée à la chimiosélectivité a permis d'obtenir une méthode de synthèse permettant la synthèse d'un grand nombre de molécules, apte à réagir par réaction de chimie click. En démontrant qu'il était possible de faire réagir nos molécules en solution comme en surface, il est possible d'employer les différents intermédiaires comme des « legos » afin de modifier de manière très contrôlée la structure de la monocouche de molécules, et donc leurs propriétés.



## Partie III : Synthèse des synthons et des diodes moléculaires



## Partie IV : Caractérisations et mise à l'épreuve de la stratégie en deux étapes par chimie Click de la diode moléculaire sur surface

La caractérisation de nos molécules en surface a pour but de connaître la manière dont les molécules s'agencent en surface et de mesurer les propriétés des SAMs qui en découlent. Les propriétés auxquelles nous nous intéressons sont les propriétés électriques, électrochimiques, ces deux dernières nous amèneront à nous intéresser à l'influence du triazole au sein de la monocouche auto assemblée. Nous évoquerons ensuite les propriétés spectroscopiques et topographiques de la SAM.

### IV.A Propriétés électriques

Afin de confirmer le comportement de diode de nos molécules, il faut démontrer qu'elles présentent une caractéristique  $I(V)$  (c'est-à-dire la courbe  $I = f(V)$ ) typique des diodes (voir Figure 50). La Figure 50 présente une caractéristique  $I(V)$  typique d'une diode. Sur cette caractéristique  $I(V)$ , on observe des courants importants pour des tensions positives (diode passante) et de faibles courants pour des tensions négatives (diode bloquée).

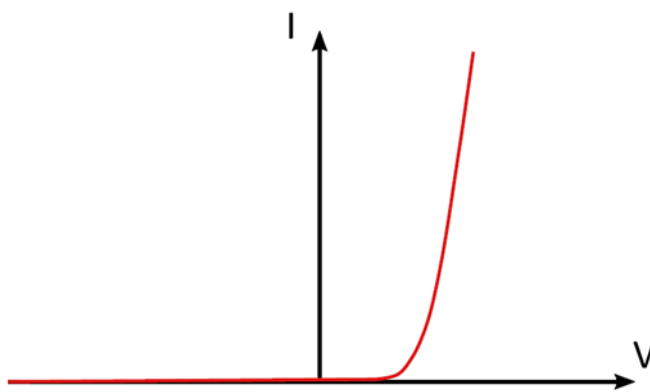


Figure 50: Caractéristique  $I(V)$  d'une diode.

Ici, la difficulté se situe dans la mesure d'une telle caractéristique pour un objet si infime (la molécule). Deux stratégies existent pour une telle mesure :

- La première méthode se nomme gateable Mechanically Controllable Break Junction (gMCBJ) technique, que l'on pourrait traduire en français par Jonctions de coupure contrôlables mécaniquement pour l'électronique moléculaire.<sup>[157]</sup> Un fil d'or est mécaniquement contraint (voir Figure 51), jusqu'à rupture. Il se forment alors deux nanoélectrodes d'or dont la distance est contrôlée. Il se forme un espace vide entre les deux nanoélectrodes, la molécule est alors insérée dans cette espace. La molécule se lie (par chimisorption) aux atomes d'or des deux pointes d'or issues de la rupture, il se forme une jonction or-molécule-or. Il est alors possible d'imposer une différence de potentiel entre les deux pointes et donc à la molécule étudiée. De cette différence de potentiel, un courant électrique se crée, et on peut alors réaliser des caractéristiques  $I(V)$ . L'avantage de cette méthode est que d'autres analyses peuvent être associées avec cette technique (comme de la spectrophotométrie Raman ou être mis sous ultra vide <sup>[157]</sup>). Le principal désavantage est que l'on contrôle et que l'on connaît mal la forme locale de l'électrode et la configuration des atomes au voisinage de la rupture. Cette technique a été utilisée par plusieurs équipes européennes pour l'étude de la conduction moléculaire ou l'étude de certains interrupteurs moléculaires.<sup>[50],[158],[159]</sup>

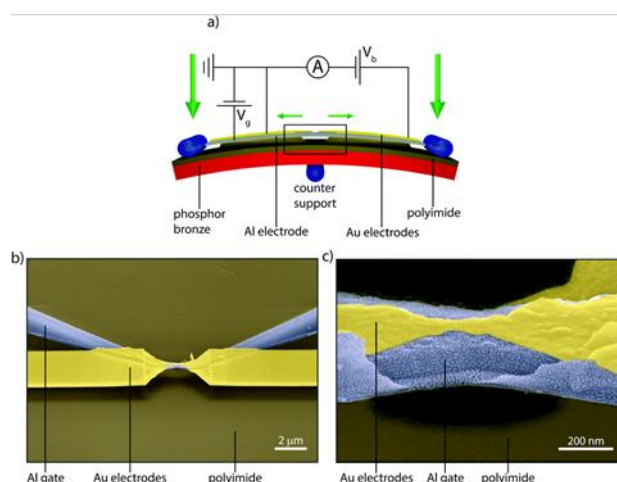


Figure 51: Concept de la gMBCJ pour l'analyse de la rectification des molécules. Issue de <sup>[50]</sup>

- La seconde technique repose sur la fabrication d'une jonction à base d'un métal liquide, l'alliage Eutectique Gallium Indium (EGaIn). Ce métal liquide peut être façonné pour se déposer sur une SAM. Le métal en séchant forme une très fine couche d'oxyde  $Ga_2O_3$ . Il se forme alors une jonction métal-molécule- $Ga_2O_3/GaIn$ .<sup>[160]</sup> Une différence de potentiel entre le métal et l'EGaIn est appliquée afin qu'un courant circule au niveau de la SAM. on détermine alors les propriétés de la surface sous l'électrode d'EGaIn, plus que les propriétés de la molécule individuelle. Il faut alors réaliser un nombre important d'analyses mais aussi un travail statistique pour remonter aux propriétés de la molécule. L'avantage de cette méthode est la facilité de mise en œuvre de la méthode. Le désavantage est qu'elle donne des informations sur la SAM et pas sur une molécule unique ce qui entraîne que la qualité de la SAM influencera la qualité de l'analyse. L'atmosphère et l'humidité ne semble pas influencer les résultats de l'analyse,<sup>[161]</sup> néanmoins la surface de la pointe en EGaIn en contact avec la surface influence le courant mesuré dans la monocouche de molécules.<sup>[162]</sup> De plus, expérimentalement, la réalisation de la pointe (semblable à de la pâte à modeler) est complexe, celle-ci pouvant se détruire à tout instant de l'analyse. La couche d'oxyde se perce alors et le gallium indium liquide coule en dehors de la pointe. La forme de la pointe est également sensible à la pression exercée sur la surface. Une telle analyse n'a d'ailleurs jamais pu être automatisée, et requiert un manipulateur expérimenté.

C'est cette deuxième méthode qui a été sélectionnée pour analyser nos molécules. Clément Reynaud, doctorant à l'IM2NP a notamment importé cette technique de Singapour et a réalisé le dispositif d'analyse au sein de l'IM2NP à Marseille (voir Figure 52). Les analyses EGaIn sur les molécules ont été réalisées par Clément Reynaud ou Esteban Sanchez-Adame à l'Université Aix Marseille ou par Vikas Jangid à Singapour.

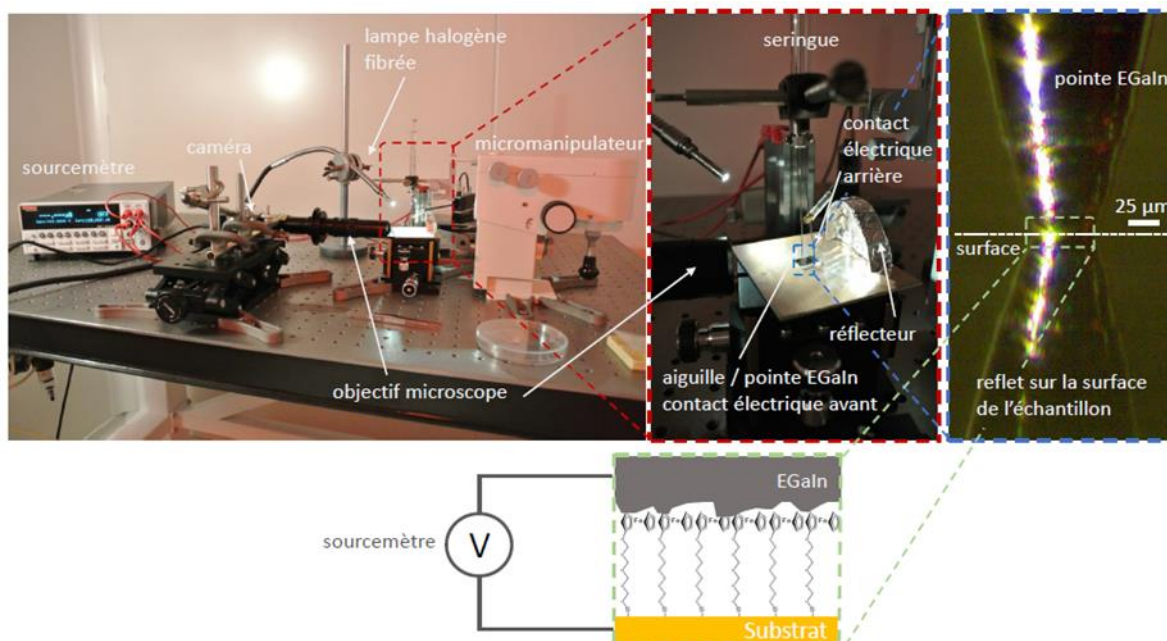


Figure 52: Montage permettant la mesure de la caractéristique  $I(V)$  de monocouches de molécules auto assemblée à l'aide d'une électrode liquide composée d'EGaIn (réalisé par Clément Reynaud à l'IM2NP).

Cette technique requiert aussi l'utilisation de substrats en or dit ultra plans. Ces substrats sont fabriqués au laboratoire IM2NP à l'aide d'une méthode de « template stripped metal »<sup>TSM</sup>. Un métal tel que l'or est évaporé sur un wafer de silicium. Une fine couche de métal est alors déposée à la surface du wafer de silicium. La rugosité de cette surface d'or est d'environ 20 Å. Ensuite, une plaque de verre est collée sur la surface d'or (colle Nordland, qui s'active par UV en rose dans la Figure 53). Suite à une exposition aux UV, la colle durcit. La plaque de verre une fois arrachée du wafer fournit une surface d'or très plate, avec une rugosité comprise entre 2 et 4 Å (voir Figure 53).

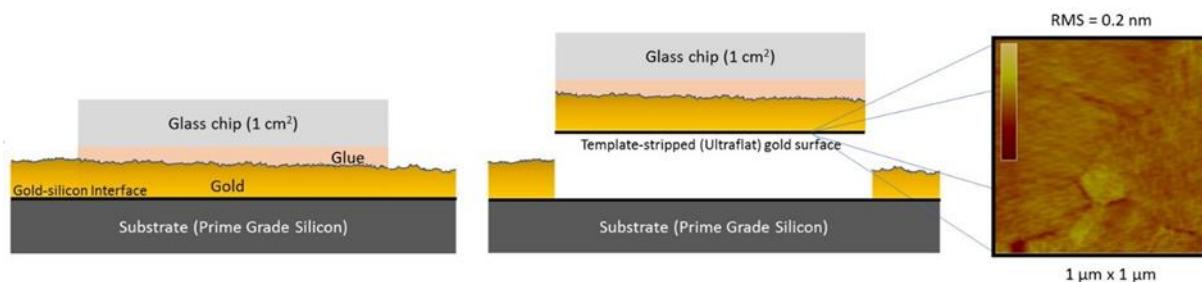


Figure 53: Procédés de fabrication des substrats en or « templates stripped ».<sup>[163]</sup>

Le undéc-10-ynthioacétate a été déposé en surface de l'or pour donner une SAM (noté **SAM 1** voir Figure 54). Cette SAM a été analysée par la technique de l'EGaIn.

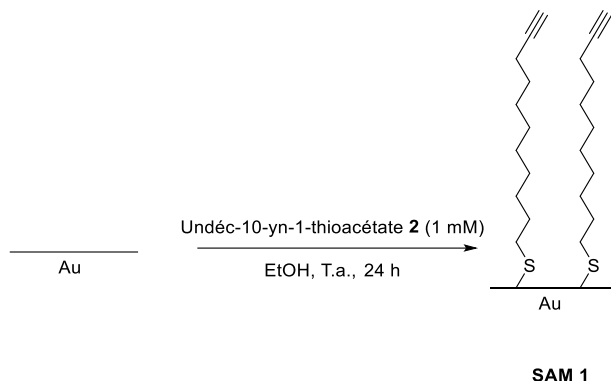


Figure 54: Réalisation de la SAM 1, monocouches de undecynthioacetate.

Un grand nombre de caractéristiques I(V) a été mesuré sur la SAM 1 et les courbes sont présentées dans la Figure 55 a). Cette étude a permis d'obtenir une bonne statistique afin de déterminer le taux de rectification de la SAM 1 (voir Figure 55 b).

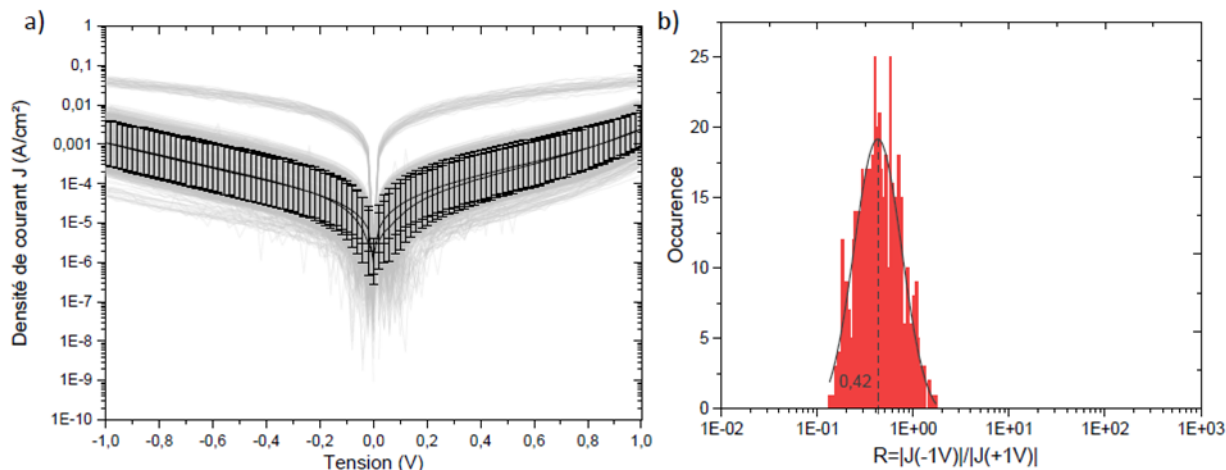


Figure 55: a) Courbe I(V) de la SAM 1. b) Histogramme du Ratio de Rectification de SAM 1. Fait par Clément Reynaud

- Les caractéristiques I(V) obtenues sont quasi-symétriques ce qui montre que la molécule n'agit pas comme une diode (puisque le courant est le même en biais positif qu'en biais négatif)
- Le ratio de rectification (qui s'évalue par la moyenne de la gaussienne en noir) suit une loi normale (voir Figure 55 b) et est en moyenne égal à 0,42. Ici, la valeur du ratio de rectification est légèrement différente de 1 ce qui peut s'expliquer par la différence de travaux de sortie entre le métal (l'or ou l'argent) et l'EGaIn. Cette différence de travaux de sortie amène à une légère dissymétrie dans la courbe I(V) et à un ratio R différent de 1.

### IV.A.1 Étude des propriétés électriques de la molécule **Fc3**

La **SAM 2** (voir Figure 56) constituée directement de la diode **Fc3**, sur l'or et l'argent, a été analysée électriquement. Nous nous attendons à ce que les molécules se chimisorbent de façon aléatoire « tête en haut » et « tête en bas » et ainsi à ce que la **SAM 2** obtenue ne présente pas de taux de rectification élevé.

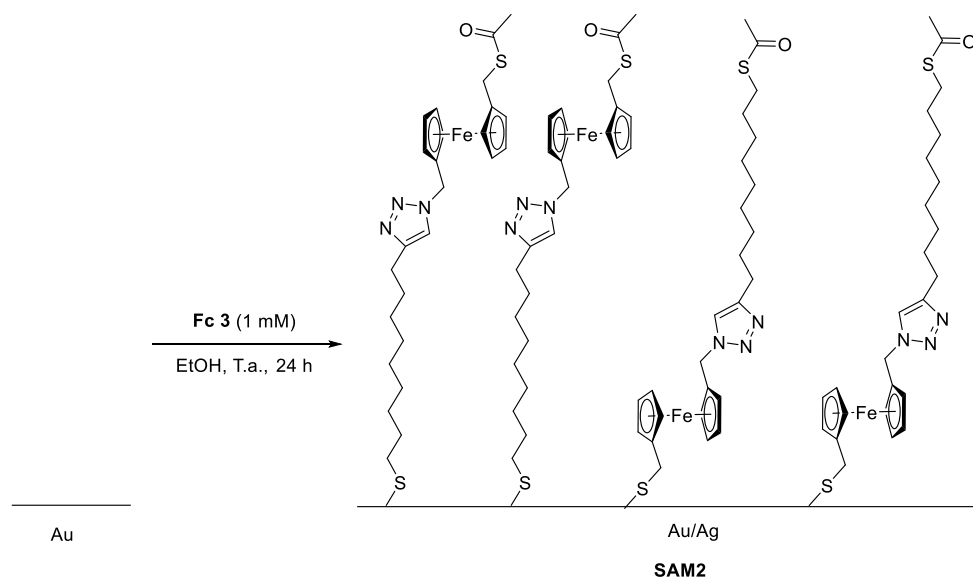


Figure 56: Réalisation de la **SAM 2**, dépôt directe de la diode **Fc3**.

Le résultat de l'analyse (voir Figure 57) montre que le courant électrique est plus faible pour un potentiel négatif que le courant pour un potentiel positif. Le ratio de rectification est alors de 0,08. Sur l'argent, la **SAM 2** présente un ratio de rectification proche de 1 (0,6). Cette valeur de ratio de rectification est trop faible pour correspondre à celui d'une diode. Ceci peut s'expliquer par le fait que les molécules se sont arrangées de manière statistiquement aléatoire lors du dépôt.

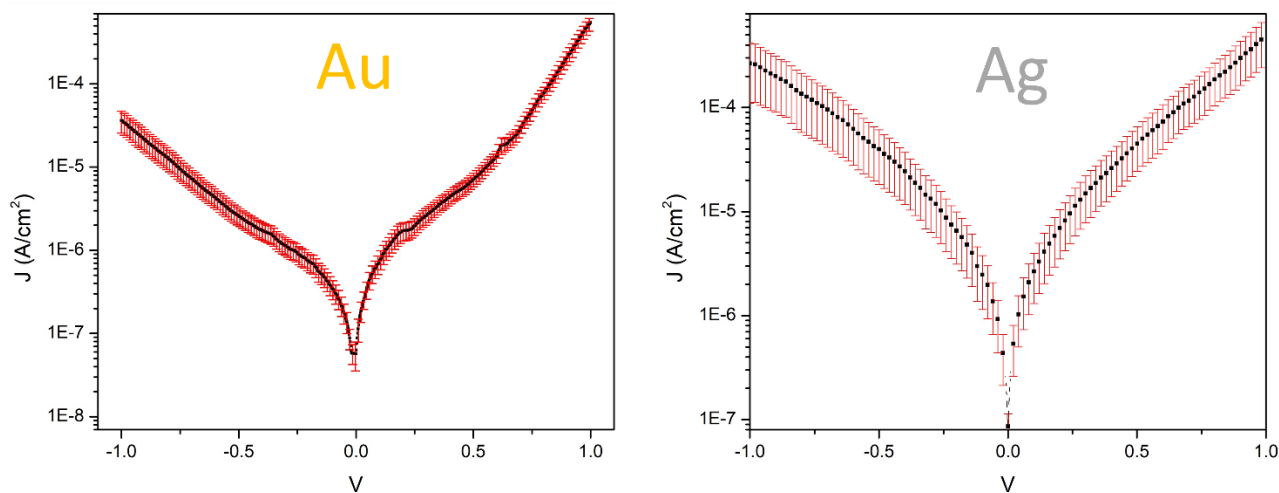


Figure 57: Courbe  $I(V)$  de la **SAM 2**. Fait par Vikas Jangid.

La molécule **Fc3** a été assemblée en deux étapes par réaction de chimie click en surface sur des substrats en argent et en or, donnant la **SAM 4** (voir Schéma 80). L'orientation des molécules est alors contrôlée et présentent un agencement « tête en haut » dans lequel la chaîne alkyle est fixée sur la surface métallique tandis que le groupement ferrocène est situé sur la partie supérieure de la SAM. La **SAM 4** sur l'argent présente un ratio de rectification de 0,66 (voir Figure 58). La même analyse sur l'or n'a pas permis d'obtenir des courbes  $I(V)$  exploitables.

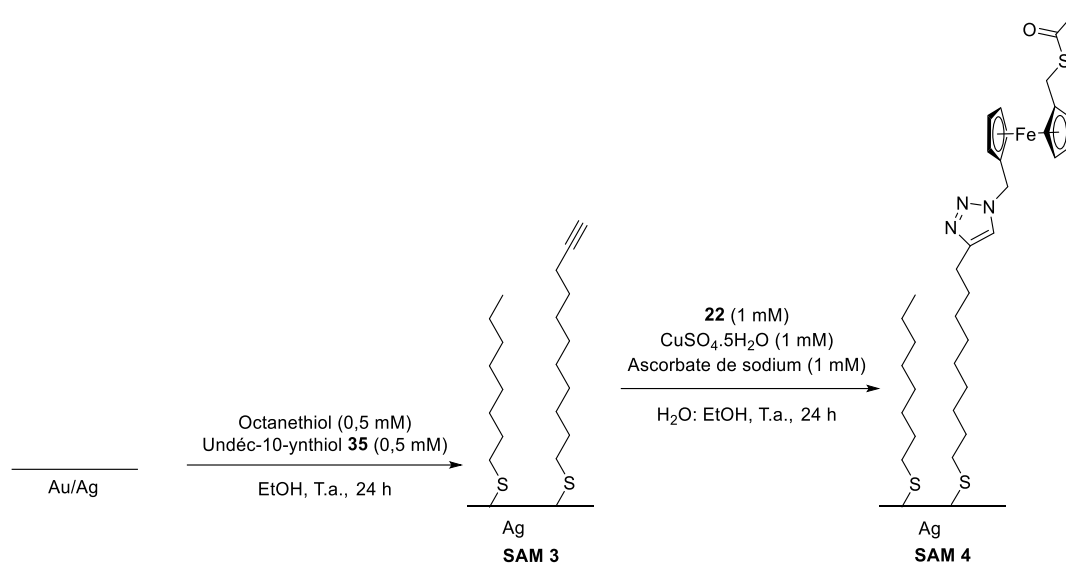


Schéma 80: Réalisation de la SAM 4.

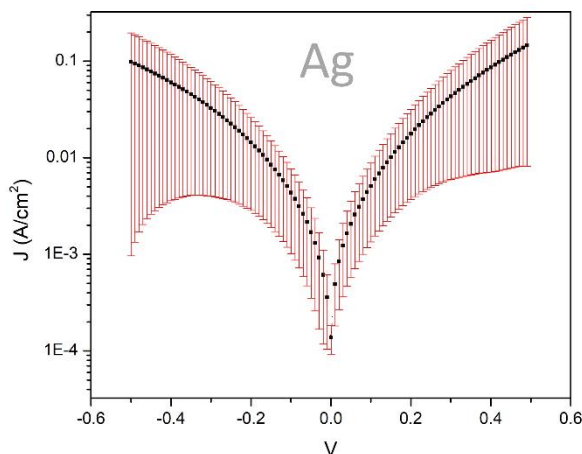


Figure 58: Courbe I(V) de la SAM 4. Fait par Vikas Jangid

La **SAM 6** (voir Schéma 81) a été réalisée afin d'obtenir une orientation « tête en bas » dans laquelle le groupement ferrocène est fixé sur la surface métallique. Cette étude a pour but de confirmer les résultats des études de Nijhuis sur l'influence de la position du ferrocène dans la SAM sur le ratio de rectification.<sup>[56]</sup> Ainsi la **SAM 6** (voir Schéma 81) a été réalisée en déposant le 1-(azidométhyl)-1'-(acétylthiométhyl)ferrocène **22** puis en réalisant la réaction de chimie click. L'analyse sur l'or (voir Figure 59) semble indiquer une **SAM 6** de mauvaises qualités. Il fut difficile d'obtenir des mesures électriques stables. Nous supposons que ceci est dû à un agencement non régulier des chaînes de molécules et à l'existence de défauts dans la monocouche qui entraîneraient l'apparition de courts circuits. Cette mauvaise organisation des chaînes pourrait être dû à l'encombrement stérique des groupements ferrocène et à la difficulté d'auto-assembler les groupements ferrocène de manière



organisée sur des surfaces métalliques lors de la réalisation de la **SAM 5**. De ce fait, peu de mesures fiables ont pu être réalisées sur la **SAM 6** et nous disposons d'une faible statistique de mesure.

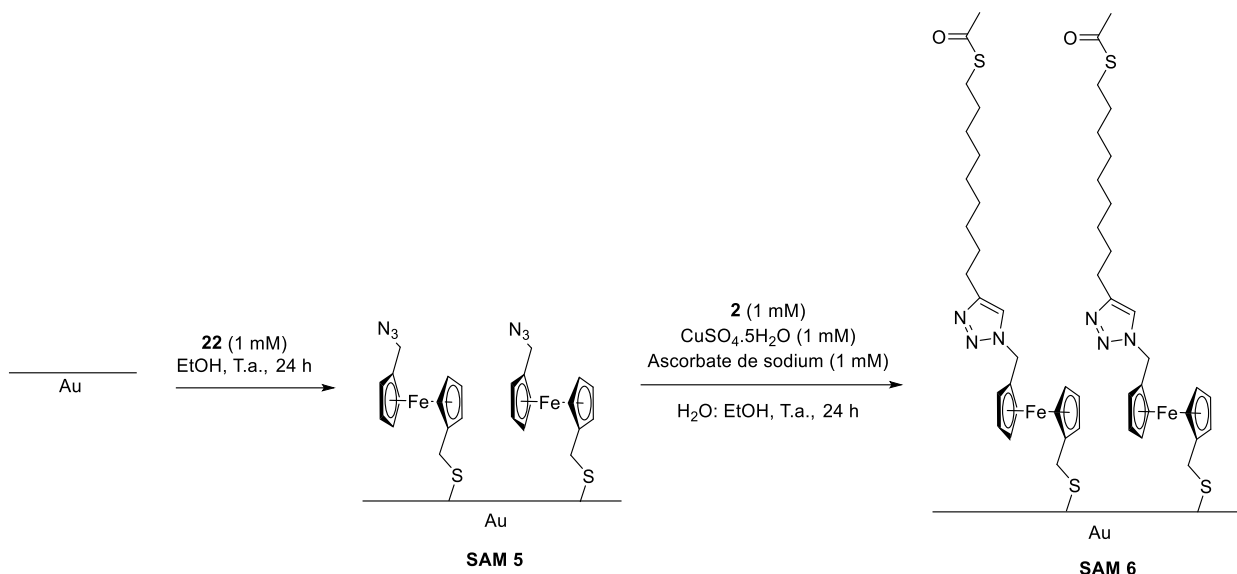


Schéma 81: Réalisation de la SAM 6.

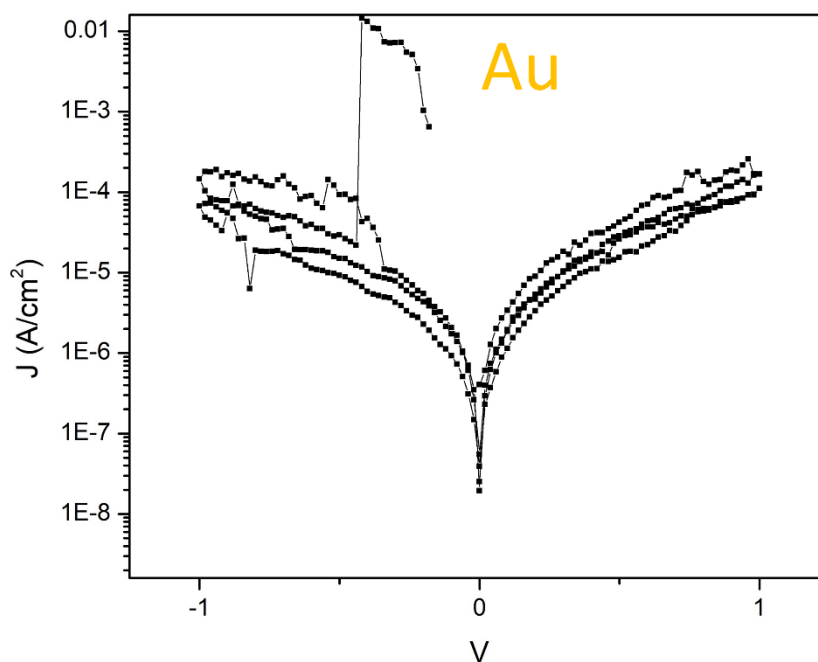


Figure 59: Courbe I(V) de la SAM 6. Fait Par Vikas Jangid

#### IV.A.1 Etude des propriétés électriques de la molécule **Fc2**

La molécule **Fc2** a été déposée directement sur l'or et l'argent, donnant la **SAM 7** (voir Figure 60) et analysé en utilisant une électrode liquide EGaIn. La Figure 61 présente les caractéristiques I(V) obtenues. Dans le cas de l'or et de l'argent le ratio de rectification est proche de 1. Aucune rectification

n'est donc observée, cela semble montrer que la molécule **Fc2** s'accroche de manière aléatoire sur les surfaces métalliques comme cela est montré sur la Figure 60.

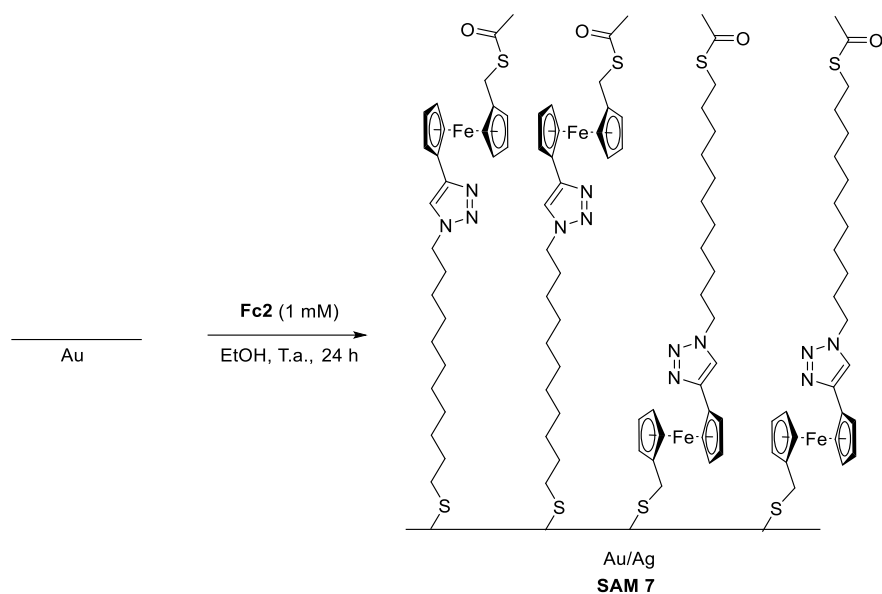


Figure 60: Réalisation de la SAM 7.

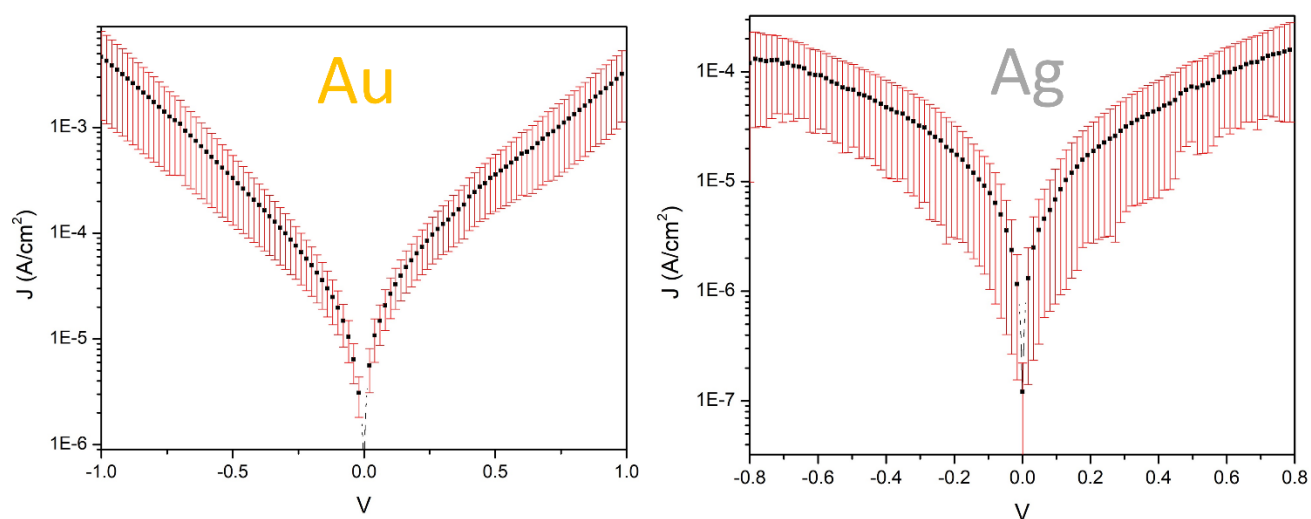


Figure 61: Courbe I(V) de la SAM 7. Fait par Vikas Jangid.

Afin de fabriquer la diode **Fc2** de manière contrôlée, la **SAM 8** a été fabriquée en déposant le 11-azidoundecanethiol **36** puis par réaction de chimie click (voir Schéma 82). La **SAM 9** est analysée à l'aide d'une électrode liquide pour obtenir les courbes I(V) présentées sur la Figure 62. Pour l'or, le ratio

de rectification est de 0,5 et pour l'argent le ratio de rectification est de 1. Malgré la réaction de chimie click, aucune rectification n'est observée.

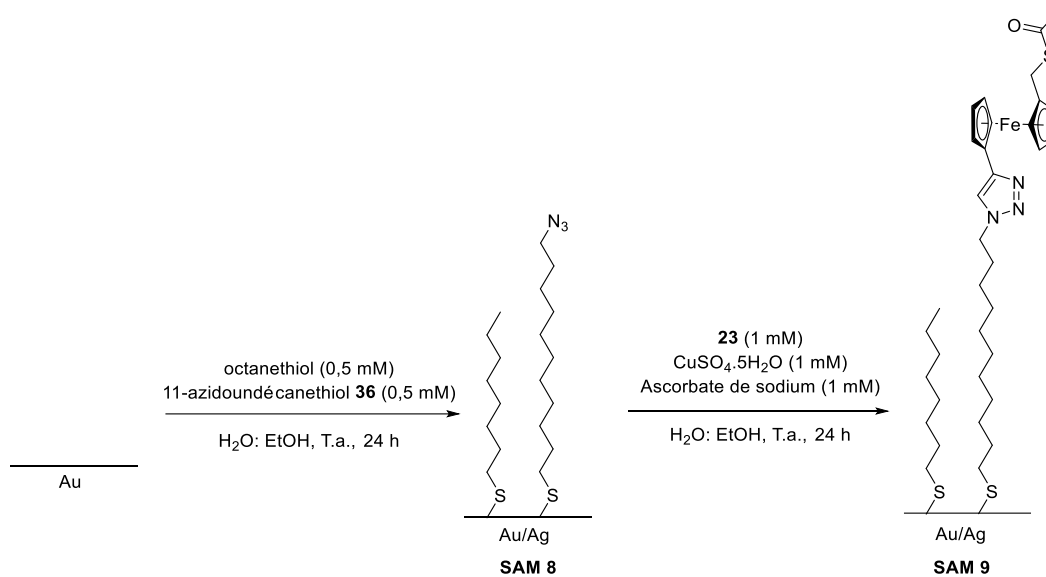


Schéma 82: Réalisation de la SAM 9.

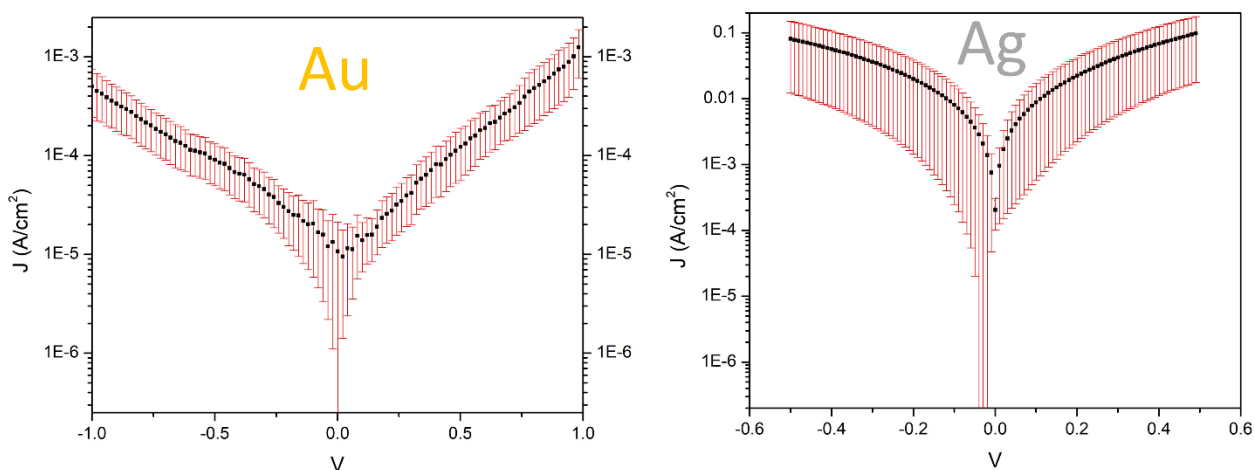


Figure 62: Courbe I(V) de la SAM 9. Fait par Vikas Jangid

Le système inverse a été réalisé avec la SAM 11 (voir Schéma 83) en déposant le 1-(éthynyl)-1'-(acétylthiométhyl)ferrocène 23 puis en réalisant la réaction de chimie click en surface. La SAM 11 obtenue est analysée à l'aide d'une électrode liquide à l'EGaIn pour obtenir les courbes I(V) présentées sur la Figure 63. Seule une analyse sur l'or a pu être faite et le ratio de rectification est de 1,25. L'analyse

sur l'argent n'a donnée aucunes courbes I(V) exploitables et beaucoup de courts circuits. Aucune rectification n'est observée que ce soit pour la molécule **Fc2** ou **Fc3**.

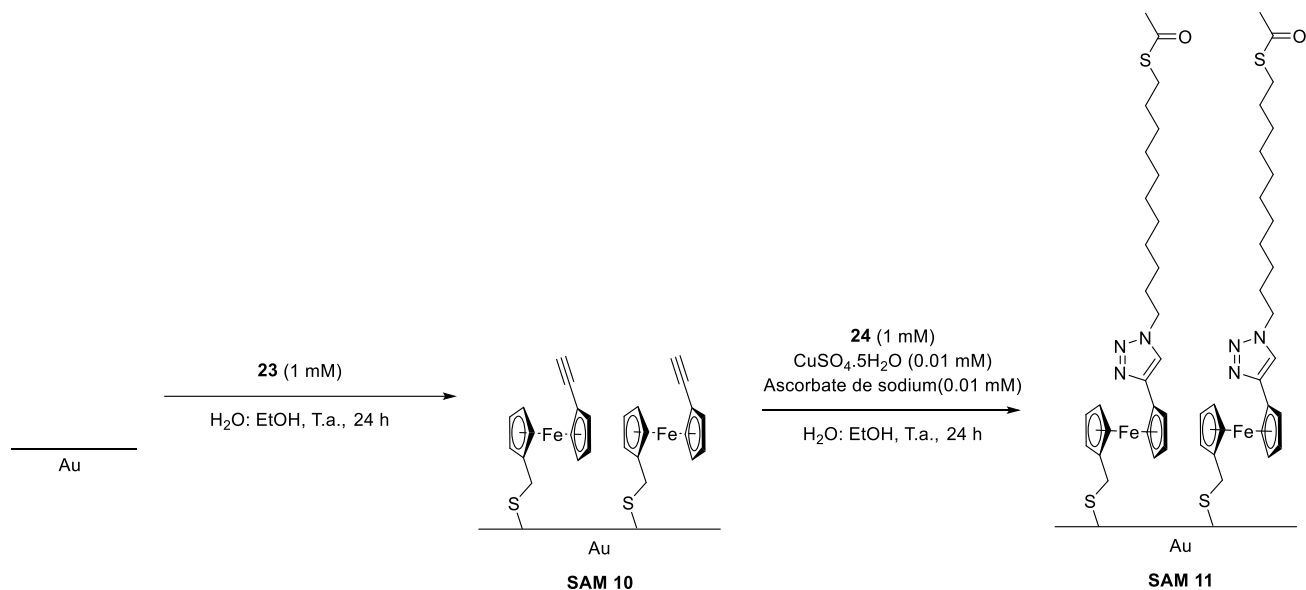


Schéma 83: Réalisation de la SAM 11.

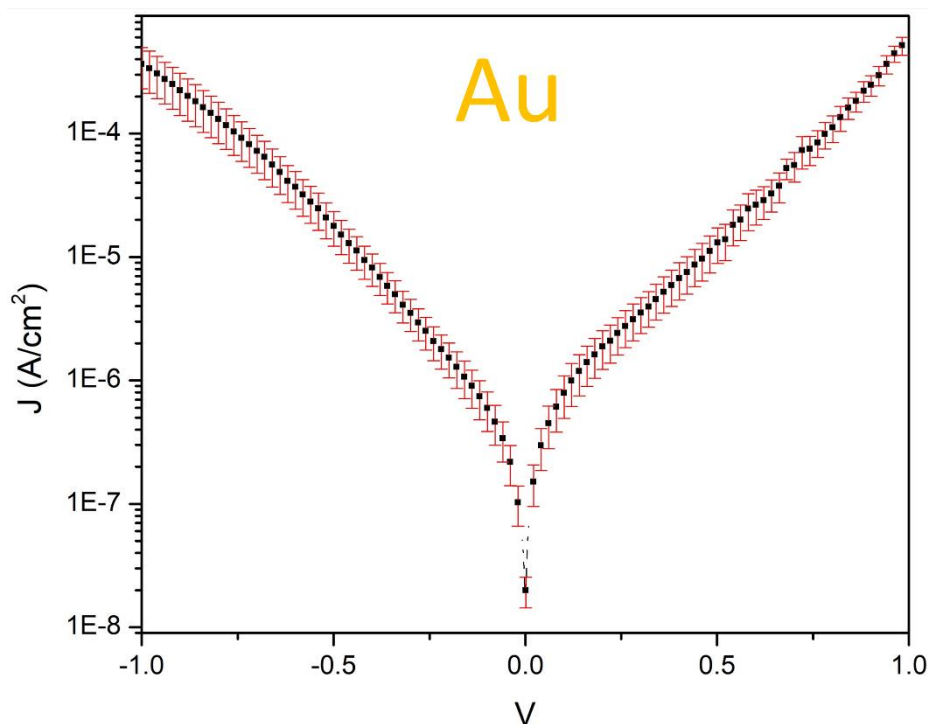


Figure 63: Courbe I(V) de la SAM 11. Fait par Vikas Jangid.

#### IV.A.3 Etudes des propriétés électriques de la molécule 91

La molécule **91** a été préparée par réaction de chimie click en surface (voir Schéma 84) et analysée par EGaIn. Le ratio de rectification de la SAM 13 est de 29 (voir Figure 64). Ces résultats s'ils sont intéressants sont cependant à relativiser, dans la littérature, une molécule est considérée comme une diode présentant des caractéristiques intéressantes à partir d'un ratio supérieur à 60.<sup>[164]</sup> De plus, le sens

de rectification de la **SAM 13** est inversé par rapport à des résultats issus de la littérature et obtenus sur des molécules semblables.<sup>[56],[164]</sup>

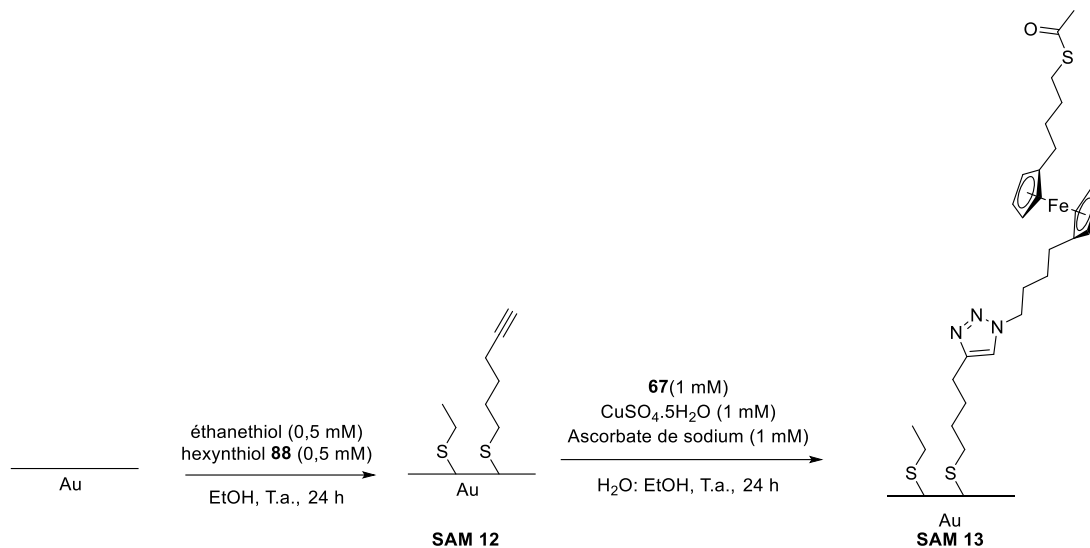


Schéma 84: Réalisation de la **SAM 13**.

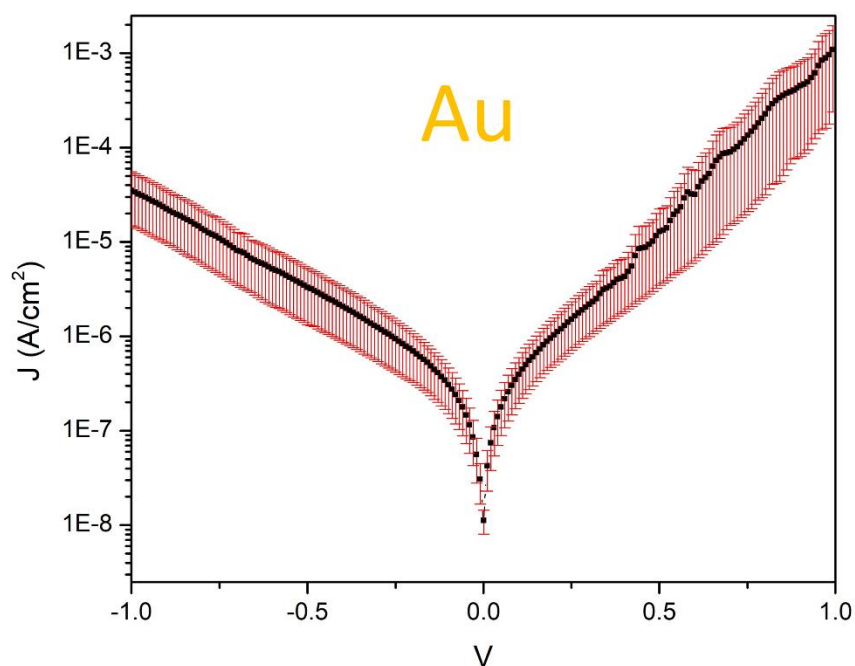


Figure 64: Courbe  $I(V)$  de la **SAM 13**.

La configuration inverse a alors été testée. En déposant en premier lieu le 1-(4-azidobutyl)-1'-(4-acétylthiobutyl)ferrocène **67**, puis en faisant réagir avec le hex-5-yn-1-thioacetate **83** (voir Schéma 85), la **SAM 15** obtenue a été analysée en EGaIn et montre des ratio de rectification de l'ordre de 18 (voir Figure 65). Le sens de rectification obtenu est identique à celui obtenu pour la SAM 13. L'orientation des molécules dans la **SAM 15** (ferrocène proche de la surface métallique) étant inverse à celle dans la **SAM 13** (ferrocène éloigné de la surface), nous nous attendions à ce que le sens de rectification soit également inversé. Ce résultat est donc difficile à interpréter.

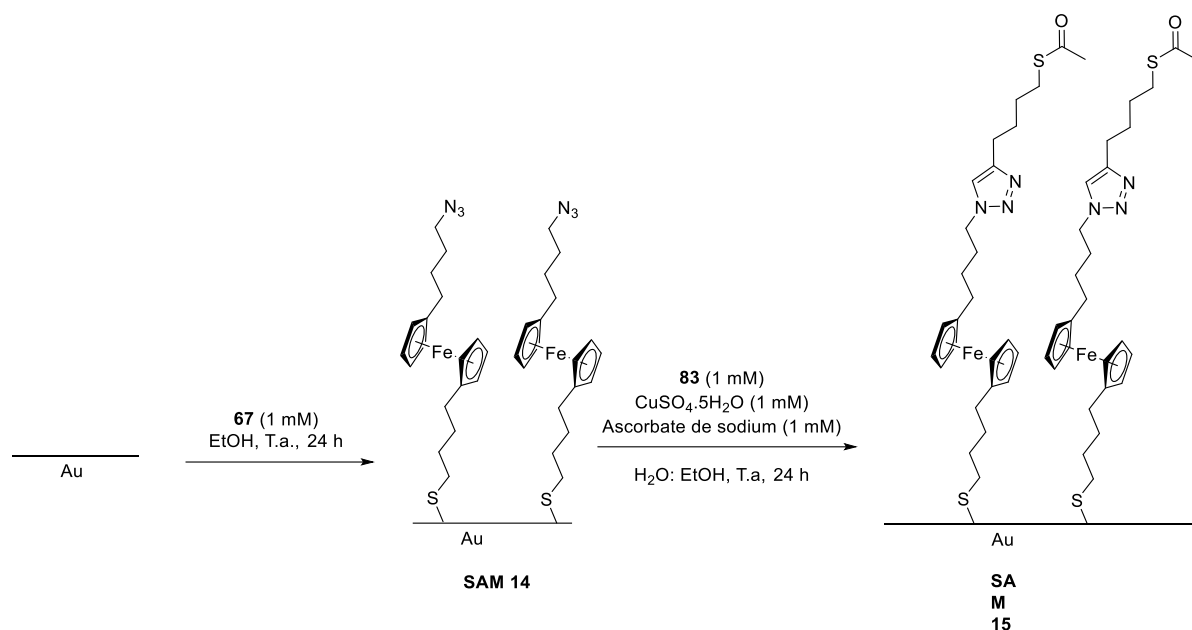


Schéma 85: Réalisation de la SAM 15.

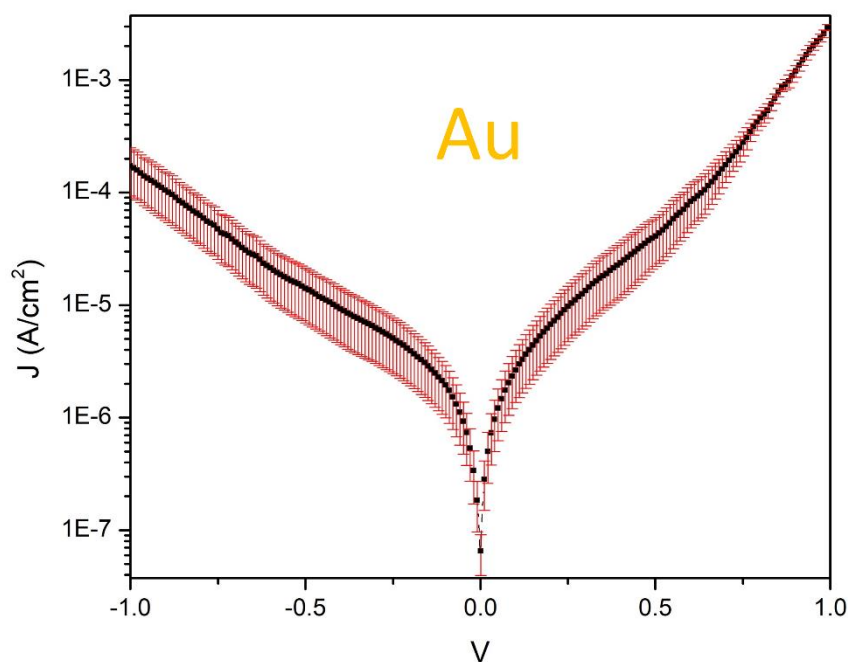


Figure 65: Courbe I(V) de la SAM 15.

Des résultats issus de la littérature pourraient expliquer en partie la faible rectification de certaines SAMs. En effet, il a été démontré que lorsque l'on dépose des thioacétates directement,<sup>[59]</sup> cela peut amener à la formation de SAM de mauvaise qualité, et donc à des ratio de rectification faibles. Les différents résultats montrent que ces molécules ont un comportement inhabituel en surface, ces molécules ne rectifiant pas, quelle que soit la configuration de la SAM. L'une des différences majeures entre les molécules qui ont été analysées dans cette étude et des molécules semblables donnant des taux de rectification élevés étudiées dans la littérature,<sup>[55],[61]</sup> vient de la présence d'un groupement triazole supplémentaire dans notre étude. Ce groupement triazole provient de la réaction de chimie click qui est utilisée pour contrôler l'orientation des molécules dans les SAMs. Afin d'étudier et de préciser le rôle du triazole dans la rectification, une série de molécules a alors été synthétisée.

## IV.B Synthèse de molécules permettant de comprendre l'influence du triazole sur les propriétés électriques des SAMs

Afin de comprendre l'influence du triazole sur les propriétés électriques des SAM, des molécules dissymétriques, constituées seulement d'un triazole ont été synthétisées. A partir d'intermédiaires déjà synthétisés : le 11-(undéc-1-yn-1-yl) thioacétate **2**, le 11-azidoundéc-1-thioacétate **24**, le hex-5-yn-1-thioacétate **83**, l'hexyne commerciale **161** et le 4-azido butane **164**, accessible à partir du bromobutane **163**.<sup>[165]</sup>

La réaction de CuAAC entre l'hexyne commerciale **168** et le 11-azidoundéc-1-thioacétate **24** donne le 11-(4-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)undécane-1-thioacétate **162** (voir Schéma 86). La réaction de chimie click entre le undéc-10-yn-1-thioacétate **2** et l'azidobutane **164** donne le 9-(1-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)nonan-1-thioacétate **165** (voir Schéma 87). La réaction entre le hex-5-yn-1-thioacétate **83** et l'azidobutane **164** permet d'obtenir le 4-(1-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)butan-1-thioacétate **166** (voir Schéma 88).

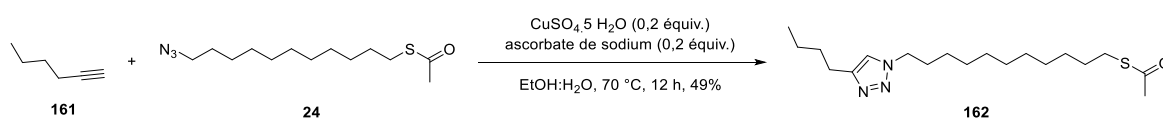


Schéma 86: Réaction de chimie click donnant **162**.

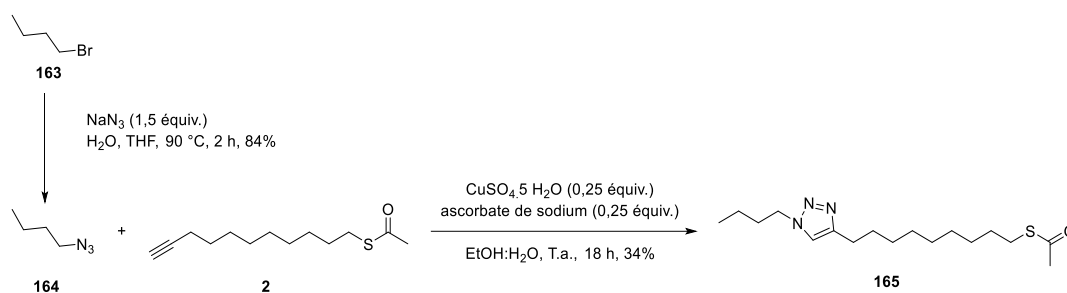


Schéma 87 Réaction de chimie Click entre l'azidobutane **164** et le undéc-10-yn-1-thioacétate **2** donnant **165**.

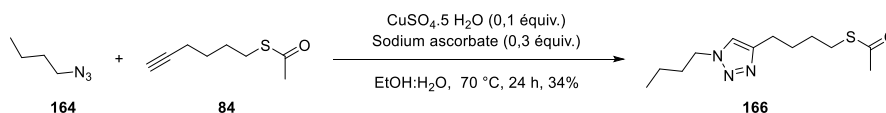


Schéma 88: Réaction de chimie click entre l'azido butane **164** et le 5-hexyn-1-thioacetate **84**, donnant **166**.

Le 4-(1-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)butyl-1-thioacétate **166** et le 9-(1-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)nonan-1-thioacétate **165** donne leur thiol associé lorsqu'il réagit avec le thiométhanoate de sodium, donnant le 9-(1-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)nonane-1-thiol **167** (voir Schéma 89) et le 4-(1-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)butane-1-thiol **168** (voir Schéma 90). Ces composés présentent uniquement des groupements triazoles et pas de groupement ferrocène ce qui permet d'étudier spécifiquement des propriétés électroniques du triazole.

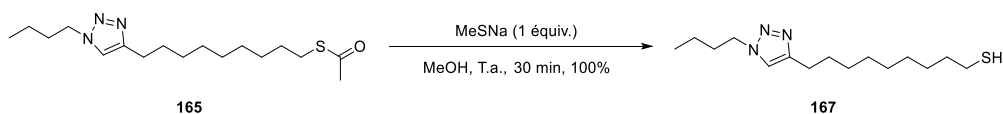


Schéma 89: Déprotection du thioacétate **165**.



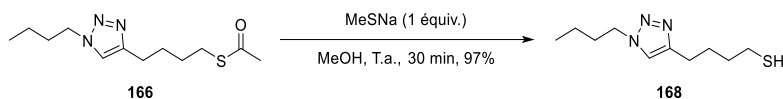


Schéma 90: Déprotection du thioacétate **166**.

Des mesures en utilisant des électrodes liquides en EGaIn ont été réalisées. Pour le moment, seule la molécule **168** a été utilisée pour les analyses EGaIn. Ces molécules ont permis d'obtenir la **SAM 16** (voir Figure 66). Les analyses faites sur la **SAM 16** montrent un ratio de rectification égale à 0,72 (voir Figure 67), mais avec une forte dispersion dans les résultats.

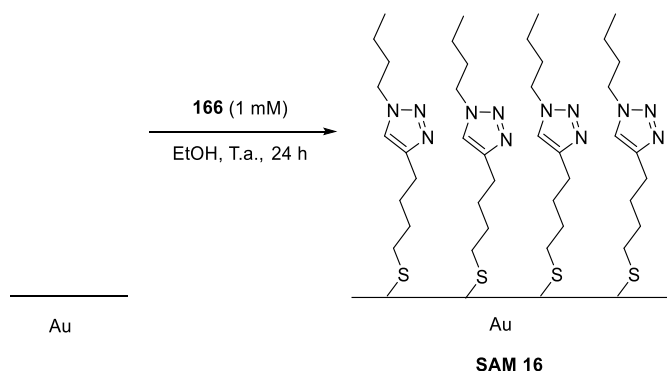


Figure 66: Réalisation de la **SAM 16**.

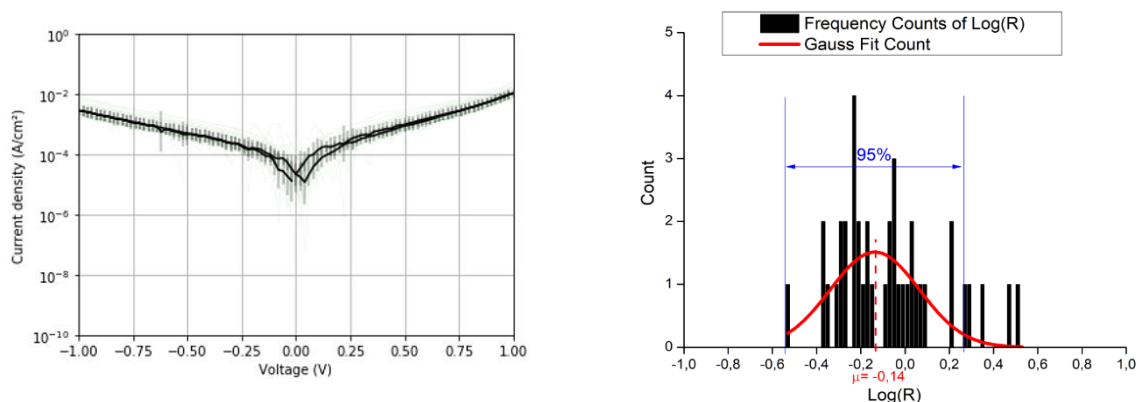


Figure 67: A gauche courbe  $I(V)$  de la **SAM 16**. A droite histogramme du ratio de rectification de la **SAM 16**.

La **SAM 16** a été aussi analysée en voltammétrie cyclique et n'a montré aucun signal d'oxydoréduction, démontrant que le triazole n'a pas d'effet électrochimique sur la SAM, qui agit comme un isolant (voir Figure 68).

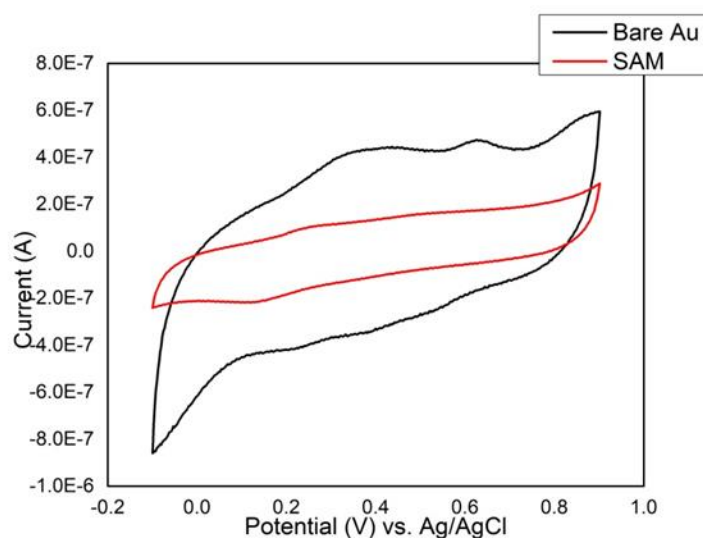


Figure 68: Voltammogramme de la SAM 16.

La molécule **162** a été déposée directement sous forme de thioacétate (voir Figure 69) et analysée en voltammétrie cyclique (voir Figure 70). Aucun pic d'oxydo-réduction n'a été observé, montrant que la molécule agit comme une couche isolante.

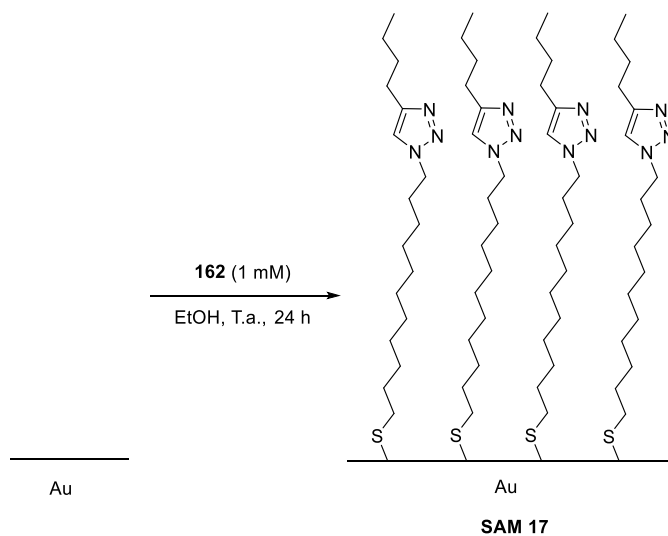


Figure 69: Réalisation de la SAM 17.

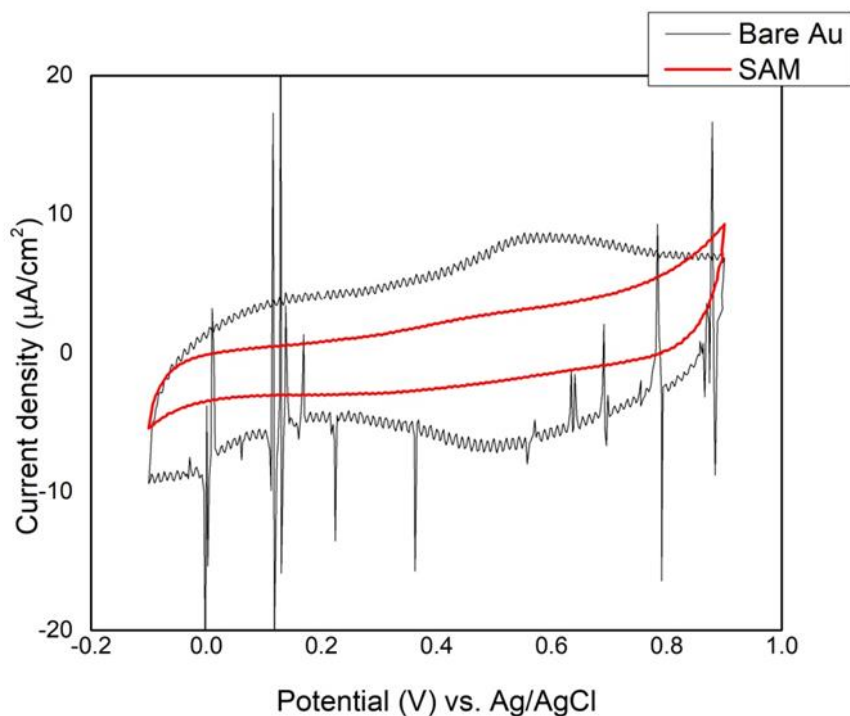


Figure 70: Voltammogramme de la SAM 17.

#### IV.C Propriétés électrochimiques

Nos différentes SAM ont été analysées par voltammétrie cyclique. Il s'agit d'une méthode d'analyse électrochimique, pouvant être utilisée pour l'analyse des surfaces, qui utilise les propriétés redox du ferrocène. Le ferrocène peut s'oxyder en ferrocénium  $\text{Fc}^+$  et réversiblement se réduire en  $\text{Fc}$ . Cette oxydo-réduction a lieu à un potentiel déterminé ( $E_{1/2}$  qui est de 400 mV vs NHE), il s'agit d'une référence en électrochimie.<sup>[166]</sup> Cette valeur de 400 mV est celle du couple  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  lorsque l'on analyse une solution contenant du ferrocène. Dans le cas d'un ferrocène attaché en surface, les valeurs de potentiel peuvent évoluer. Ces différentes valeurs témoignent d'une position du ferrocène le long de la SAM (voir Figure 71).<sup>[56]</sup> Mais ce décalage en valeur de potentiel montre aussi une différence de configuration du groupement ferrocène dans une même SAM (voir Figure 72).<sup>[167]</sup> Les ferrocènes n'ont pas tous le même micro-environnement et donc la SAM n'est pas homogène. Cette homogénéité est liée à la largeur à mi-hauteur des pics obtenus.

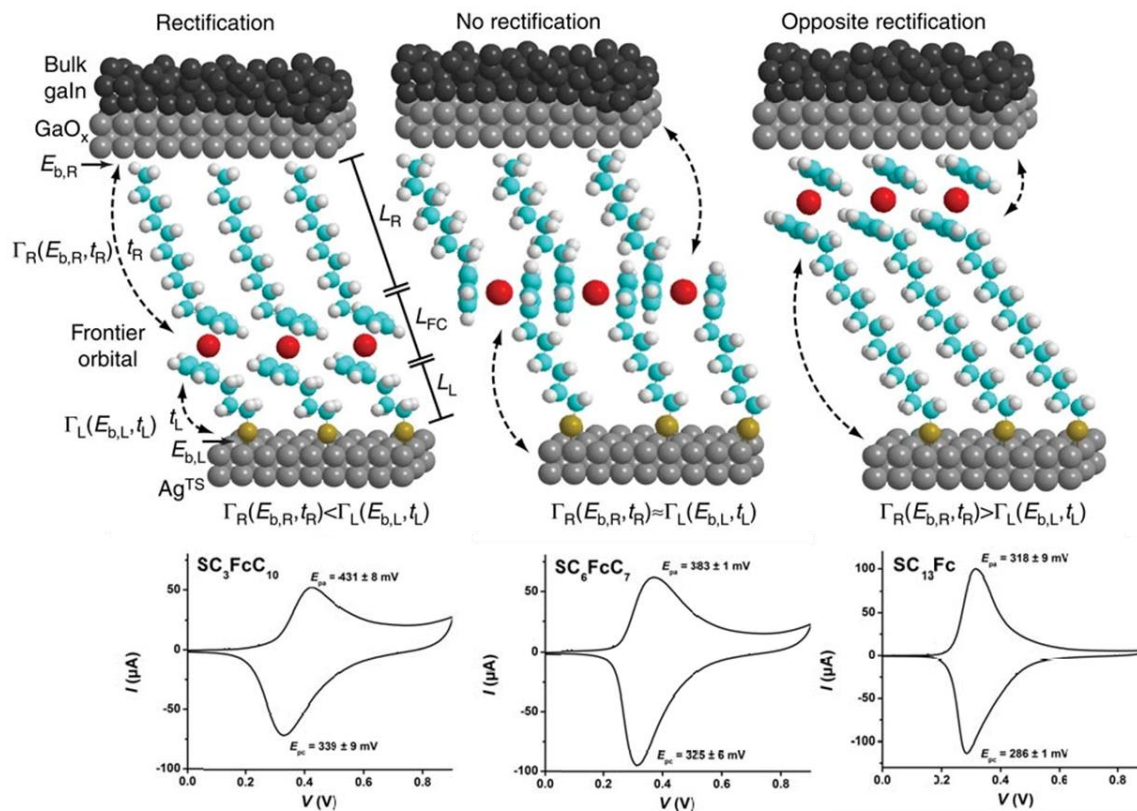


Figure 71: Influence de la position du ferrocène sur le potentiel d'oxydation.

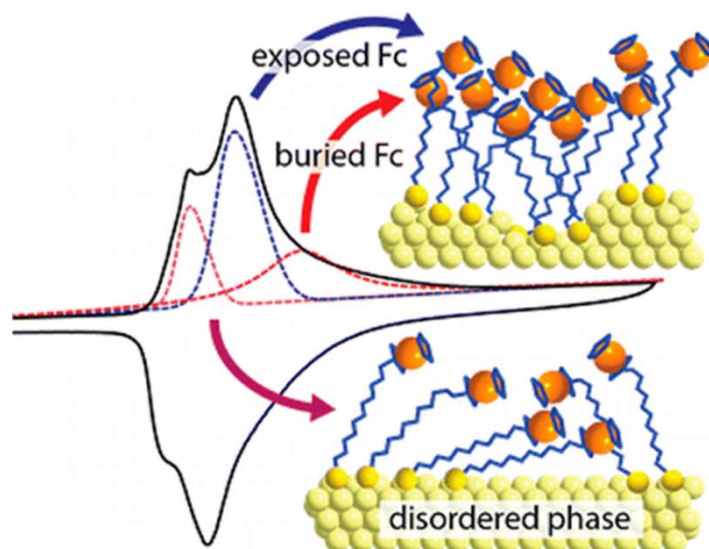


Figure 72: La position du ferrocène vis à vis de son micro-environnement influence le potentiel d'oxydation.

Nos différentes SAMs ont été analysées en voltammétrie cyclique par Vikas Jangid, en utilisant un modèle de cellule voltammétrique particulière, qui permet d'analyser nos substrats ultraplans. Différentes grandeurs caractéristiques issues d'un voltammogramme nous donneront des informations sur les propriétés structurales et chimiques de la SAM.

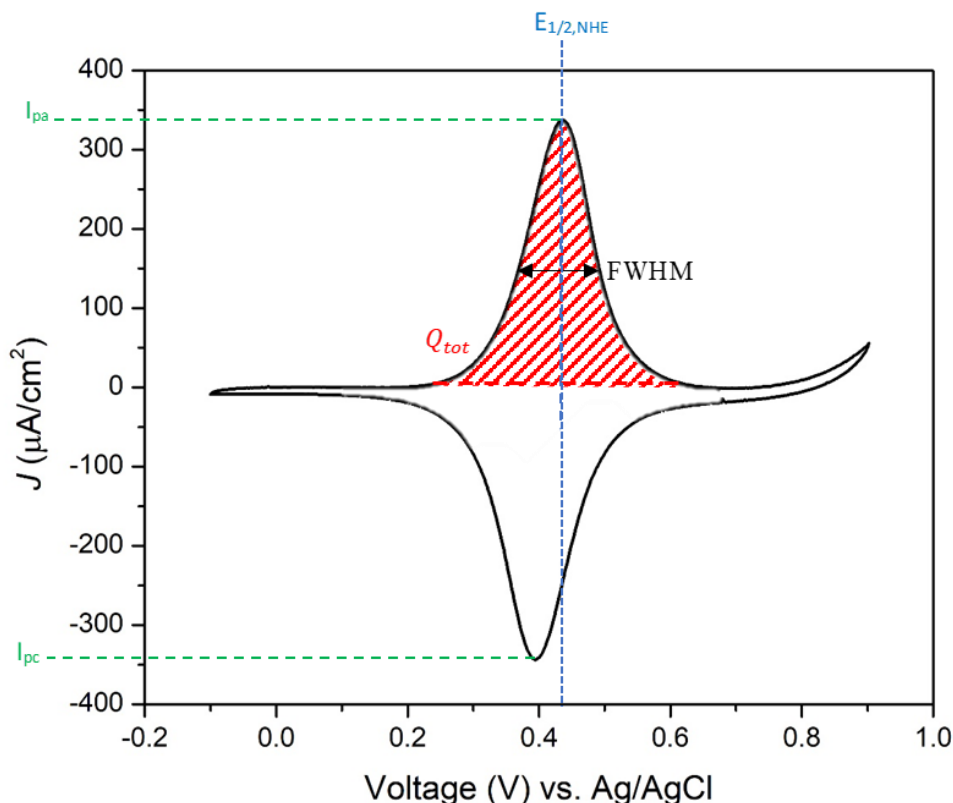


Figure 73: Courbe de voltammétrie cyclique avec les principales grandeurs utiles dans la suite.

Le taux de recouvrement (différent du rendement de réaction en surface) s'obtient en comparant la quantité de ferrocène adsorbée en surface avec la quantité de ferrocène maximale qui doit théoriquement s'adsorber en surface. La quantité de ferrocène expérimentalement présent en surface s'obtient par l'intégration de la courbe du pic d'oxydation. En connaissant la quantité d'électrons réagissant (ici une mol  $e^-$  dans la réaction  $Fc \rightarrow Fc^+ + e^-$ ), l'on peut déterminer une quantité de ferrocène par unité de surface par la formule :

$$\Gamma_{Fc} = \frac{Q_{tot}}{FA}$$

A est la surface réelle du substrat (calculé par voltammétrie cyclique en intégrant la surface), F est la constante de Faraday et  $Q_{tot}$  est la charge totale de l'oxydation. Cette valeur sera alors à comparer à la valeur théorique de la quantité maximale de ferrocène pouvant s'adsorber en surface. Cette valeur théorique est issue de l'idée que le ferrocène forment une phase quasi cristalline en surface, correspondant à un réseau hexagonal de sphères de ferrocène de 6,6 Å de diamètre. Cela donne une valeur théorique de  $\Gamma_{Fc} = 4,5 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>.

Il est possible par voltammétrie cyclique d'obtenir l'énergie de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO). Lors de l'oxydation, un électron de la HOMO est arraché pour un potentiel (donc une quantité d'énergie) donné. Grâce à la valeur de potentiel de demi-oxydation et à la valeur du potentiel de l'électrode normale à hydrogène, on peut obtenir l'énergie de la HOMO à l'aide de l'équation suivante :

$$E_{HOMO} = E_{abs,NHE} - eE_{1/2,NHE}$$

Dans le cas des ferrocènes, cette valeur est autour de -5,0 eV. C'est aussi l'une des raisons pour laquelle le ferrocène est intéressant dans la rectification. Le niveau d'énergie HOMO du ferrocène est situé entre

le niveau de Fermi de l'or et celui de l'argent (ou EGaln puisqu'ils sont proches). Ainsi, le ferrocène est aussi un intermédiaire énergétique entre l'argent et l'or.

La largeur à mi-hauteur (noté FWHM voir Figure 73) permet de donner des informations sur l'homogénéité de la SAM.

Le rapport entre le courant au pic d'oxydation (noté  $I_{pa}$  voir Figure 73) et le courant au pic de réduction (noté  $I_{pc}$  voir Figure 73) donne des informations sur l'homogénéité de la SAM. Lorsque ce rapport est égal à 1, cela signifie que la SAM agit de la même manière lors de l'oxydation que lors de la réduction.

#### IV.C.1 Démonstration de la réussite de la chimie click en surface

Une SAM a été réalisée en déposant sur une surface d'or le undéc-10-yn-1-thiol **35**, formant la SAM **18**. Cette première SAM ne donne pas de signal en voltammétrie cyclique. En effet, puisque la monocouche d'alcane agit comme un isolant, le courant ne peut passer de l'électrolyte à l'électrode : le courant est alors quasi nul. Une mesure de voltammétrie cyclique a ensuite été réalisée après 24 h de réaction de chimie click (voir Schéma 91). Le signal obtenu est nul, démontrant que la réaction de chimie click n'a pas réussi. Plusieurs tentatives ont échoué. L'encombrement stérique des chaînes alcynes entre elles serait un facteur expliquant que la réaction n'est pas donnée le composé espéré en surface.

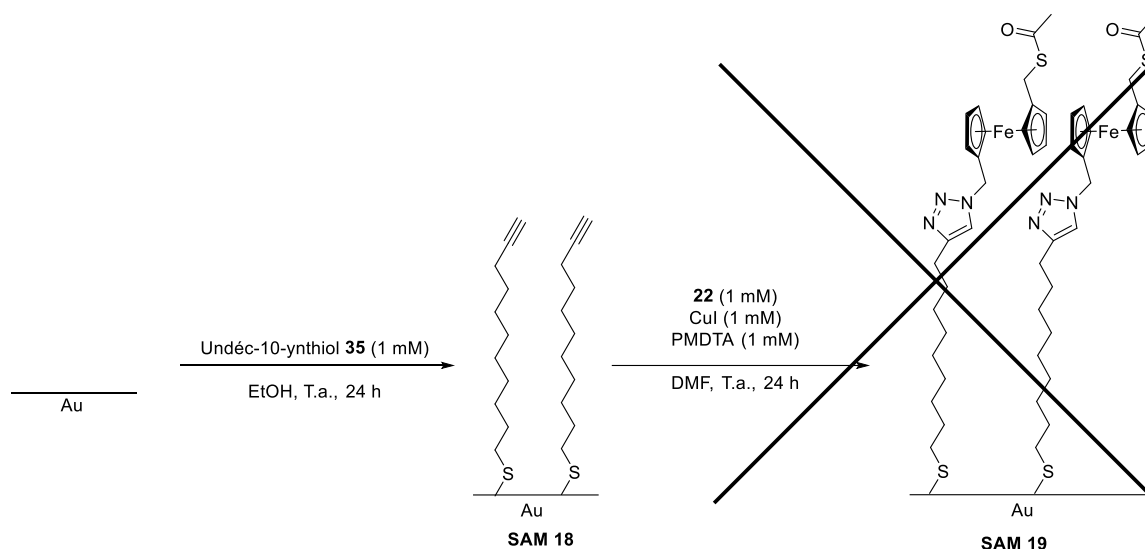


Schéma 91: Tentative de réaction de chimie click sur le 11-undécynthiol **35**.

Afin de réduire la gêne stérique, il faut que les fonctions alcynes soient plus libres. Ainsi, il a été décidé de déposer sur une électrode d'or un mélange de la chaîne alcyne avec des chaînes non réactives plus courtes. Ces SAM mixtes undéc-10-yn-1-thiol **35** / octanethiol ont permis d'obtenir des SAM isolantes (SAM **3** voir Schéma 92), réagissant ensuite par chimie click (en milieu anhydre avec le iodure de cuivre et la PMDTA voir Schéma 92 avec le 1-(azidométhyl)-1'-((acetylthio)méthyl)ferrocène **22**, pour donner la SAM **4**. La SAM **3** étant isolante, elle n'a pas donné de signal en voltammétrie cyclique. En revanche, le voltammogramme de la SAM **4** fait apparaître un pic caractéristique du ferrocène (voir Figure 74). Deux pics apparaissent sur le voltammogramme (un vers 0,2 V et l'autre à 0,4 V, le premier correspondant au cuivre et le deuxième au ferrocène en surface). La réaction a initialement été réalisée en milieu anhydre dans le DMF, mais les conditions aboutissaient à des contaminations au cuivre (impossibilité d'enlever le cuivre présent dans la DMF et dans la SAM). De plus, le DMF détruisait les substrats « template stripped », en dissolvant la colle.

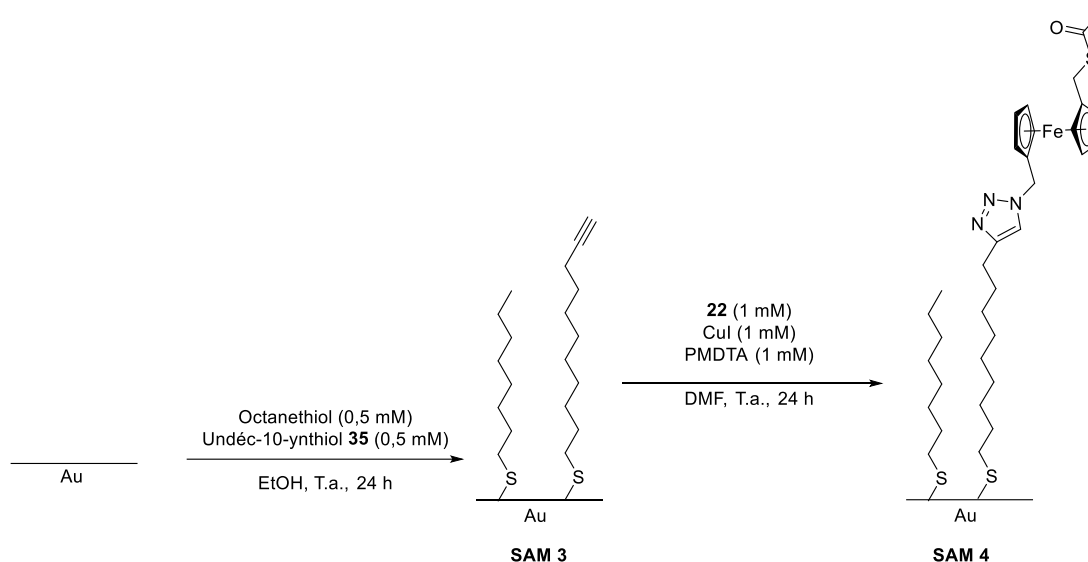


Schéma 92: Réaction de chimie click en milieu anhydre donnant les SAM 3 et SAM 4.

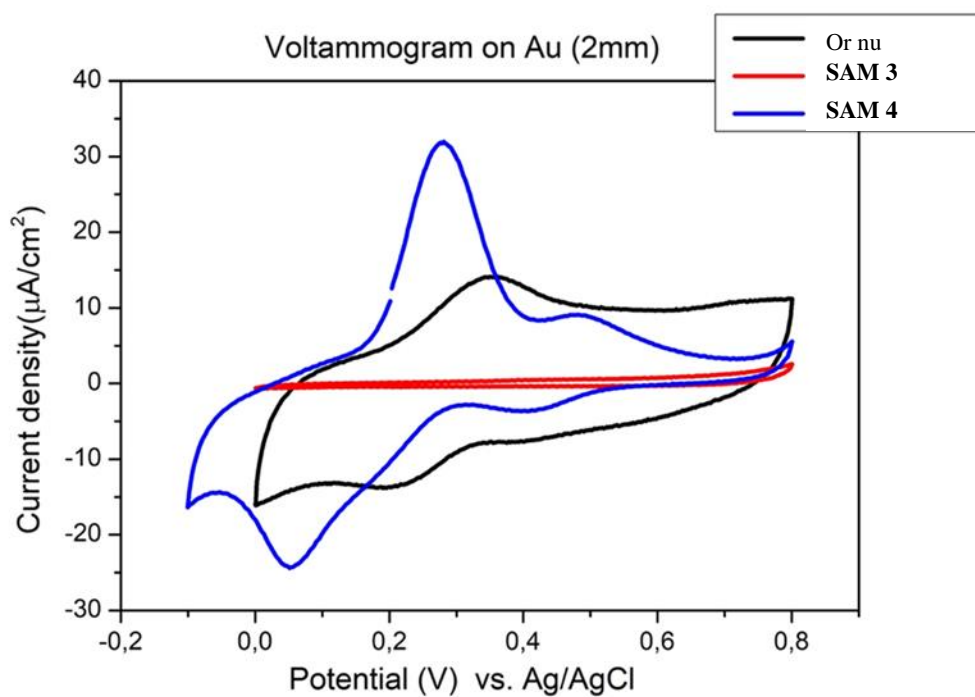


Figure 74: Voltammogramme de la réaction de chimie click en milieu anhydre. En rouge, voltammogramme de la SAM 3, en bleu voltammogramme de la SAM 4, avec deux pics, l'un correspond au ferrocène en surface, l'autre représente le cuivre contaminant la surface.

L'optimisation de la chimie click a permis de réaliser la chimie click sur la surface des substrats « templates stripped », en milieu sulfate de cuivre, ascorbate de sodium avec le mélange eau : éthanol comme solvant (voir Schéma 93).



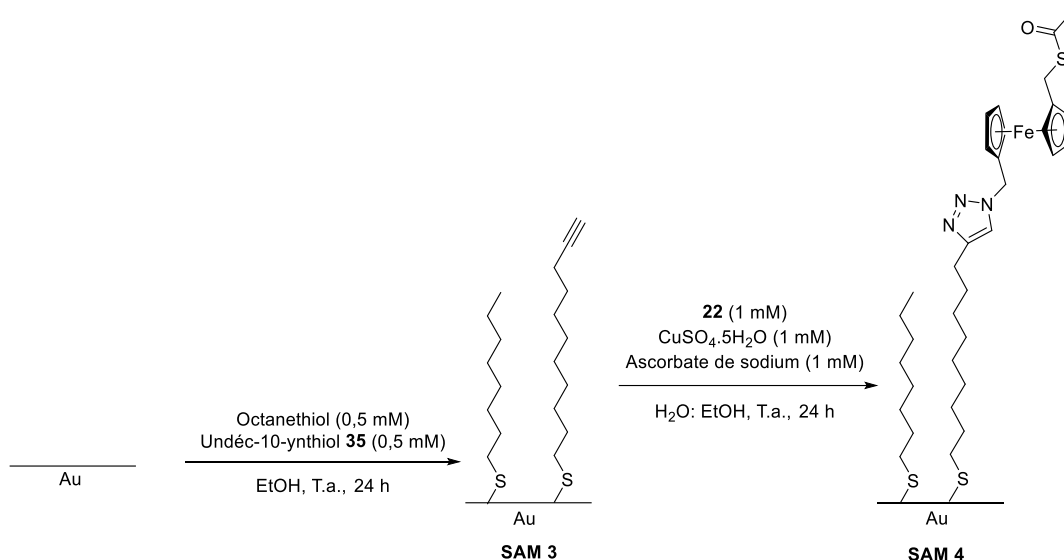


Schéma 93: Réaction de chimie click en surface, en milieu aqueux.

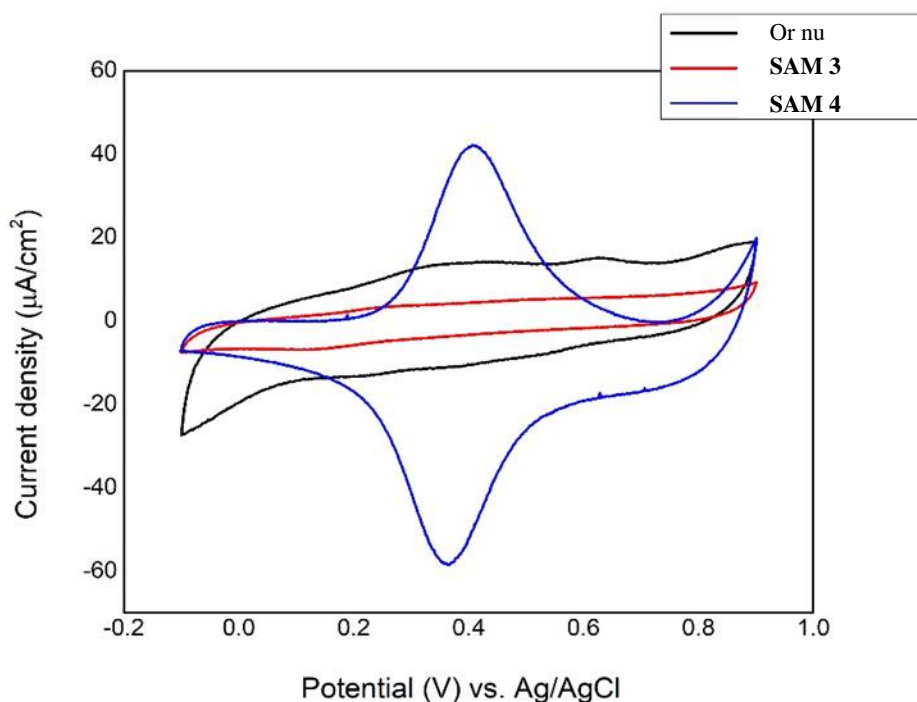


Figure 75: Voltammogramme de la réaction de chimie click sur  $^{79}\text{Au}$ , en milieu aqueux. En rouge SAM 3. En bleu SAM 4.

Ce voltammogramme montre donc la présence d'une espèce redox en surface correspondant au ferrocène (voir Figure 75) mais contrairement au cas précédent, aucun pic caractéristique du cuivre n'apparaît. Le potentiel de demi-oxydation est de 380 mV, la quantité de matière surfacique en ferrocène est de  $1,94 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  et le taux de recouvrement est de 43%. La valeur en énergie de la HOMO du composé Fc en surface vaut -507 eV. Cette valeur est intéressante pour la rectification et correspond à ce que nous souhaitons.

La mise en œuvre d'une seconde diode a été réalisée avec la diode **Fc2**, en prenant d'abord la monocouche de 11-azidoundecanthiol **36**, en mélange 50 :50 avec l'octanethiol (**SAM 8** voir Schéma 94). Ensuite, une fois cette première monocouche obtenue, le 1-éthynyl-1'-acétylthiométhyleferrocène **23** réagit en présence de sulfate de cuivre et d'ascorbate de sodium en milieu eau éthanol pour donner

une nouvelle **SAM 9** (voir Schéma 94). L'analyse en voltammétrie cyclique de ces trois éléments (voir Figure 76) est similaire au voltammogramme précédent, démontrant qu'une monocouche isolante se forme (correspondant à **SAM 8**) et ensuite une unité redox est greffée à la surface (correspondant à **SAM 9**).

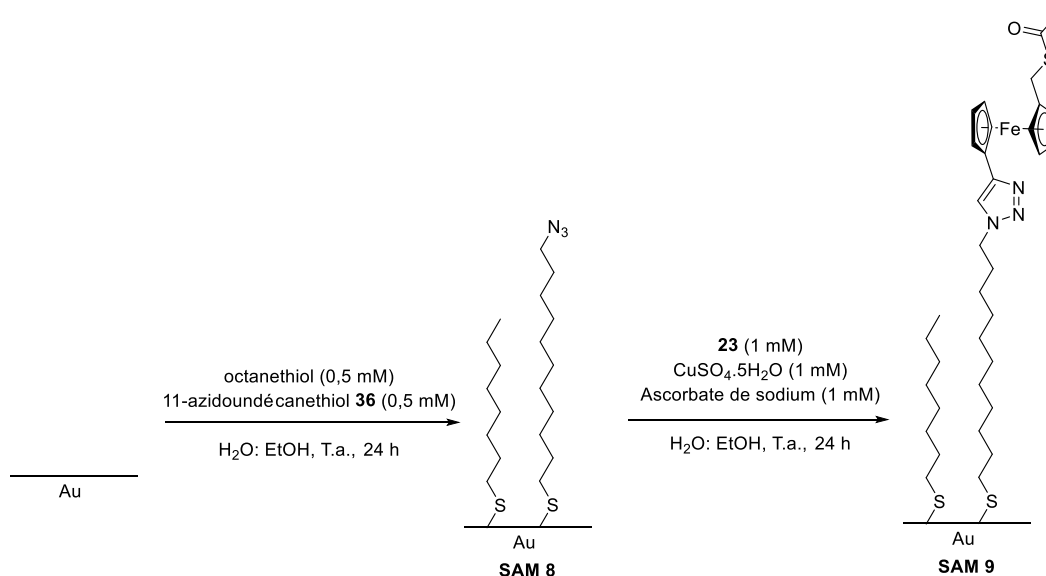


Schéma 94: Réaction de chimie click pour donner *Fc2*, en milieu aqueux.

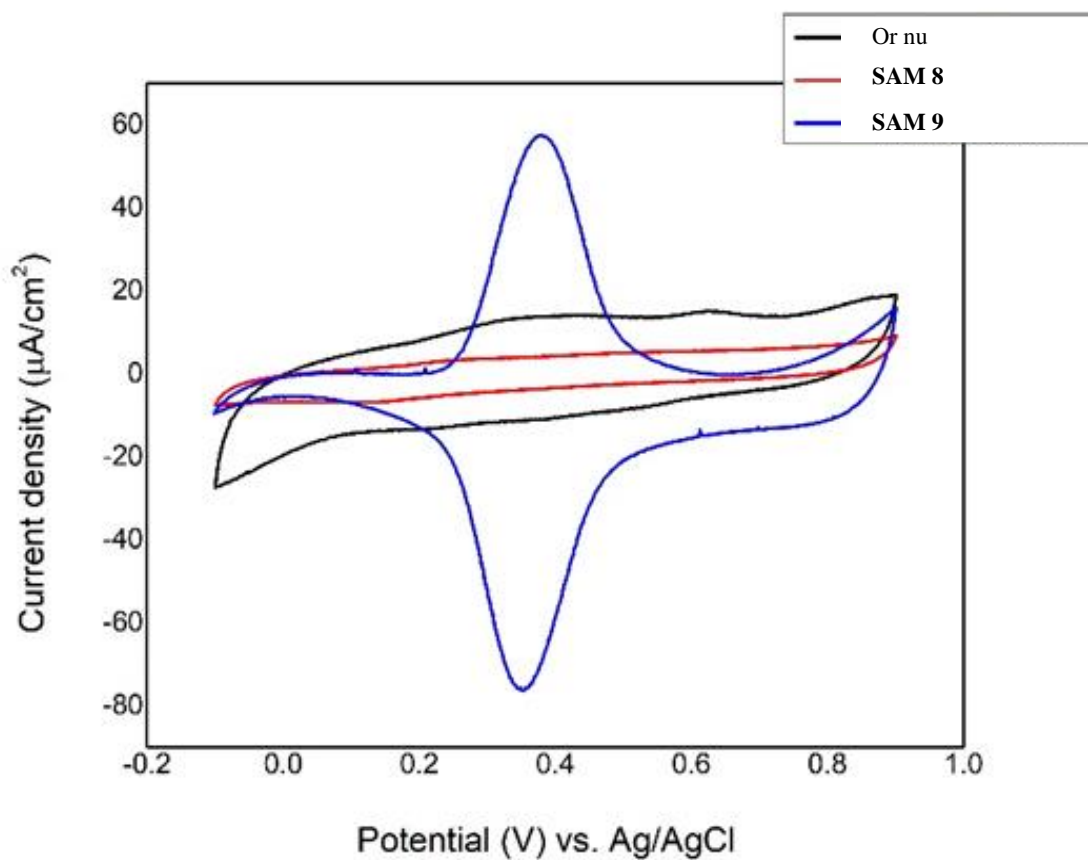


Figure 76: Voltammogramme de la réaction de chimie click donnant la molécule *Fc2* en surface. En rouge **SAM 8**. En Bleu **SAM 9**.

Ainsi, la molécule électroactive en surface a un niveau HOMO situé à  $-5,06$  eV, et donc un potentiel de demi-oxydation de 380 mV. De plus, la densité surfacique de molécules électroactives greffées est de  $2,92 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, ce qui permet de dire que le taux de recouvrement surfacique est de 64 %. La largeur à mi-hauteur (de 165 mV) montre qu'encore une fois, l'on obtient un voltammogramme en lien avec ce à quoi l'on s'attend.

#### IV.C.2 La chimie click pour optimiser la réalisation de SAM

Une série d'expériences a été réalisée pour comprendre comment nos différentes molécules s'agencent en surface et comment la chimie click peut optimiser l'arrangement en surface.

Ainsi, trois configurations ont été étudiées dans le cas des molécules **Fc3** et **Fc2** et deux configurations dans le cas de la molécule **91**. Dans le premier cas, le dépôt direct de la molécule (en bas voir Schéma 95), la chimie click "normale" (en haut à droite voir Schéma 95) dans une SAM mixte et chimie click "renversée" (en haut à gauche voir Schéma 95). Dans le cas de la molécule **91**, seules les deux dernières configurations ont été réalisées.

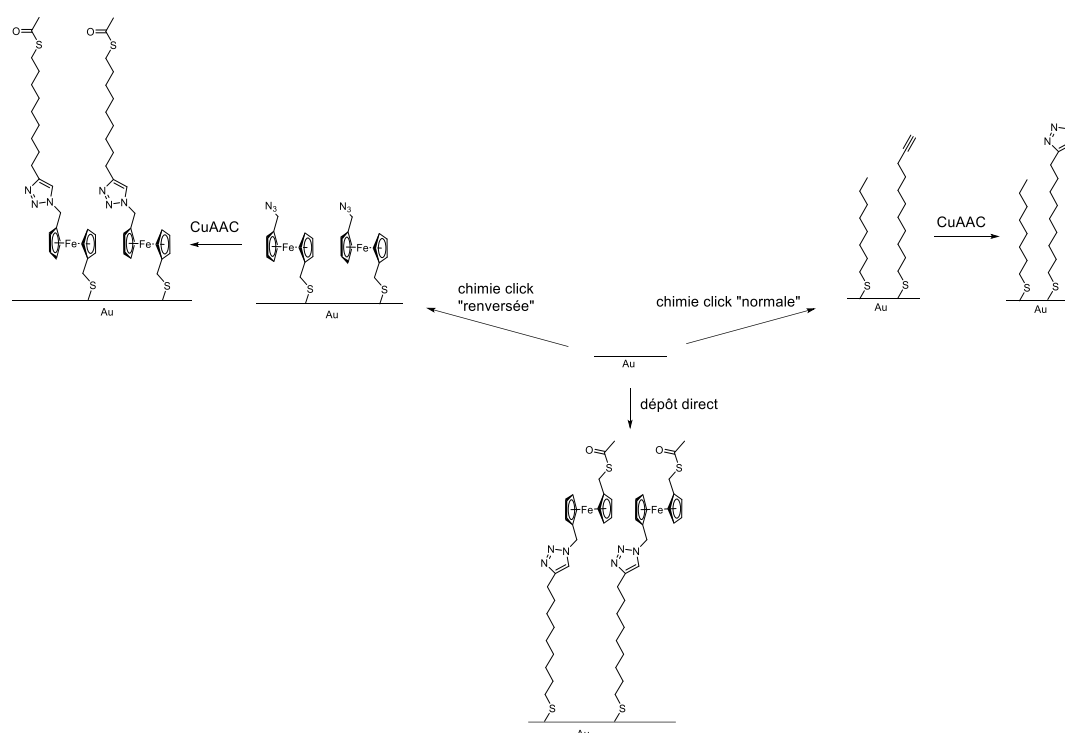


Schéma 95: Les configurations d'assemblage de diodes moléculaires réalisées.

##### IV.C.2.a Optimisation du dépôt en surface de la molécule **Fc3**

La molécule **Fc3** a été étudiée à l'aide de trois méthodes de dépôt : le dépôt direct de la molécule (voir Figure 77), synthétisée en solution, le dépôt en deux étapes par chimie click "normale" et dépôt par chimie click "inversée".

Le dépôt par chimie click "normale" (Schéma 96) a été fait en déposant en premier lieu un mélange 50 :50 de undec-10-yn-1-thiol **35** et d'octanethiol (en concentration millimolaire). Puis, la SAM **3** est immergée dans une solution contenant l'azoture **22** dans l'éthanol. Les catalyseurs en solution aqueuse sont ensuite ajoutés pour initier la réaction pendant 24 h. La SAM **4** est analysée (voir Figure 79).

Le dépôt par chimie click "inversée" (voir Schéma 97) est fait en déposant le 1-(azidométhyl)-1'-(acétylthiométhyl)ferrocène **22** pendant 24 h. Puis la SAM **5** est immergée dans une solution contenant l'alcyne **2** ainsi que les catalyseurs. La SAM **6** est obtenue après 24 h de réaction et est ensuite analysée (voir Figure 80).

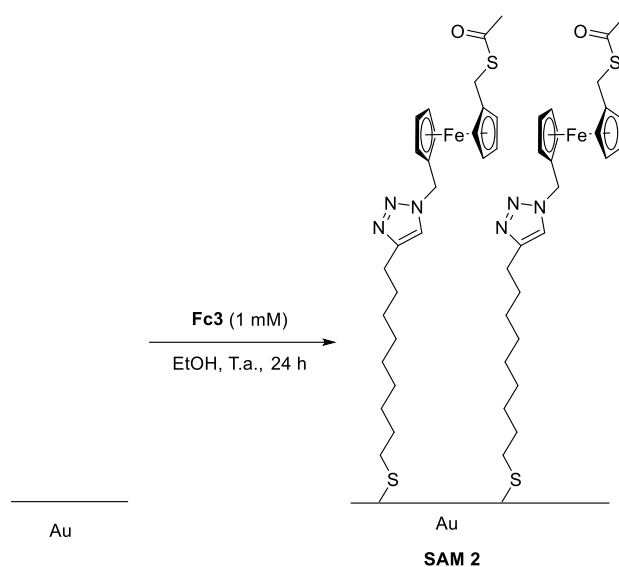


Figure 77: Réalisation de la SAM 2, dépôt direct de la diode Fc3.

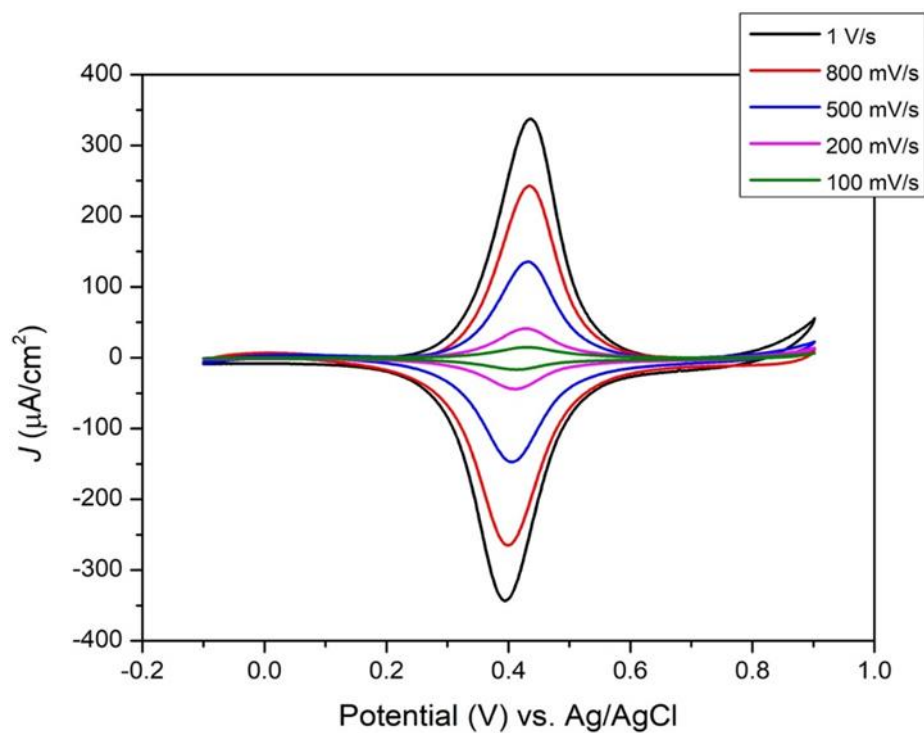


Figure 78: Voltammogramme de SAM 2. Fait par Vikas Jangid.

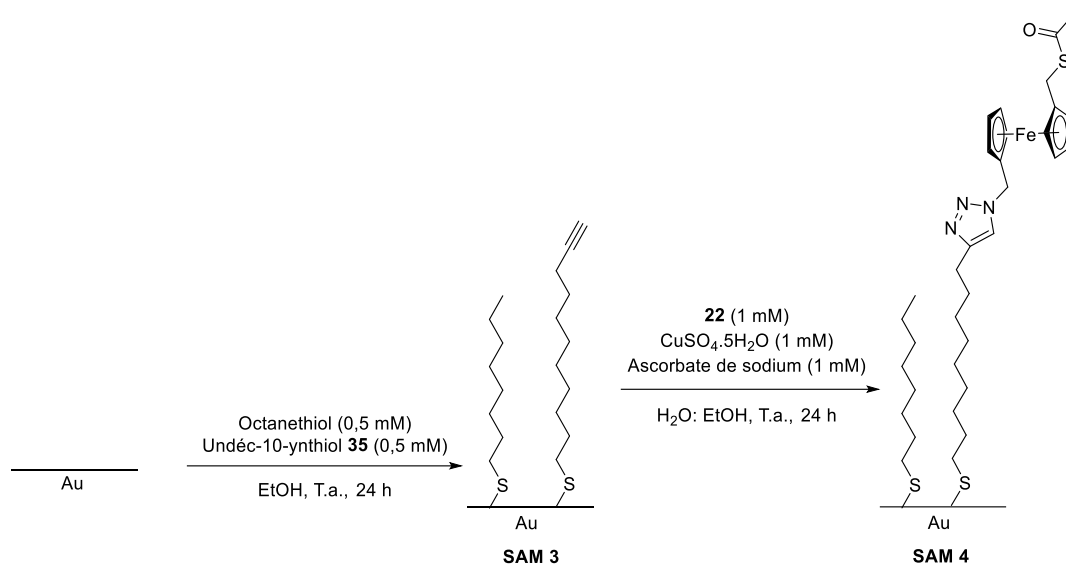


Schéma 96: Réaction de chimie click en surface, en milieu aqueux.

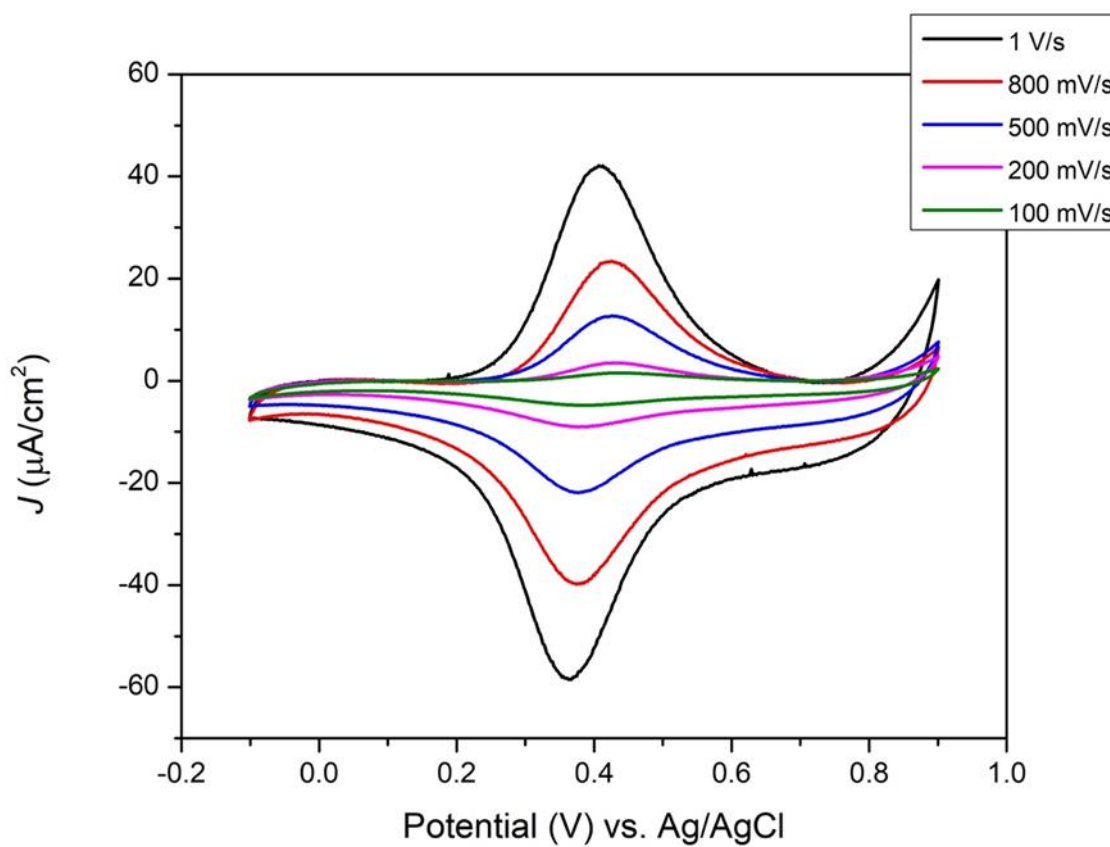


Figure 79: Voltammogramme de SAM 4. Fait par Vikas Jangid.

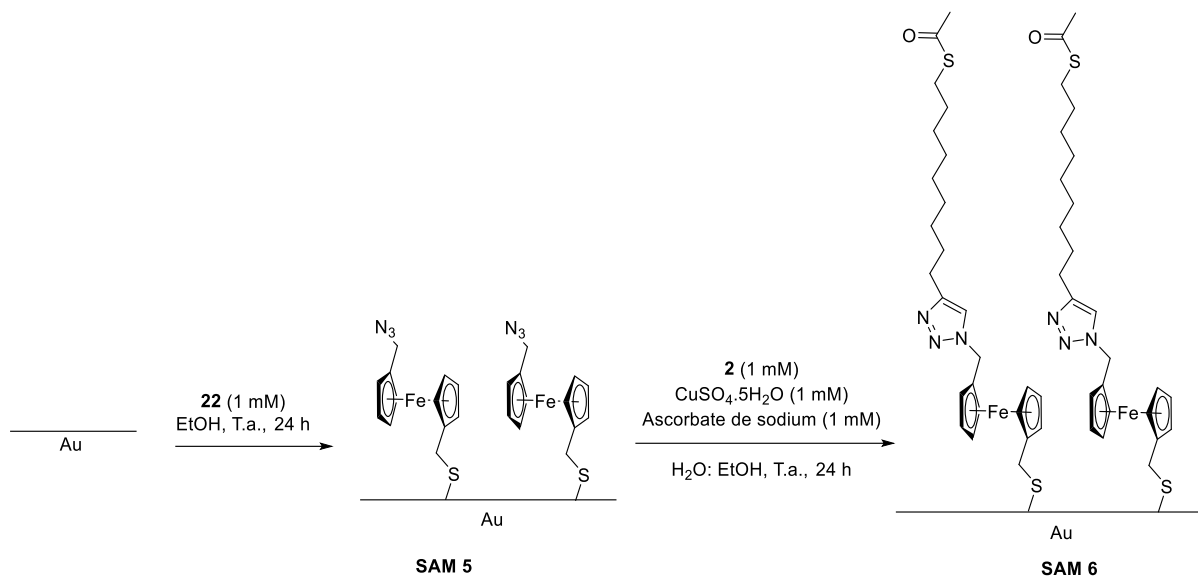


Schéma 97: Réalisation de la molécule **Fc3** en configuration inversée.

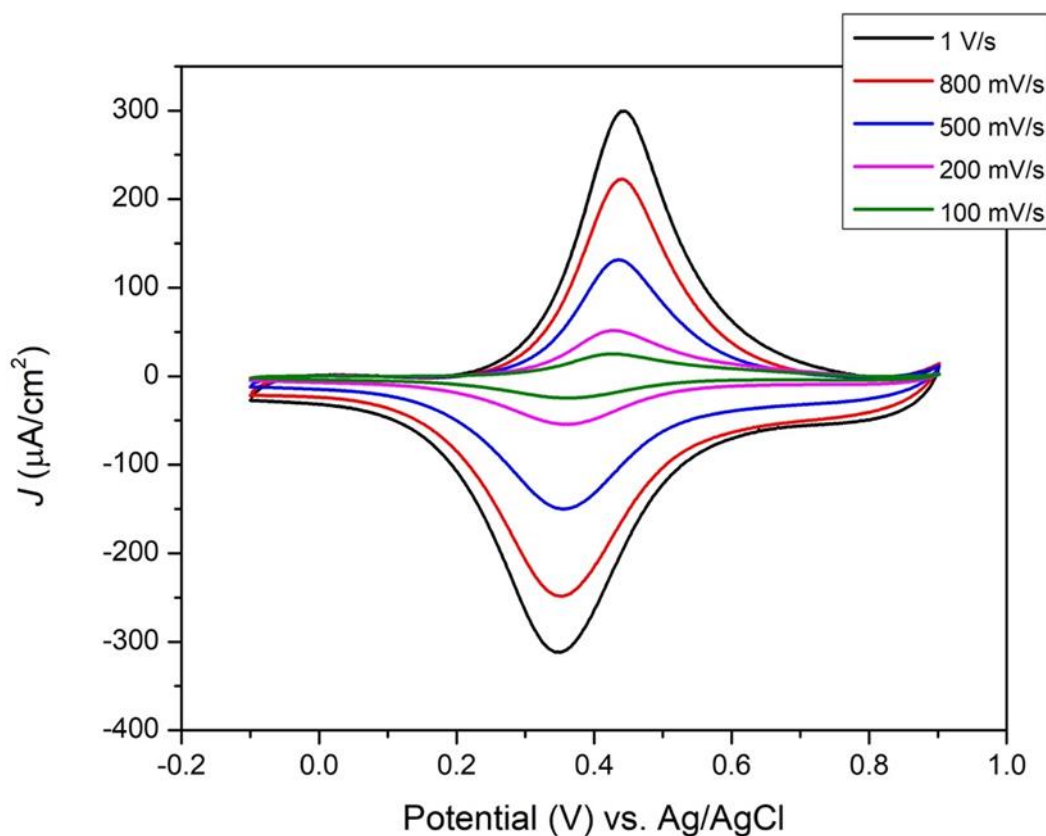


Figure 80: Voltammogramme de la SAM 6. Fait par Vikas Jangid.

Les trois méthodes de dépôt forment des SAM électroactives (pic d'oxydo-réduction réversible démontrant la présence de ferrocène en surface). Quelques différences semblent montrer que le dépôt direct est la méthode optimale permettant la formation d'une SAM de bonne qualité dans le cas de la molécule **Fc3**. En effet, la SAM 2 présente un pic d'oxydation fin, symétrique (voir Figure 78) et présentant une largeur à mi hauteur plus faible que les autres SAM (111 mV pour la SAM 2 contre 165

mV pour la **SAM 4** et 198 mV pour la **SAM 6**). Cela permet de conclure que la **SAM 2** est une SAM plus homogène où les unités ferrocènes ont le même type d'environnement proche. Au contraire, dans la **SAM 4**, une déconvolution du pic d'oxydation (voir Figure 81) permet de décomposer la SAM en deux types de ferrocène : 82,9% des molécules sont des molécules "debout" (peak I), et donc bien alignés les unes aux autres et 17,1% sont des molécules en désordre sur la surface (peak II). De plus, le rapport  $I_{pa}/I_{pc}$  (qui atteste de l'homogénéité de la SAM) est de 0,97 pour la **SAM 2**, 0,86 pour la **SAM 4** et 1,2 pour la **SAM 6**, confirmant que le dépôt direct mène à une SAM mieux ordonné, proche des SAM idéales formées à partir de ferrocénylalkanethiol.

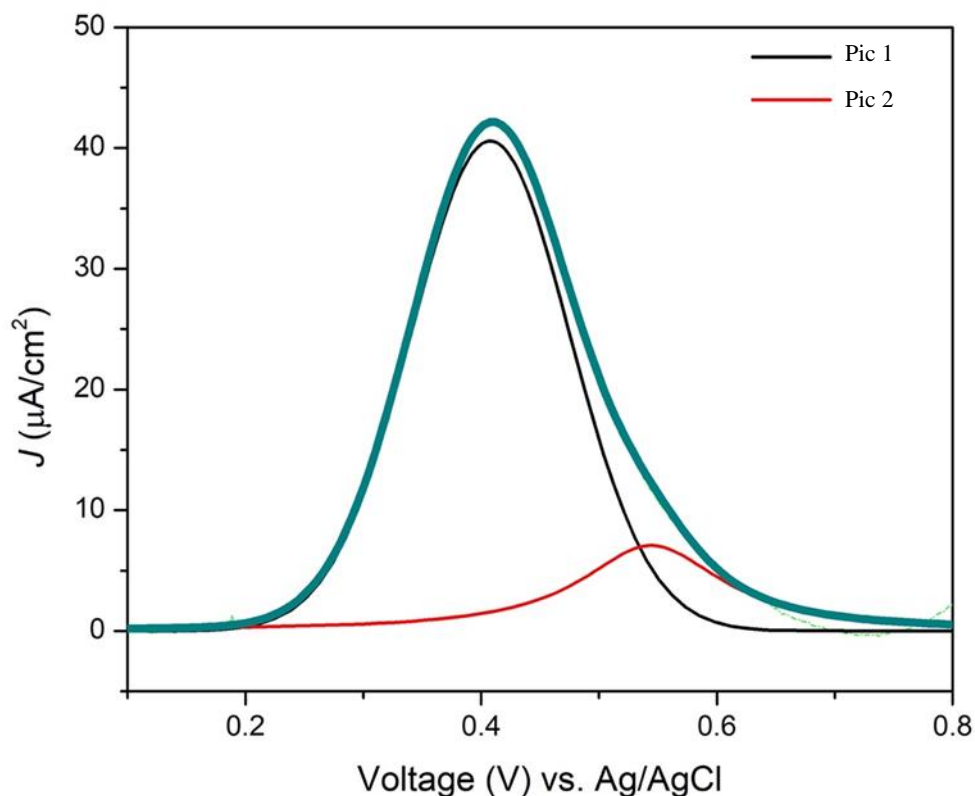


Figure 81: Déconvolution du pic d'oxydation de la SAM 8. Fait par Vikas Jangid

#### IV.C.2.b Optimisation du dépôt en surface de la molécule **Fc2**

La molécule **Fc2** a été étudiée à l'aide de trois méthodes de déposition : le dépôt direct de la molécule (voir Figure 82), synthétisée en solution, le dépôt en deux étapes par chimie click "normale" et le dépôt par chimie click "inversé".

Le dépôt par chimie click "normale" (voir Schéma 98) a été fait en déposant en premier lieu un mélange 50 :50 de 11-azidoundécaneéthiol **36** et d'octaneéthiol (en concentration millimolaire). Puis la **SAM 8** est immergée dans une solution contenant l'alcyne **23** dans l'éthanol. Les catalyseurs, sous forme d'une solution aqueuse, sont ensuite ajoutés pour initier la réaction pendant 24 h. La **SAM 9** est analysée (voir Figure 84)

Le dépôt par chimie click "inversée" (Schéma 99) est fait en déposant le dérivé ferrocène **23** pendant 24 h, puis la **SAM 10** est immergée dans une solution contenant l'alcyne **24** puis les catalyseurs. La **SAM 11** est obtenue après 24 h de réaction et est analysée (voir Figure 85).



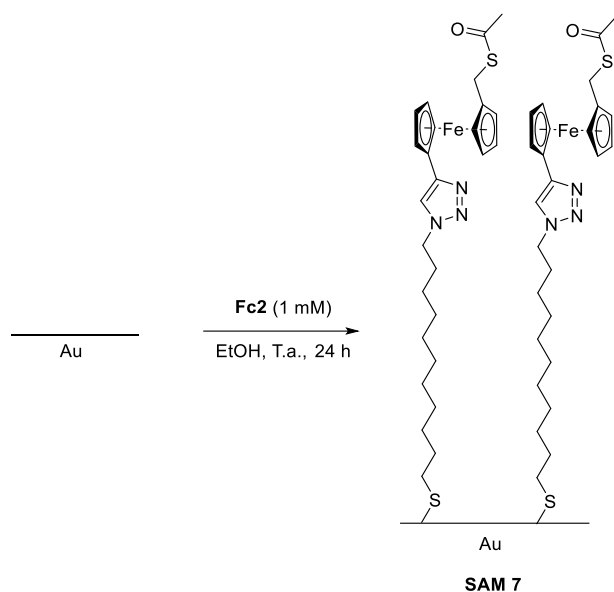


Figure 82: Réalisation de la SAM 7 par dépôt direct de la molécule Fc2.

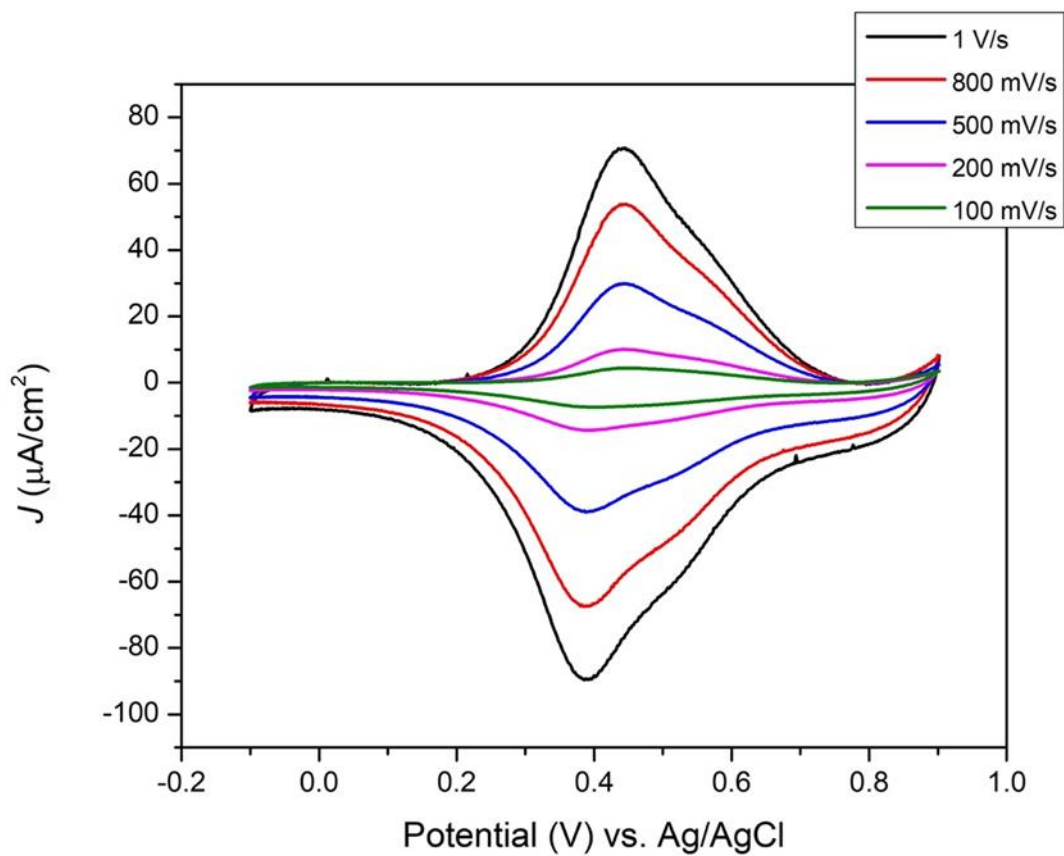


Figure 83: Voltammogramme de la SAM 7.

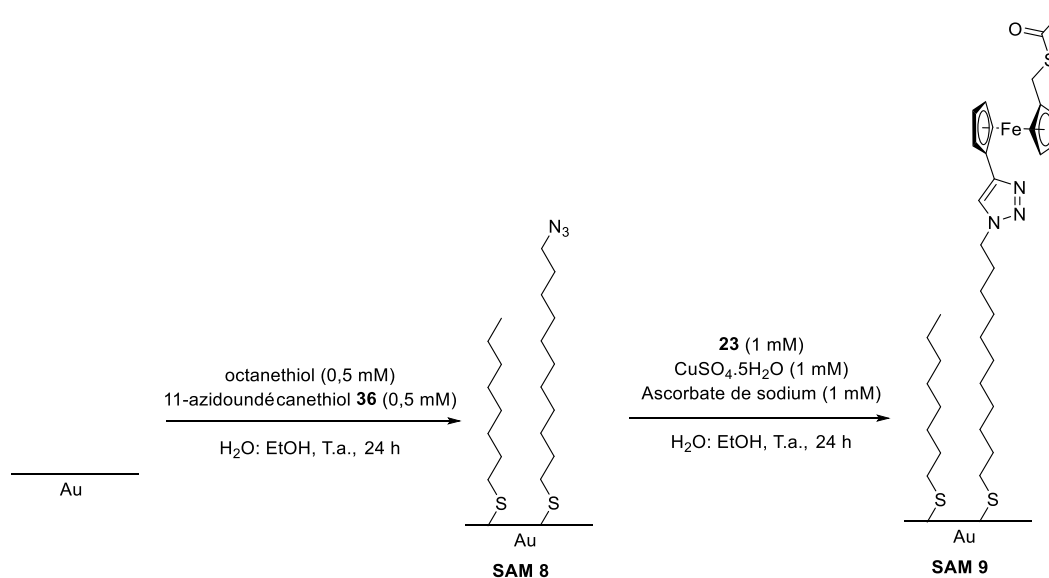


Schéma 98: Réalisation de la SAM **9** par réaction de chimie click en surface.

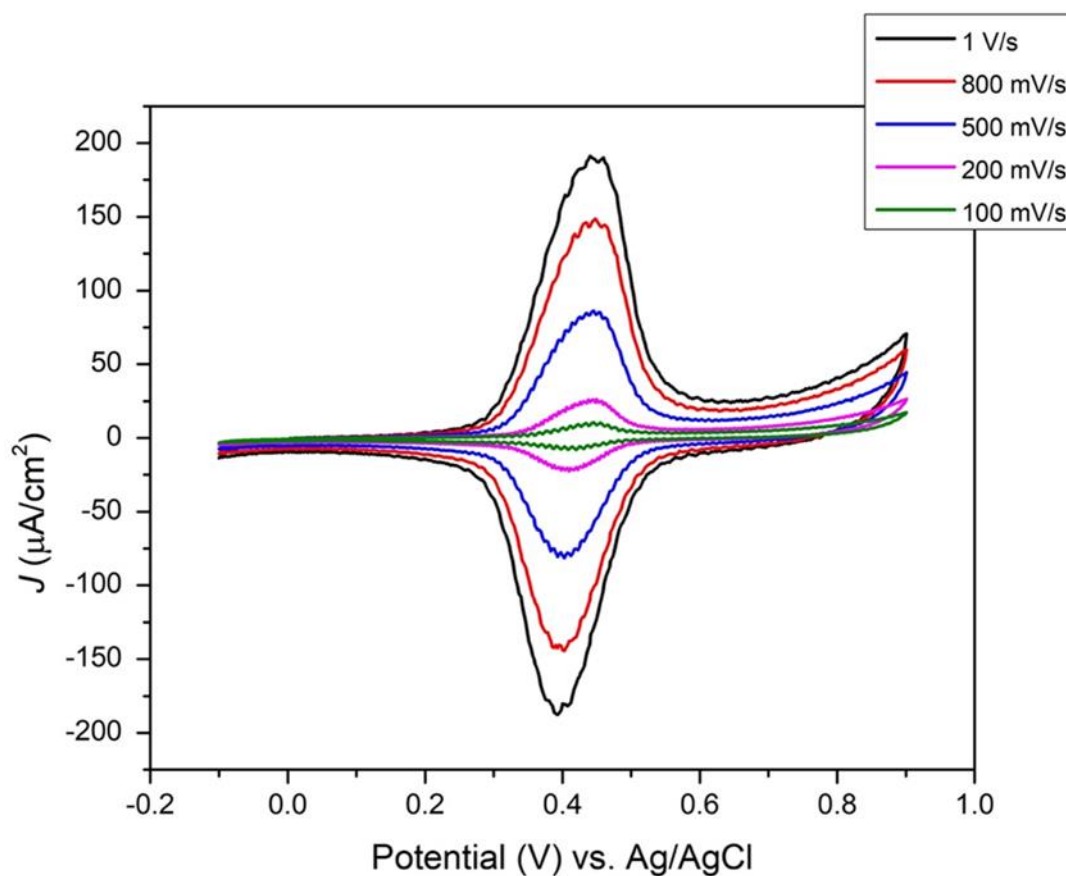


Figure 84: Voltammogramme de la SAM **9**.

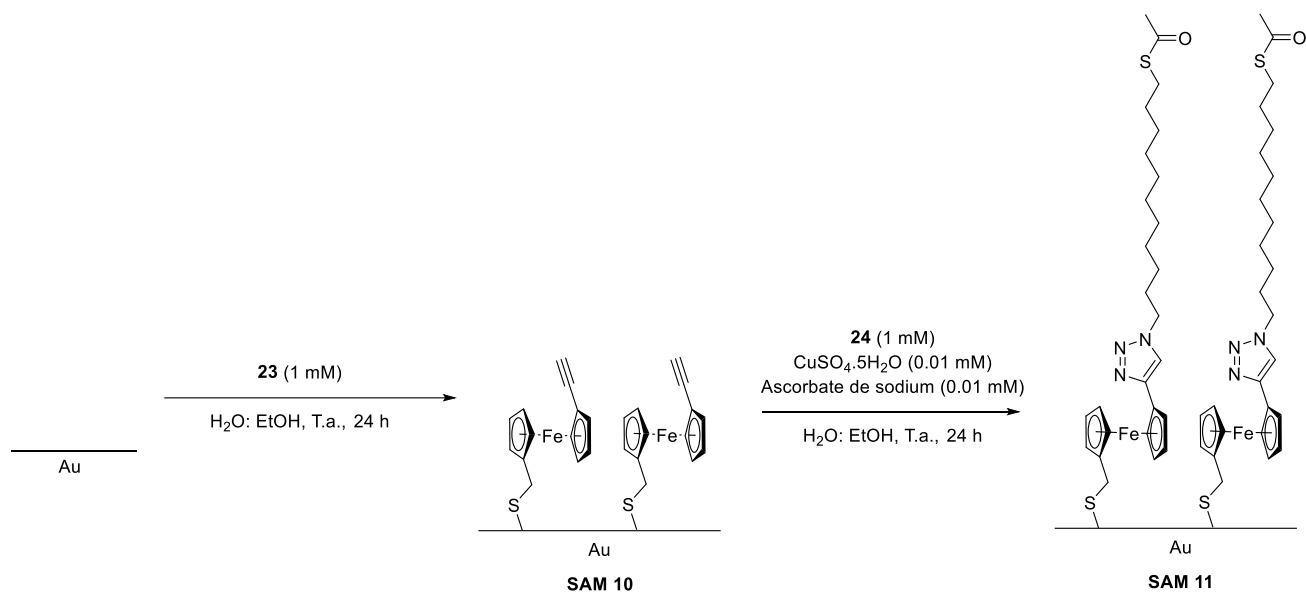


Schéma 99: Réalisation de la configuration "inversée" de la diode Fc2.

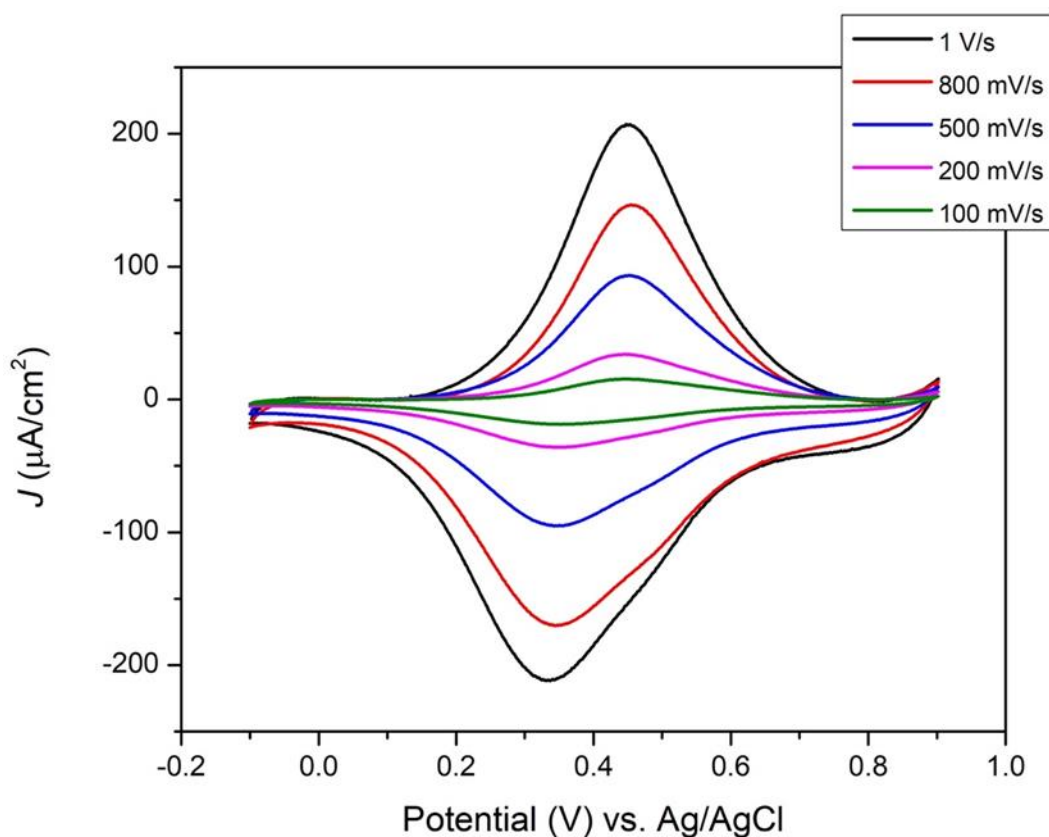


Figure 85: Voltammogramme de la SAM 11.

Dans le cas de **Fc2**, on obtient dans les trois cas des voltammogrammes correspondant à la présence de ferrocène en surface. Néanmoins, ici, la réaction de chimie click en surface permet de créer des SAM mieux arrangées et compactes. Le pic d'oxydation de **SAM 9** est symétrique et la largeur à mi-hauteur de ce pic est plus faible (135 mV) comparé à la largeur à mi-hauteur de la **SAM 7** (203 mV) et de la **SAM 11** (211 mV). La **SAM 9** est donc plus homogène et les molécules disposent du même environnement proche. Comme précédemment, il est possible de quantifier les deux types d'environnement observés par les molécules dans la **SAM 7** (voir Figure 83 et Figure 86).

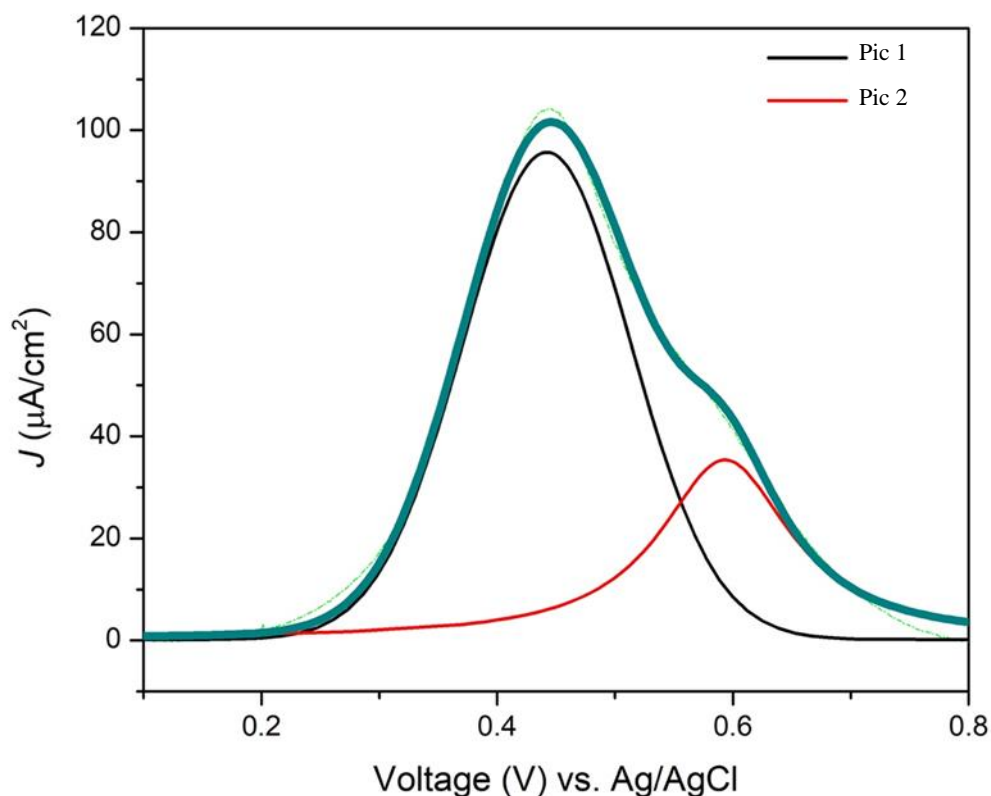


Figure 86: Déconvolution du pic d'oxydation de la SAM 7. Fait par Vikas Jangid.

Ainsi la **SAM 7** serait composée à 71,9% (pic 1) de molécule électroactives “debout” (ferrocène en haut de la SAM, ordonné les uns aux autres) et de 28,1% (pic 2) de ferrocènes “cachés”, c'est-à-dire situés sous la surface de la SAM formée par les autres molécules. De plus, la quantité de molécule en surface est de  $2,58 \times 10^{-10}$  mol /cm<sup>2</sup> pour la **SAM 7**, ce qui correspond à 58% de la quantité maximale de molécules théoriques en surface, alors qu'elle est de  $2,92 \times 10^{-10}$  mol /cm<sup>2</sup> pour la **SAM 9** (correspondant à 64% de la quantité de matière théorique maximale en surface). Alors même que la **SAM 8** est issue d'un mélange 50% 11-azidoundecanthiol 50% octanethiol (donc en surface une proportion similaire), il y a plus de molécules électroactives en surface sur **SAM 9** que sur **SAM 7** (formés directement par dépôt de la molécule). La **SAM 7** est donc peu dense. On peut faire remarquer que la quantité de matière en surface de molécules électroactives est supérieure dans le cas de **SAM 9** que pour la **SAM 4** ( $2,92 \times 10^{-10}$  contre  $1,94 \times 10^{-10}$ ). Cela est cohérent avec la littérature, puisque lorsque l'alcyne est en surface, l'efficacité de la réaction est plus faible que dans la configuration inverse. En effet, le mécanisme fait intervenir un complexe bimétallique entre le cuivre et l'alcyne. Si l'alcyne est en surface, la formation de ce complexe est plus difficile.<sup>[168]</sup>

#### IV.C.2.c Optimisation du dépôt en surface de la molécule 91

Avec la molécule **91**, issue de la méthodologie développée III.C.1, le dépôt par chimie click “normale” (voir Schéma 100) a été fait en déposant en premier lieu un mélange 50 :50 de hex-5-yn-1-thiol **88** et d'éthanethiol (en concentration milimolaire). Puis la **SAM 12** est immergée dans une solution contenant le 1-(4-azidobutyl)-1'-(4-(acétylthio)butyl)ferrocène **67** dans l'éthanol. Les catalyseurs, sous forme de solution aqueuse sont ensuite ajoutés pour démarrer la réaction pendant 24 h. La **SAM 13** est analysée (voir Figure 87)

Le dépôt par chimie click "inversé" (Schéma 101) est fait en déposant le 1-(4-azidobutyl)-1'-(4-(acétylthio)butyl)ferrocène **67** pendant 24 h. Puis, la SAM **14** (voir Schéma 101) est immergée dans une solution contenant l'hex-5-yn-1-thioacetate **84** puis les catalyseurs. La SAM **15** est obtenue après 24 h de réaction et analysée (voir Figure 88).

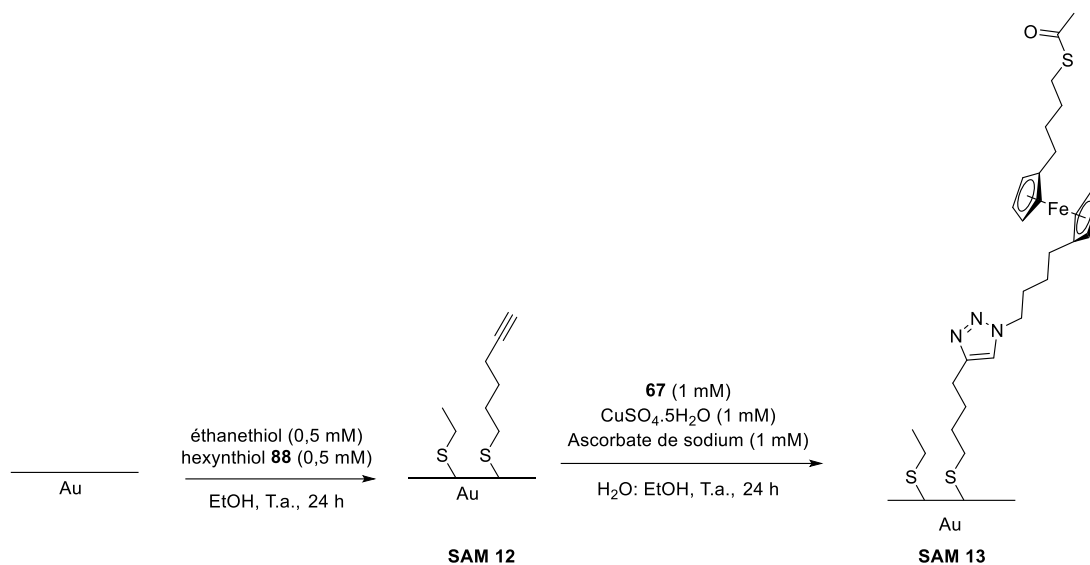


Schéma 100: Réalisation de la SAM 13.

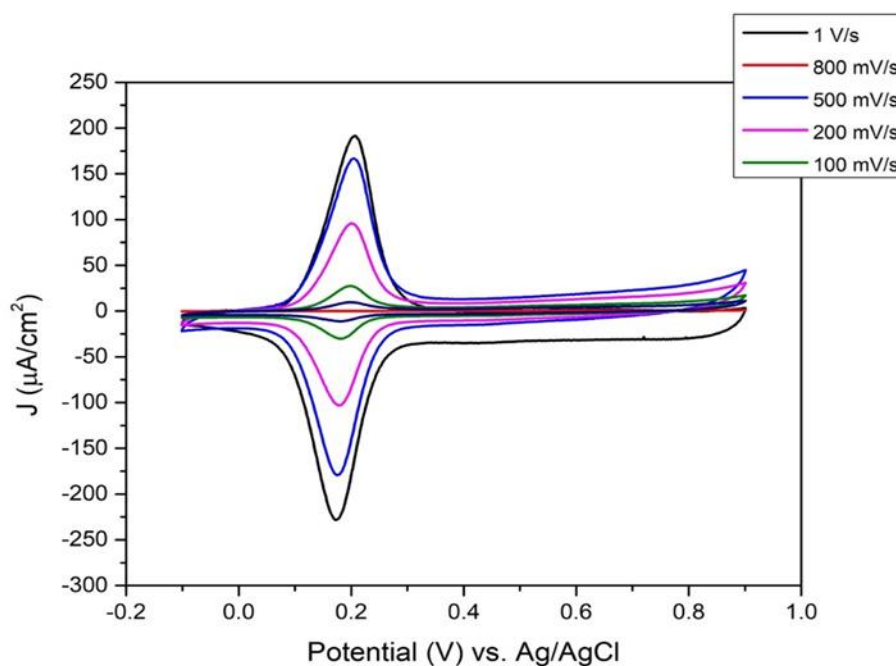


Figure 87: Voltammogramme de la SAM 13.

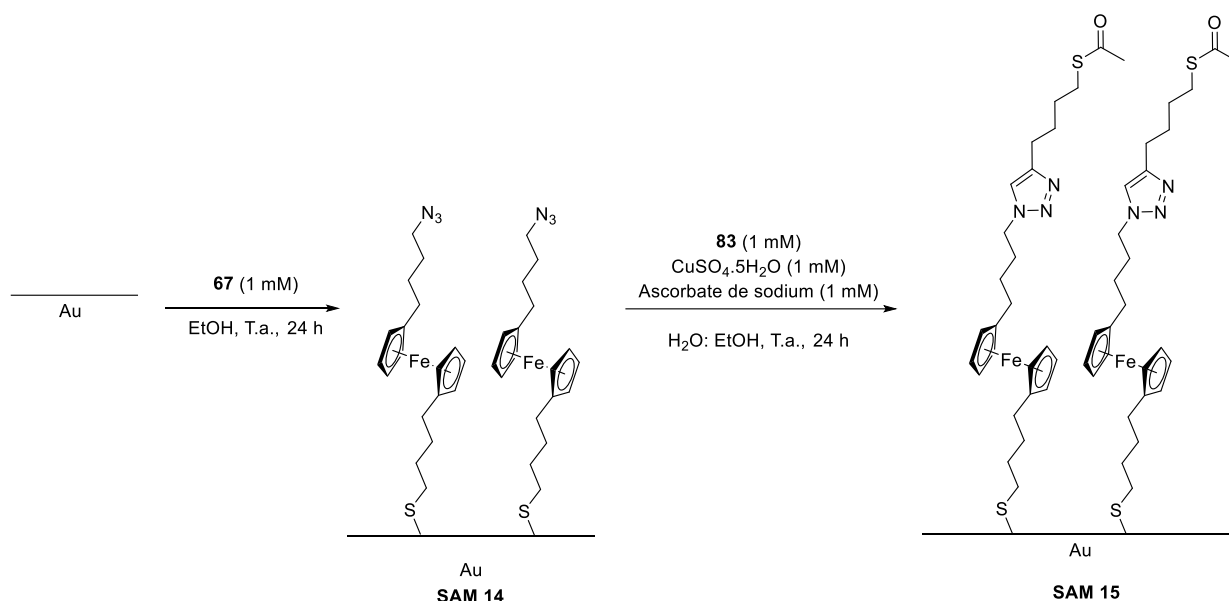


Schéma 101: Réalisation de la SAM 15.

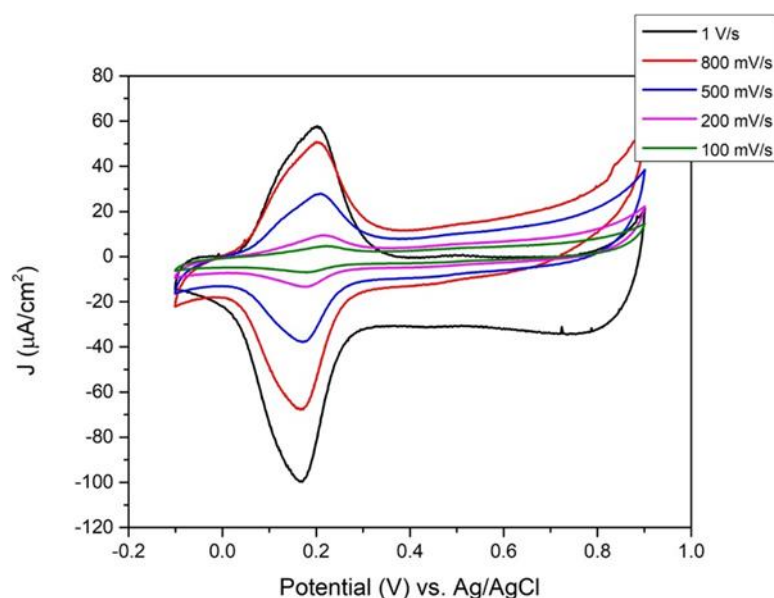


Figure 88: Voltammogramme de la SAM 15.

Les voltammogrammes obtenus (voir Figure 87 et Figure 88) sont alors très intéressants. Le pic d'oxydation est à 0,2 V, cette valeur est très éloignée de la valeur d'oxydation habituelle des ferrocènes. Même dans le cas où le ferrocène est éloigné de 10 carbones de la surface d'or (configuration proche de la SAM 13), le potentiel d'oxydation est de 0,307 V contre 0,2 V dans le cas de la SAM 13. Pour la SAM 15, elle peut être comparée avec la littérature à une situation où le ferrocène est distant de 4 carbones de la surface et est suivi de 9 carbones. Dans ce cas, le potentiel d'oxydation est de 0,39 V contre 0,2 V (voir Figure 89).<sup>[56]</sup>

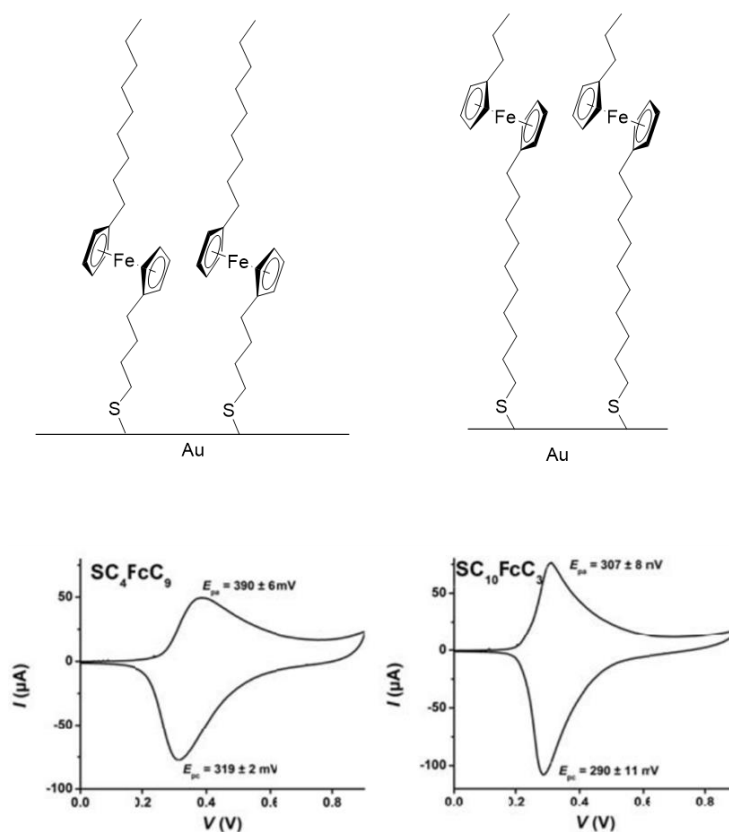


Figure 89: Voltammogrammes de deux molécules de ferrocènealcanethiols décrites dans la littérature, proches de celles étudiées.<sup>[56]</sup>

Cette valeur de potentiel n'a malheureusement pas pu être expliquée pour le moment. La forme du pic et la largeur à mi-hauteur (90 mV) montre que chaque unité ferrocène est dans le même environnement direct et donc on aurait une SAM homogène.

#### IV.C.2.d Test avec la molécule 97

La molécule **97** a aussi été déposée directement sur une électrode d'or (voir Figure 90). Le voltammogramme de la SAM **20** montre la présence d'un pic d'oxydo-réduction autour de 0,35 mV, montrant que la molécule peut s'adsorber en surface. Des études ultérieures sur des substrats ultra plans permettraient de réaliser des SAM mieux organisées et plus homogènes, et de comprendre l'importance du thioacétate sur les propriétés électrochimiques. En effet, la molécule **97** ne présente pas de groupement thioacétate en fin de chaîne. Elle pourrait donc servir de molécule témoin pour comprendre l'influence du thioacétate sur les propriétés électrochimiques d'une molécule.

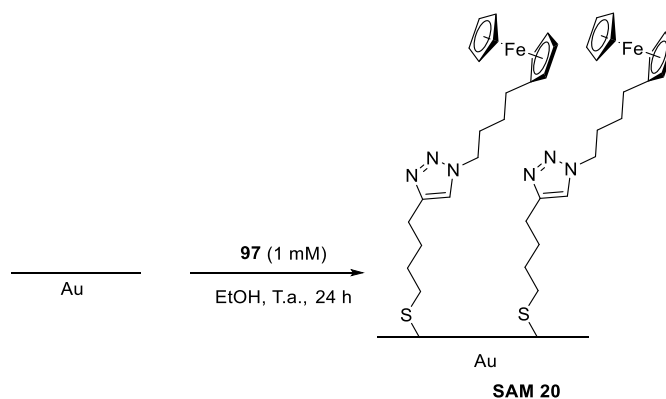


Figure 90: Dépôt direct de **97**, donnant la SAM **20**.



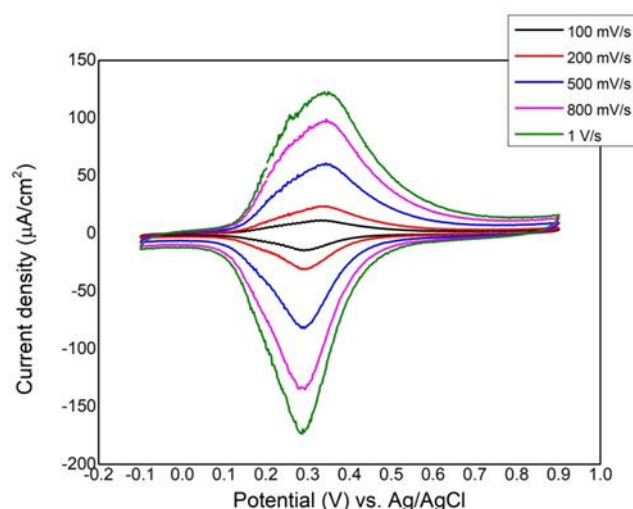


Figure 91: Voltammogramme de la SAM 20. Fait par Vikas Jangid

#### IV.C.2.e Test de ligand d'oxime sur les substrats ultra plans

Une dernière expérience a été réalisée en testant la ligand d'oxime en surface sur nos substrats d'or (voir Schéma 102). La chaîne **128** a été déposée en surface (en concentration millimolaire), ensuite en déprotégeant l'hydroxyphthalimide, grâce à l'hydrazine hydrate, on peut obtenir une SAM **22**. En immergeant la SAM **22** dans une solution de ferrocèncarboxaldéhyde **32**, il est possible de réaliser à température ambiante et sans catalyseur la ligand oxime, le voltammogramme de la SAM **23** montre en effet la présence d'un groupement ferrocène (voir Figure 92). Néanmoins, la faible quantité surfacique d'unités ferrocènes ( $0,67 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ ) semble indiquer une faible réaction sur la surface. Etant donné que la SAM **21** a été réalisée uniquement avec la chaîne de 2-((11-mercaptopundecyl)oxy)isoindoline-1,3-dione **128**, il est possible que la gêne stérique empêche la réaction en surface ou la formation d'une bonne SAM (à cause des aromatiques volumineux).

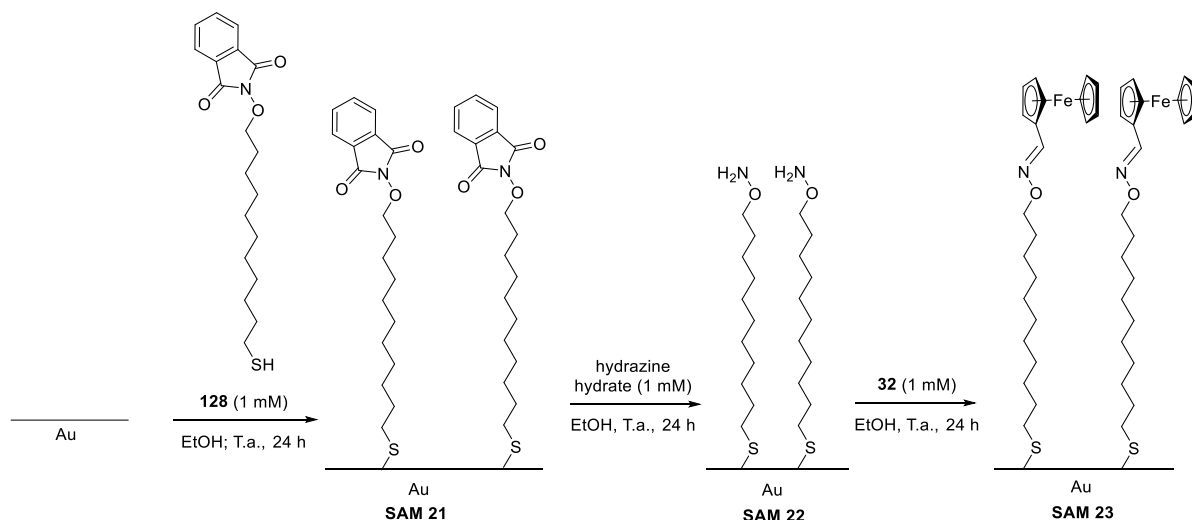


Schéma 102: Réalisation de la SAM 23.

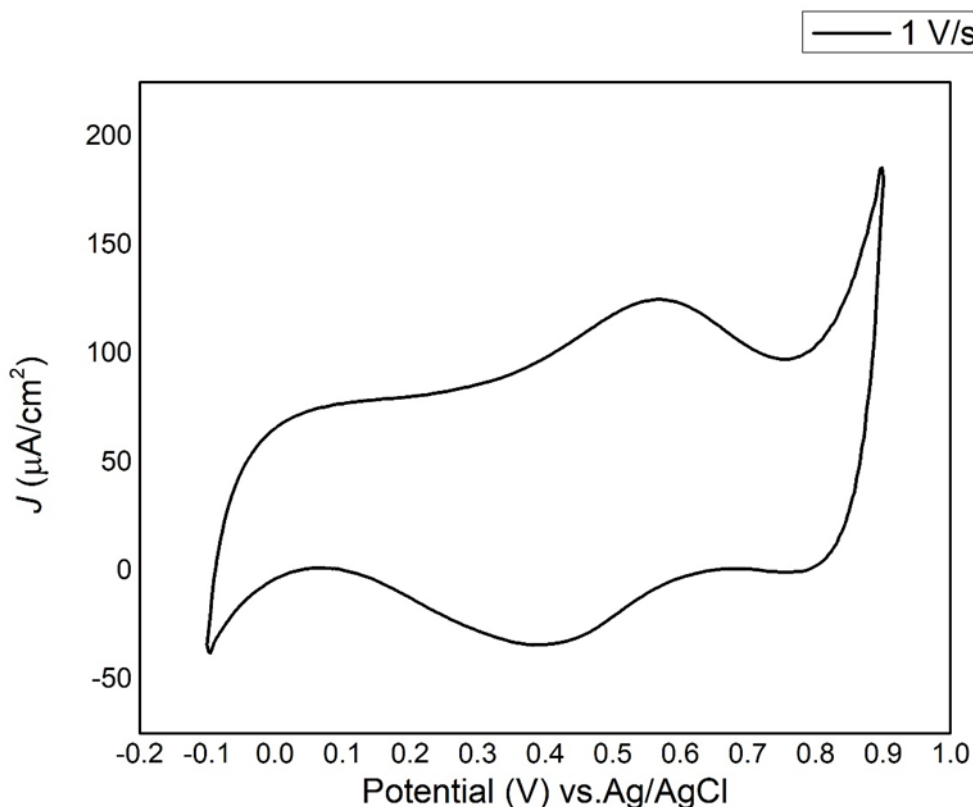


Figure 92: Voltammogramme de la SAM 23.

En conclusion, plusieurs points ont pu être levés :

- Pour **Fc3**, le carbone entre le ferrocène et le triazole pourraient potentiellement expliquer que même sans réaction de chimie click sur surface, une orientation préférentielle semble exister. La **SAM 2** est très proche des SAMs idéales des diodes moléculaires de la littérature. Ce carbone ajouterait de la flexibilité dans les mouvements de la molécule, lui permettant à la molécule de mieux s'adsorber sur la surface. Il ne s'agit que d'une hypothèse qu'il reste à confirmer. Au contraire, en réalisant la réaction en surface, la **SAM 4** est moins homogène.
- Pour la diode **Fc2**, on aurait l'inverse, le dépôt direct forme des SAM inhomogènes, comportant principalement deux populations de " configuration " de ferrocène en surface. Lorsque l'on réalise la réaction en surface, comme dans la **SAM 9**, on crée alors des SAM homogènes.
- Concernant la molécule **91**, le voltammogramme montre un potentiel d'oxydo-réduction très différent de la littérature. Cette déviation n'a pu être expliquée.
- La nature des précurseurs (thiol ou thioacétate) ne semble pas influencer la qualité de la monocouche (du point de vue de l'électrochimie).

#### IV.C.3 Influence du triazole sur l'énergie de la HOMO des SAM

Afin de confirmer que le triazole n'a pas d'influence sur les propriétés électrochimiques de la SAM, plusieurs SAM ont été réalisées et étudiées (voir Figure 93). Ces analyses ont permis de remonter aux valeurs d'énergie du niveau HOMO du ferrocène dans chacune de ces molécules. La littérature a montré que pour les 1,2,3-triazoles, les énergies des niveaux HOMO et LUMO sont de -10,35 eV et 0,48 eV respectivement. Ces valeurs semblent très éloignées des énergies du niveau HOMO des diodes moléculaires à base de ferrocène et des niveaux de Fermi de l'or et de l'argent (-5 eV et -5,5 eV respectivement). Cet écart énergétique permet d'expliquer pourquoi les niveaux HOMO et LUMO du

triazole ne participent pas au transport des charges dans ces molécules et n'influencent pas leurs propriétés électrochimiques. Afin de confirmer ceci, différentes SAMs ont été réalisées et les énergies des niveaux HOMO ont été comparées.

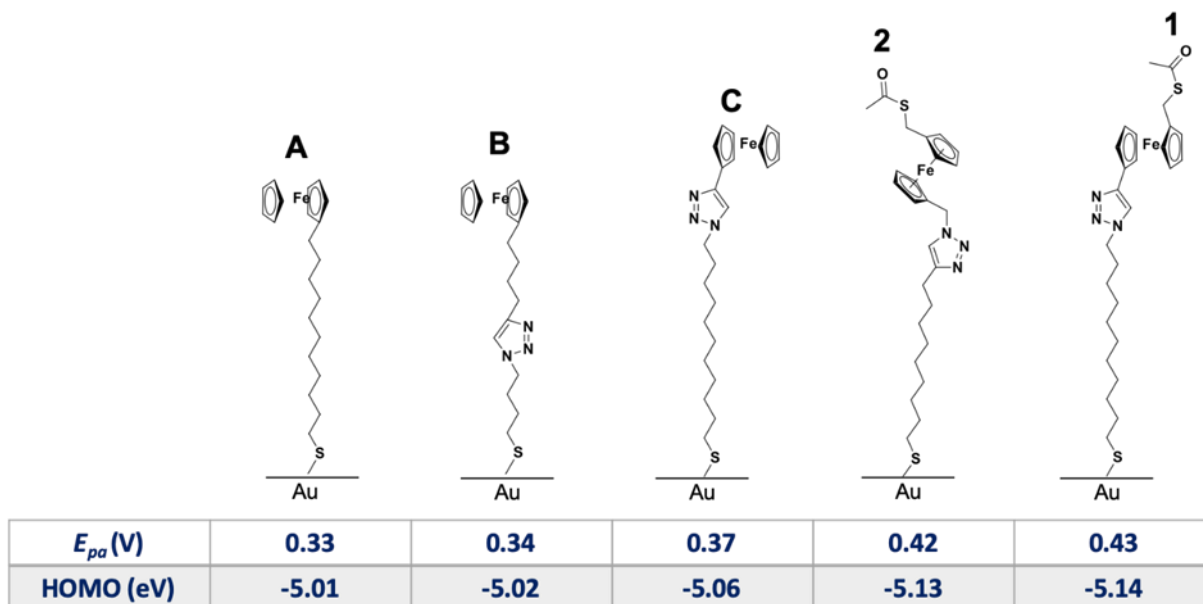


Figure 93: Valeur du potentiel d'oxydation et énergie en eV du niveau pour différentes molécules.

Si un effet du triazole sur les propriétés électrochimiques ne peut être dégagé, il semble que les SAMs où il coexiste un thioacétate et un ferrocène voit leur valeur de potentiel d'oxydation (et donc l'énergie du niveau HOMO) augmenter. Ces structures étant nouvelles, il est intéressant de comprendre pourquoi le thioacétate augmenterait la valeur du potentiel d'oxydation. L'hypothèse la plus simple est qu'il y a une barrière physique entre l'électrolyte et le ferrocène, donc l'énergie à fournir pour oxyder le ferrocène augmente.

#### IV.D Propriétés spectroscopiques et topographiques

Quatre autres outils ont été utilisés pour analyser les SAMs :

- L'AFM (Atomic Force Microscopy) et la STM (Scanning Tunnel Microscopy) pour l'analyse topologique de la surface.
- La XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) pour déterminer les différents atomes et leur configuration.
- La PM IRRAS (phase modulation infrared reflection absorption spectroscopy) qui permet de connaître les différentes fonctions organiques et pouvant offrir des informations supplémentaires sur l'orientation des molécules dans les SAMs.

Les deux dernières techniques d'analyse appartiennent à la spectroscopie.

##### IV.D.1 l'AFM et la STM pour confirmer l'homogénéité des SAM mixtes

L'AFM et la STM sont des microscopes à sonde locale. Ils utilisent les forces de répulsion atomique (pour l'AFM) et le courant électrique par effet tunnel (pour la STM) pour donner des informations sur les caractéristiques de la surface.

Ainsi, pour l'AFM, un apex (en silicium, parfois recouvert d'un métal comme le platine, l'or...) d'une dizaine de nanomètres de rayon balaye une surface d'analyse. L'apex (situé sur un premier piézoélectrique) oscille à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Lorsque la pointe approche la surface de l'échantillon, posé sur un second piézoélectrique, l'amplitude d'oscillation

diminue pour atteindre une amplitude de fonctionnement choisie par l'opérateur. Le piézoélectrique peut se déformer, grâce à une tension imposée par l'opérateur, suivant X et Y. La pointe balaye alors la surface. Lorsque la pointe rencontre un trou (ou une bosse), son amplitude augmente (ou diminue) et le piézoélectrique se dilate (ou se contracte) suivant Z pour que l'amplitude d'oscillation de la pointe revienne à son amplitude de fonctionnement initiale. Ces variations de contractions ou de dilatations suivant Z au niveau du piézoélectrique permettent de remonter à une image topographique. Le pouvoir de résolution (la capacité de discerner les détails en mètres) dépend de la dimension de la pointe, dans le cas de la thèse cette pointe fait environ 20 nm de diamètre et de résolution spatiale.

Dans le cas de la STM, l'asservissement de la pointe se fait par un courant électrique par effet tunnel fixe. Ce courant par effet tunnel est très faible, ainsi la pointe se trouve très proche de la surface, et la résolution est de l'ordre de l'angström. La STM permet ainsi de retrouver jusqu'à la forme des atomes présents en surface.

Ainsi, ces deux outils ne donneront que des informations sur la topographie des SAM. La première question à laquelle répondre concerne l'homogénéité des SAM mixtes. En effet, la réalisation de SAMs mixtes peut aboutir à un phénomène de ségrégation : on réalise une SAM mixte de C1 et de C2. Suivant le ratio de mélange, la température et la nature de C1 et C2, il y aura deux situations : soit C1 et C2 se mélangent, soit C1 et C2 formeront deux phases distinctes et ne se mélangeront pas. Une étude a montré que tant que la différence de structure entre les deux éléments est proche, la SAM sera homogène.<sup>[169]</sup> En effet, lorsque l'on mélange de l'octanethiol et du dodécaneethiol, la SAM obtenue sera homogène. Le mélange entre de l'octanethiol et du tétradécaneethiol ne sera homogène que lorsque le dépôt se fait à 50 °C. L'association octanethiol/hexadécaneethiol ou octanethiol/octadécaneethiol n'aboutira jamais à une SAM homogène. Or, nous avons vu que lorsque les chaînes réactives sont trop proches (comme dans la **SAM 1**) il n'y avait pas de réaction de chimie click de surface. En partant de cette étude, théoriquement il ne devrait pas y avoir de ségrégation de phase (11 carbones pour l'undéc-10-ynethiol et le 11-azidoundécaneethiol avec 8 carbones pour l'octanethiol). Nous avons voulu vérifier que nos mélanges de SAM ne provoquaient pas de ségrégation de phase.

L'analyse AFM a été réalisée par Esteban Sanchez-Adaime et Mme Zouhour à l'IM2NP du campus de Saint Jérôme. L'analyse STM a été réalisée par Mr Lionel Patrone de l'IM2NP de Toulon.

Ainsi la **SAM 3** a été réalisée en mélangeant l'undéc-10-ynethiol et l'octanethiol en mélange 50 :50 (voir Figure 94). L'image STM (voir Figure 95) semble montrer que les SAM formées sont homogènes. Le profil 1 (voir Figure 96) montre que l'on aurait la succession de undécynethiol (plus grand d'environ 0,1 nm par rapport à l'octanethiol) et d'octanethiol espérée.

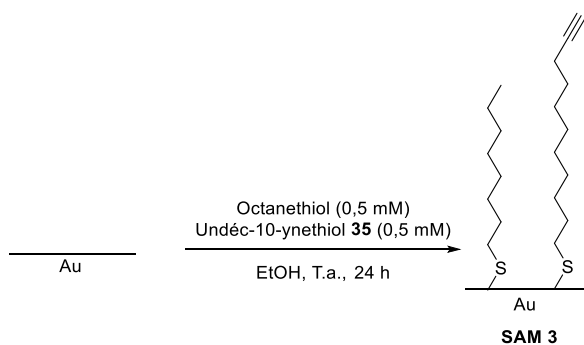


Figure 94: Réalisation de la **SAM 3**.

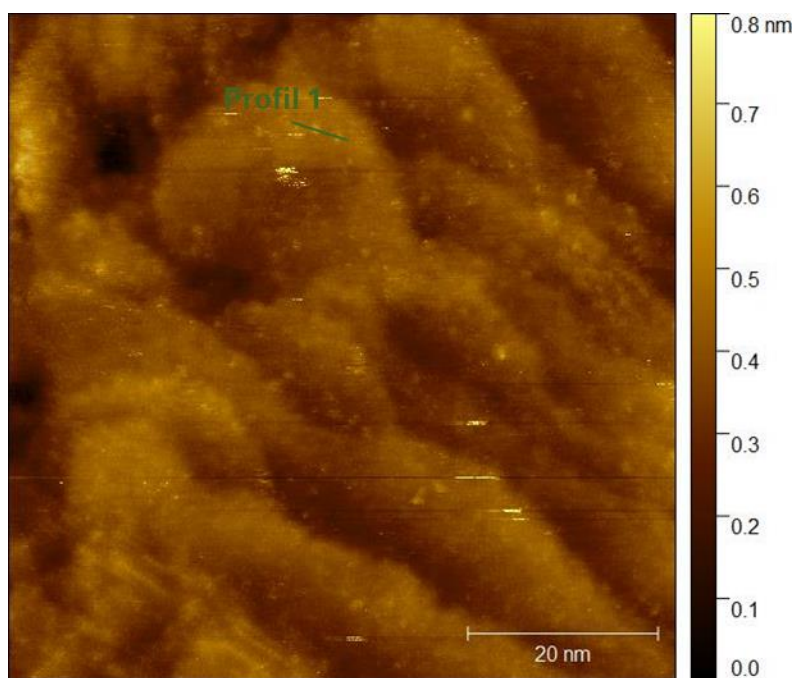


Figure 95: Image STM de la SAM 3 (avec le tracé du profil 1). Fait par Lionel Patrone.

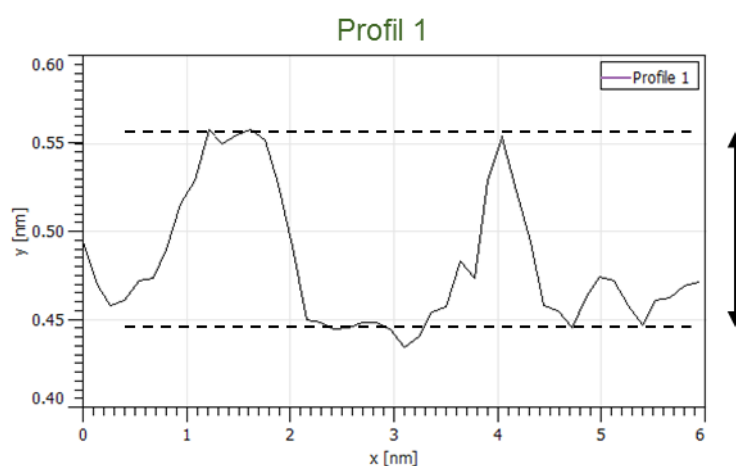


Figure 96: Profil 1 en hauteur du profil 1 de l'image STM.

La SAM 8 a été analysée par AFM. Elle a été déposée sur substrats ultra-plan (voir Figure 97).

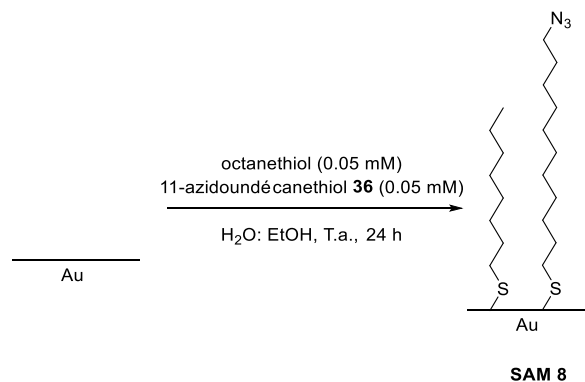


Figure 97: Réalisation de la SAM 8 utilisée pour l'analyse AFM.



La **SAM 8** (voir Figure 97) a été analysée par AFM (voir Figure 98). L'image montre une surface globalement homogène, où l'on peut distinguer les cristallites d'or, des sillons (des creux) et des amas blancs. Les sillons sont des espaces d'altitudes plus faibles sur la surface, alors que les amas blancs sont des "objets" sur la surface, qui ont une altitude plus grande. Différents profils ont été faits afin de déterminer la taille des sillons et des amas blancs (voir Figure 99).

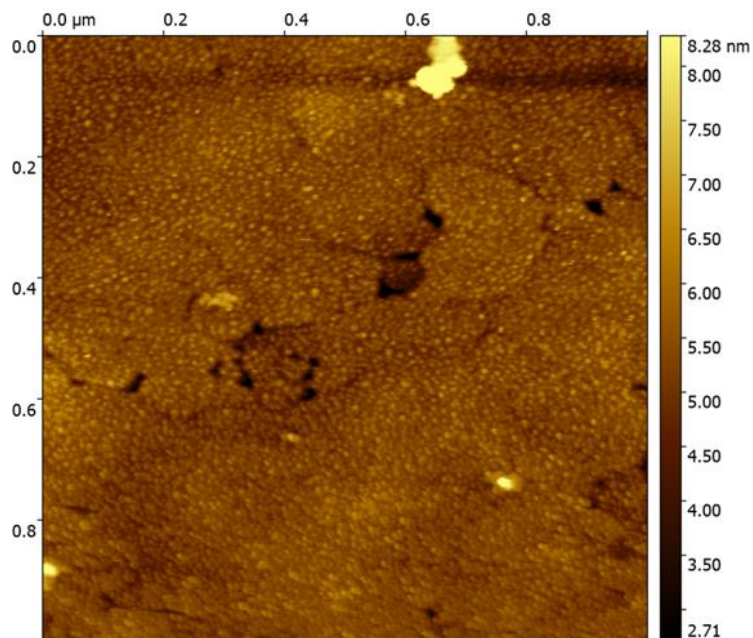


Figure 98: Image AFM de la SAM 8. Fait par Mme Zouhour.

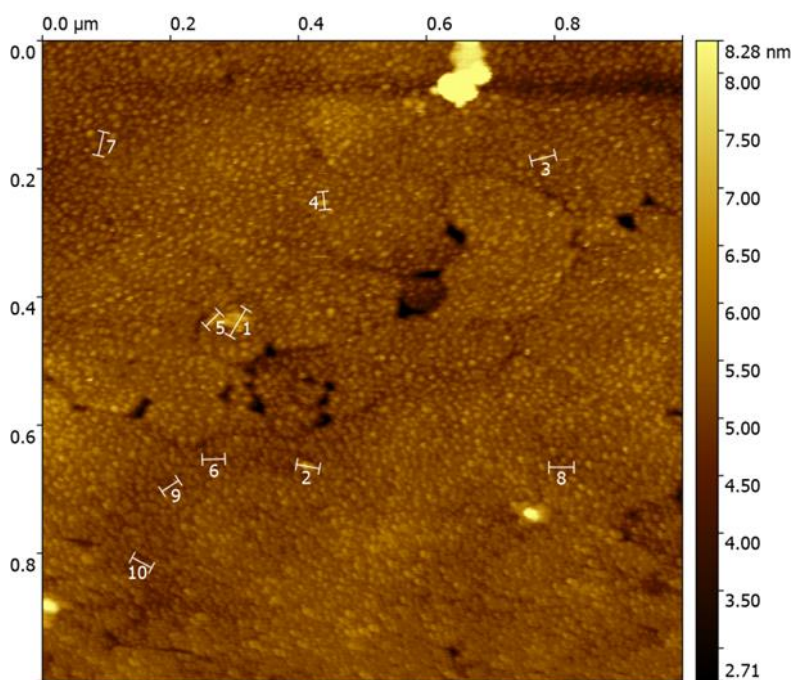


Figure 99: Images AFM de la SAM 8 avec 10 profils en hauteur.

Les profils en hauteur de cinq amas blancs (profils 1 à 5) et de cinq sillons (profils 6 à 10) ont été mesurés (voir Figure 99). Les sillons 6 à 10 ont une profondeur moyenne de  $0,7 \pm 0,1$  nm. Les SAM que nous déposons sont des molécules d'octanethiol en mélange avec les molécules de 11-azidoundécane. La différence de taille entre ces deux molécules est d'environ 0,8 nm (puisque une liaison carbone-carbone le long de l'axe d'une chaîne vaut 0,153 nm on a donc 0,46 nm, en y ajoutant l'azoture on a environ

0,37 nm). Il est donc logique que ces sillons soient représentatifs d'une SAM homogène, où l'octanethiol et le 11-azidoundécane-thiol sont en mélange. De plus, la profondeur n'est pas assez importante pour correspondre à une hauteur entre notre SAM et l'or nu. Les amas blancs ont une hauteur de  $1,4 \pm 0,3$  nm. Donc, ils sont supérieurs à la différence de taille entre les deux molécules, donc ils pourraient être liés à un sur-dépôt (présence de multi-couche), à une aspérité de surface qui modifie localement la rugosité de l'or. Des études complémentaires doivent être faites pour confirmer cela.

Les techniques de microscopie à champ proche que sont l'AFM et le STM semblent confirmer que lors de la première étape de fabrication de la diode moléculaire, les chaînes alcanes se mélangent de façon homogène pour former une SAM uniforme.

#### IV.D.2 l'XPS

La spectrométrie photoélectronique X est une technique d'analyse où des rayons X vont bombarder un échantillon. Des photo-électrons vont être émis et détectés. On peut alors remonter à la nature chimique des éléments présents dans l'échantillon ainsi que l'énergie de liaison de ces éléments. Cela permet de connaître les atomes présents en surface et leur environnement chimique. Il s'agit d'un outil très utilisé pour l'analyse de monocouche. L'XPS a été utilisé pour l'analyse de la **SAM 9** (voir Schéma 103). Deux angles incidents d'analyse ont été utilisés pour l'analyse. L'échantillon d'or a été analysé lorsque les rayons X viennent avec un angle d'incidence normal (perpendiculaire à la surface d'or (voir a) Figure 100) et lorsque l'angle d'analyse est rasant par rapport à la surface (voir b) Figure 100). Le spectre S 2p (voir Figure 100) montre la présence en grande quantité d'atomes de soufres physisorbés sur la surface d'or. Cette importante proportion de soufres physisorbés (et donc de molécules physisorbés) pourrait expliquer les mauvais résultats en EGaIn de la **SAM 9**.

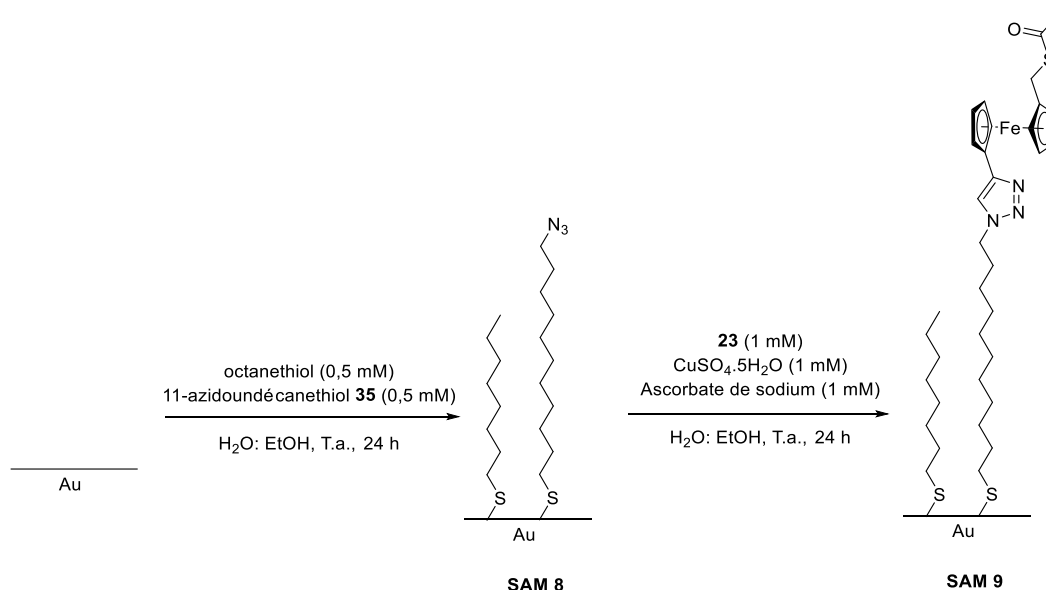


Schéma 103: Réalisation de la **SAM 9**.



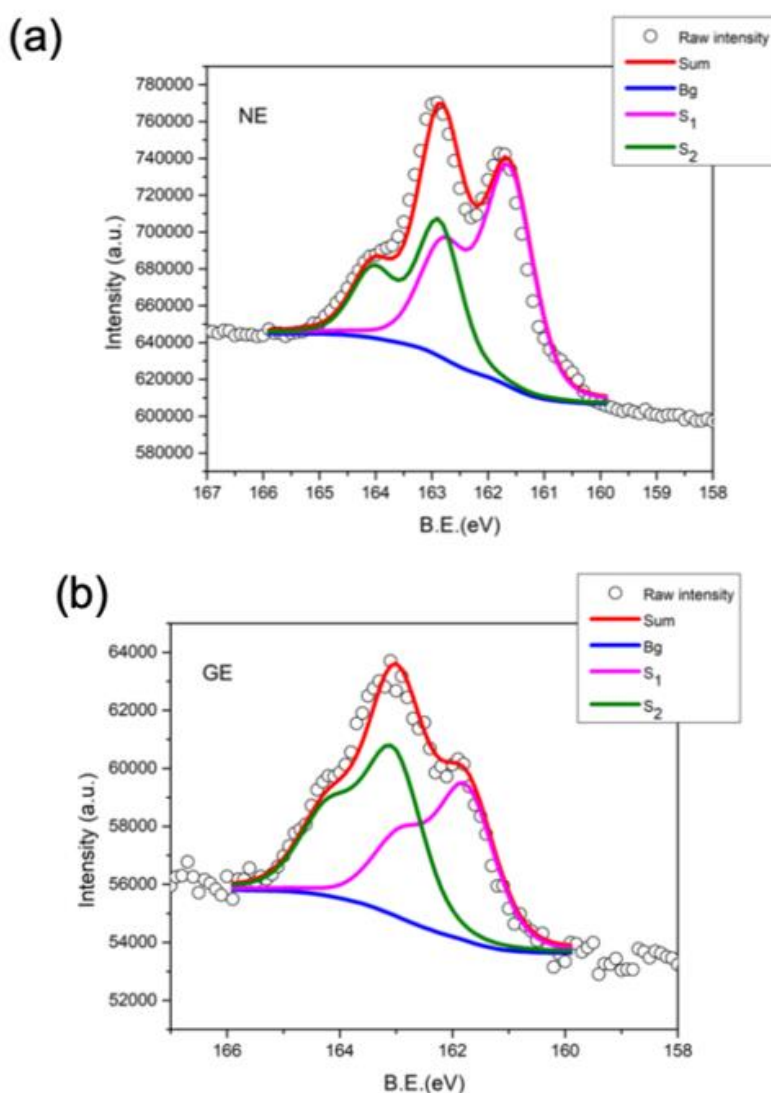


Figure 100: Spectre S 2p de la SAM 9. a) en incidence normale. b) en angle rasant.

### IV.D.3 La PM IRRAS

La Phase Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy ou PM-IRRAS est une technique spectroscopique semblable à la FTIR (Fourier Transform Infrared Red) puisque l'onde électromagnétique infrarouge est utilisée pour analyser la surface. L'onde infra-rouge est polarisée et l'analyse est réalisée suivant différents angles d'incidence  $\theta$  par rapport à la surface. Grâce à cela il est possible d'obtenir des informations sur la composition chimique des monocouches (fonction organique) mais il est également possible d'obtenir des informations sur la conformation des molécules en surface.<sup>[170]</sup> Il a été possible de mettre en évidence grâce à l'analyse PM-IRRAS la différence de structure de SAM entre une chaîne d'ester et une chaîne d'acide carboxylique.<sup>[171]</sup> Cette différence (dans l'angle de la chaîne alcane par rapport à la normale) est expliquée par la présence de liaison hydrogène dans la SAM dues à la présence des groupements acide carboxylique.

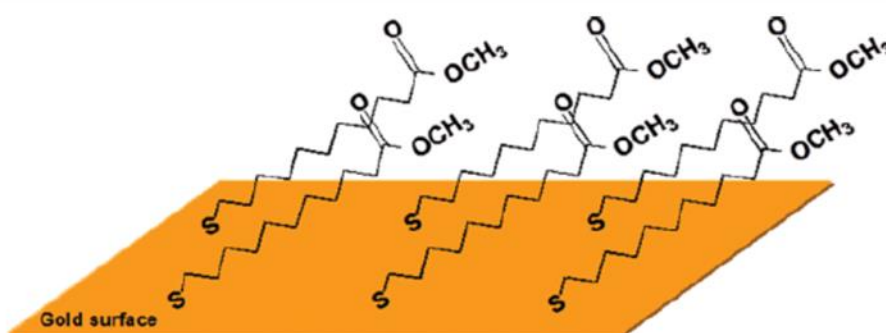
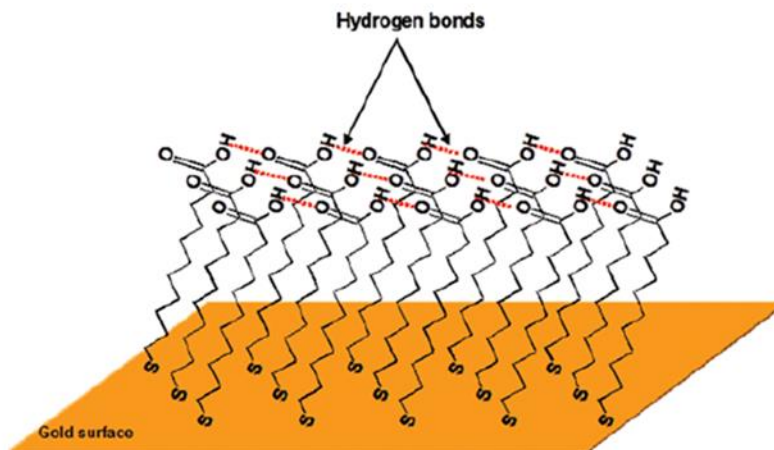


Figure 101: Mise en évidence par PM IRRAS de la différence de comportement entre une SAM de l'acide 11-mercaptoundécanoïque et une SAM de 11-mercaptoundécanoate de méthyle, quand il y a présence ou non de liaisons hydrogènes.<sup>[171]</sup>

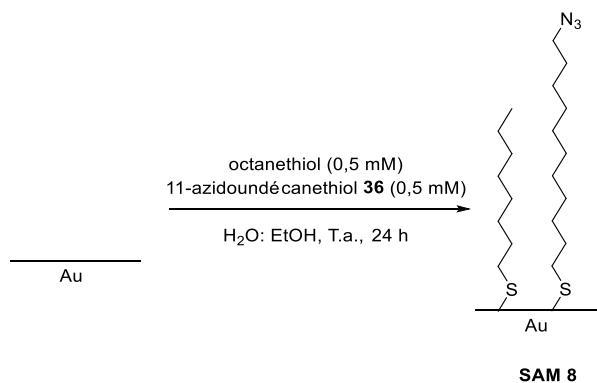


Figure 102: Réalisation de la SAM 8.

La **SAM 8** a été analysée par Mr. Thierry Buffeteau de l'ISM à l'Université de Bordeaux. Le spectre PM IRRAS associé (voir Figure 104) montre la présence du groupement azoture, grâce à un pic à  $2100\text{ cm}^{-1}$ , tout comme le spectre ATR présentant un pic à  $2100\text{ cm}^{-1}$  (voir Figure 103). Et la différence entre le spectre simulé et le spectre expérimental indique la présence de l'azoture en surface. La SAM semble quasi-complète. La différence entre le spectre théorique et le spectre expérimental pourrait venir d'un effet d'orientation des chaînes octanethiol, qui en se positionnant perpendiculairement à la surface diminuerait l'intensité des pics lié aux méthylènes. Une analyse de la **SAM 9** (après chimie click) a été tentée mais l'échantillon n'était pas assez homogène et l'analyse n'a malheureusement donnée aucune information.

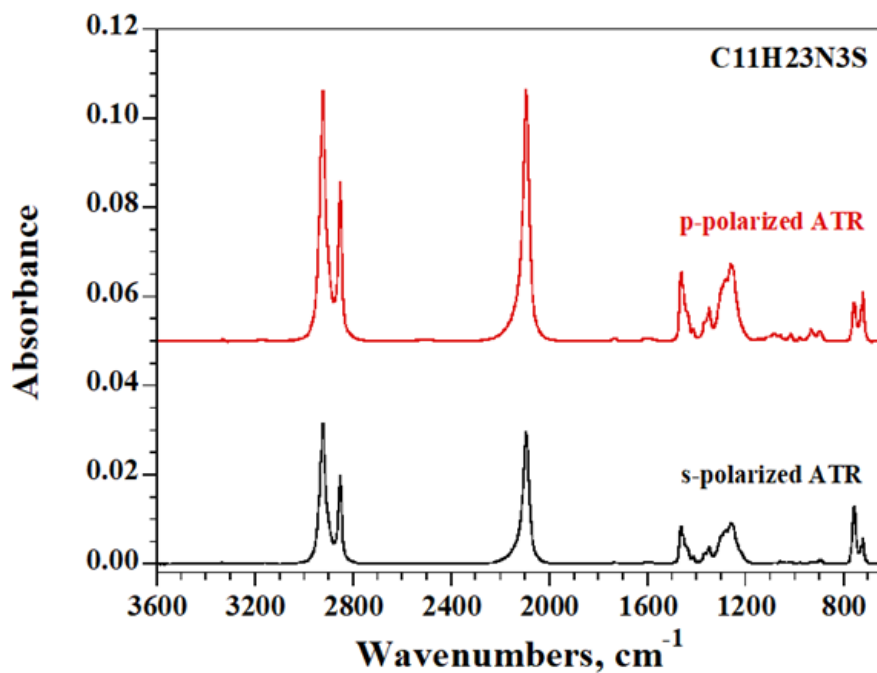


Figure 103: Spectre ATR de la SAM 8.

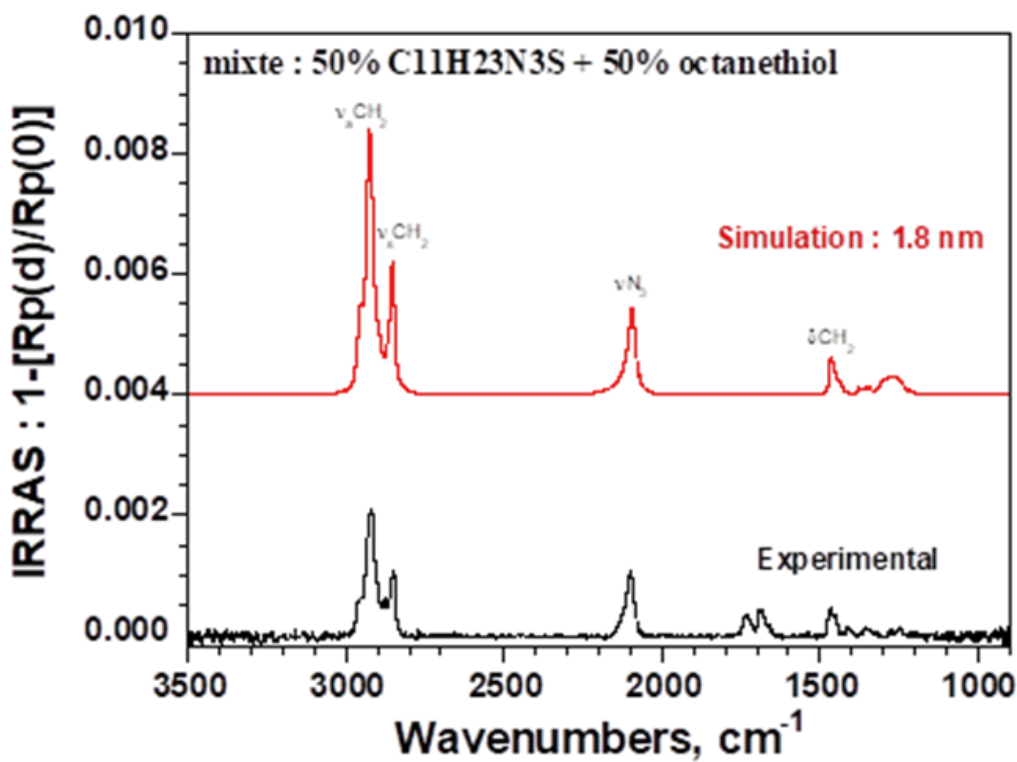


Figure 104: Spectre PM-IRRAS de la SAM 8.

## IV.E Conclusion et perspectives

En conclusion, malgré de nombreuses analyses faites sur nos molécules, la rectification que nous recherchons sur nos molécules n'est pas présente. Certains résultats sont intéressants notamment la **SAM 13**, fait à partir de la molécule **91**, avec des propriétés électriques et électrochimiques surprenantes (les valeurs du potentiel d'oxydation dans le cas de la molécule **91**). Afin d'obtenir plus de compréhension sur ce système, plus d'analyses doivent être réalisées. L'XPS et le PM-IRRAS présentés ci-dessus pourront donner plus d'informations sur la composition chimique du système, ainsi que sur la structure de la monocouche.

D'autres techniques d'analyse peuvent être employées pour compléter l'analyse de notre système. La microbalance à quartz (QCM en anglais) est une méthode d'analyse permettant de remonter à la différence de masse sur le substrat échantillon.<sup>[172]</sup> Ainsi, au fur à mesure de l'analyse, il est possible d'obtenir au cours du temps l'accumulation de molécules s'adsorbant sur l'or. Des mesures synchrotron pourraient aussi fournir plus d'information sur la conformation des molécules en surface. La XANES (ou X-ray Absorption Near Edge Structure) a permis notamment de remonter à une information sur la conformation des molécules sur la surface.<sup>[173]</sup> L'angle alpha (voir Figure 105) et le ratio de rectification étant intrinsèquement lié. Une étude a démontré que des valeurs faibles de alpha donnaient des ratios de rectification plus élevés.

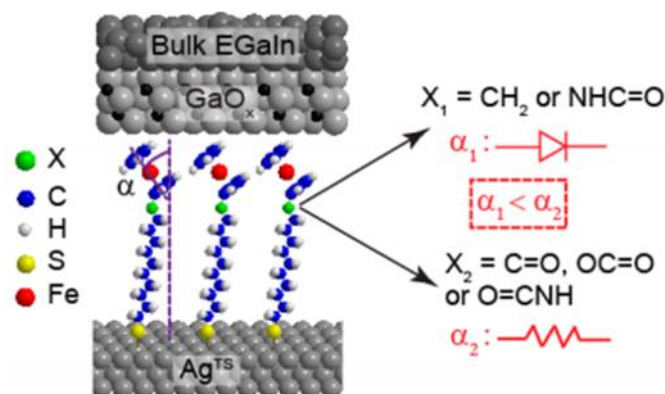


Figure 105: Schéma de l'importance de l'angle alpha sur la rectification. Lorsque  $\alpha_1 < \alpha_2$ , la molécule aura un comportement de diode, sinon elle se comporte comme une résistance.<sup>[173]</sup>

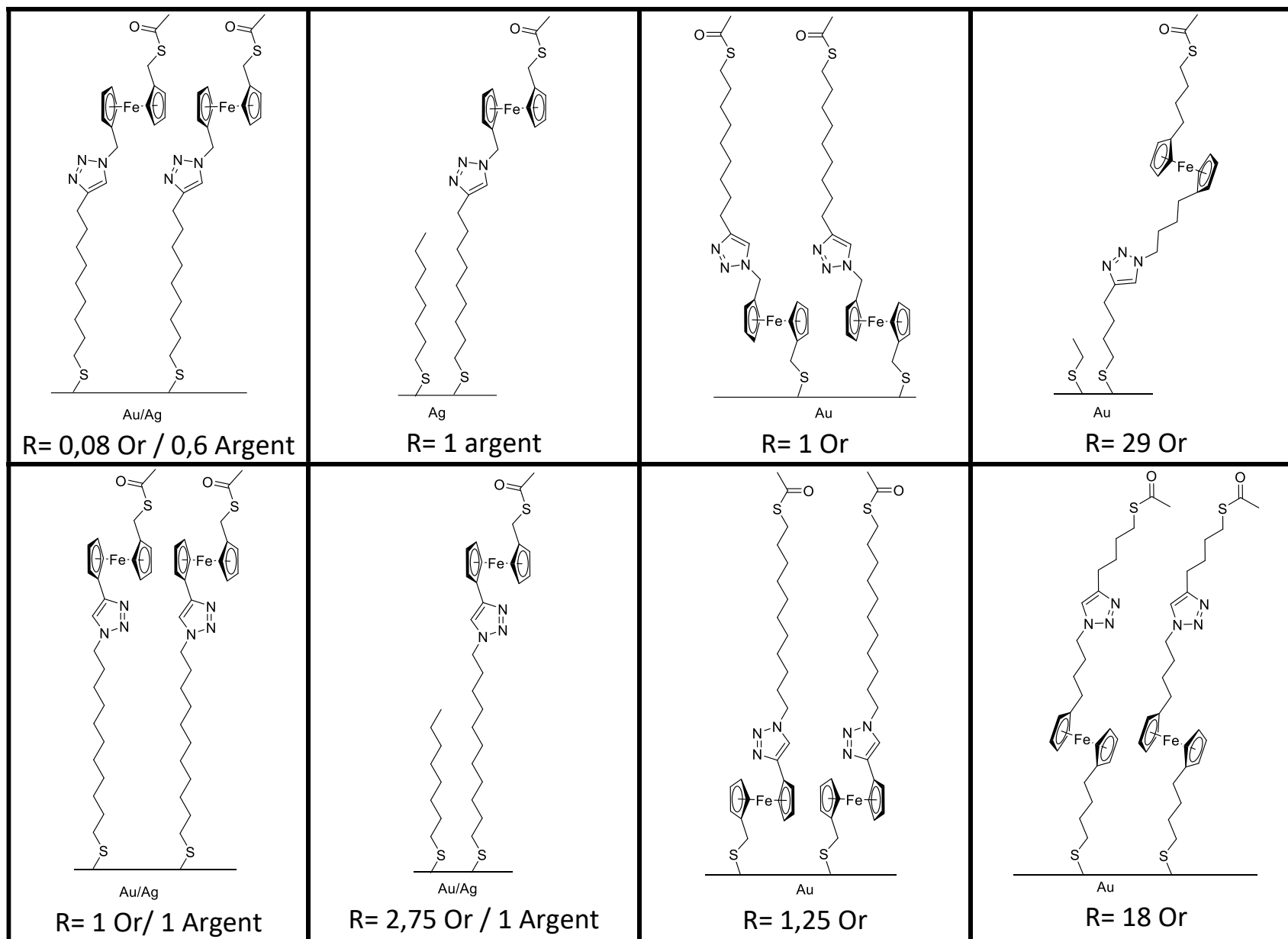
La réflectivité des rayons X (ou XRR en anglais) est une technique d'analyse de surface. Lorsque des rayons X frappent une surface avec des petits angles, une partie de ses rayons X est réfléchi de la surface. Suivant la composition de la monocouche, le signal réfléchi peut donner des informations sur la monocouche.<sup>[174]</sup>

L'ensemble de ces analyses nous permettrait de connaître de manière très complète nos systèmes auto-assemblés, néanmoins, il s'agit d'analyses parfois lourdes à réaliser (le XANES et la XRR nécessitant un synchrotron) ainsi l'emploi de techniques d'analyses de routine semble primordial pour une future industrialisation. La spectroscopie Raman et l'ellipsométrie, couplées à l'ensemble des autres analyses décrites précédemment, serviraient d'analyses de contrôle pour décrire nos SAM, chimiquement (par le Raman) et d'attester de l'augmentation de la hauteur de la SAM (par ellipsométrie), signe de la réalisation complète de la diode.

Concernant les caractérisations qui ont eu lieu, ces derniers n'ont pas permis de mettre en lumière l'effet de rectification des molécules. Dans la plupart des ratios de rectifications n'étant pas assez important vis-à-vis de la littérature. Plusieurs paramètres peuvent expliquer ceci : La présence du groupement thioacétate, ou du triazole qui pourrait influencer sur le phénomène de transport de charge (par une modification de la morphologie de la SAM). L'étude des molécules **96**, **105**, **97** et **116** pourraient donner des informations pour répondre à cette question. Afin d'étudier la morphologie de la

monocouche, il faudrait réaliser une analyse systématique par STM des monocouches pour pouvoir en retour réaliser une corrélation avec les analyses EGaIn pour s'assurer que le manque de rectification des molécules vient des problèmes d'agencement en surface, et non pas des molécules en elle-même. Dans ce dernier cas, la taille et la proportion de molécules diluantes composant la monocouche est aussi un paramètre à prendre en compte.

Certains résultats sont néanmoins prometteurs (voir page 125), mais le manque d'analyse ne permet pas de conclure de manière assez précise sur les raisons expliquant de telles propriétés.



## Conclusion générale

Cette thèse s'avérait être simple à priori. Une fois les molécules synthétisées, leurs propriétés rectifiantes étaient naturellement attendues. Démarrant alors fleur au fusil, la chute fut brutale et surprenante lorsque l'on découvrit que nos molécules ne rectifiaient pas. Néanmoins, cela nous obligea à synthétiser d'autres composés, en développant une méthodologie afin de construire une famille de diodes moléculaires, d'obtenir une future relation structure-propriété. L'avantage de cette méthodologie est qu'elle permet de créer des diodes moléculaires à partir de ferrocène, mais peut être étendue à des composés purement aromatiques, mais aussi aux biferrocènes. Malgré les difficultés apparues dans ce projet, il a été démontré que les molécules synthétisées peuvent réagir en surface. Et la voltammétrie cyclique a même permis d'optimiser les conditions de dépôt en surface. Même si ce qui était espéré en termes de propriétés n'a pas été obtenu. La stratégie de chimie click en surface utilisée reste intéressante. Elle a l'avantage de fonctionner avec d'autres modèles de diodes moléculaires, par exemple, les molécules push-pull où la partie donneur et accepteur pourraient être liées par chimie click. La stratégie pourrait aussi servir à contrôler la distance entre la surface et la nano-antenne.

La synthèse de deux molécules "modèle" a permis d'initier une première étude sur les comportements et l'assemblage de ces dernières sur une surface d'or. Il semble que dans le cas de ces deux molécules, la distance entre l'élément liant et le ferrocène pourrait expliquer les différences observées. Le carbone entre le triazole et le ferrocène dans le cas de **Fc3** permet la formation de SAM homogènes simplement en adsorbant la molécule complète, qui s'organise dans le sens désiré. Au contraire l'absence de carbone entre le triazole et le ferrocène dans le cas de **Fc2** fait que la meilleure manière d'obtenir une bonne SAM consiste à réaliser le dépôt en deux étapes. L'influence de ce carbone sur les propriétés de la SAM doit être confirmée et n'est qu'une hypothèse. La méthodologie de synthèse a permis de synthétiser une large gamme de molécules qui comme des "legos" peuvent être associées ensemble pour modifier finement les propriétés de la SAM. En perspective, l'étude plus approfondie des réactions de chimie click sans métaux peut être envisagée, tout comme la synthèse de nouvelles molécules à base de biferrocène, censées augmenter grandement les propriétés rectifiantes. Il sera possible d'utiliser cette stratégie (voir Schéma 104) avec d'autres groupements "rectifiants", comme les dipyridyles,<sup>[175]</sup> les pyrimidines,<sup>[51]</sup> ou des molécules types push-pull à base de fluor<sup>[50],[176]</sup> disposant de propriétés rectifiantes.

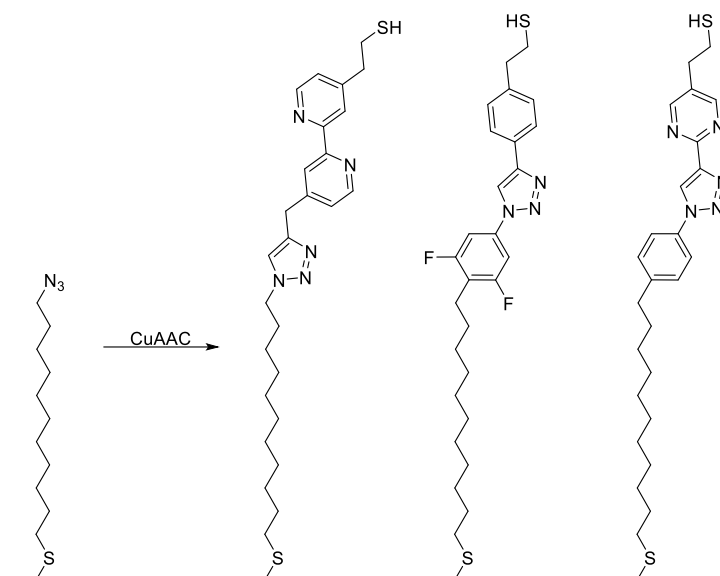


Schéma 104: Intérêt de la stratégie de chimie click pour le développement de nouvelles diodes moléculaires.

Les caractérisations présentées n'ont pas permis de démontrer le caractère rectifiant de nos molécules, mais cela nous obligea à chercher d'autres méthodes de caractérisation, notamment la PM-IRRAS, à étudier de manière approfondie les informations fournies par la voltammétrie cyclique, qui permirent d'obtenir les meilleures conditions de dépôt de nos molécules. L'AFM et la STM permirent de confirmer l'homogénéité du dépôt de molécules d'alcanethiols. En perspective, l'emploi de techniques d'analyses de pointe pourraient fournir les informations manquantes afin de comprendre les systèmes auto-assemblés décrits dans ce manuscrit. Une étude de 2016 pourrait mettre à mal la stratégie de réaction en surface.<sup>[177]</sup> L'étude montre en effet que la réalisation de SAM mixte, donc la création d'hétérogénéité influence grandement le ratio de rectification. Lorsque l'on utilise des chaînes plus petites que l'élément rectifiant, les ratios de rectification diminuent drastiquement, en cause la surface très irrégulière qui se forme (comme dans le cas d'un mélange avec l'octanethiol où seulement 1% d'octanethiol en mélange avec l'élément rectifiant rend la SAM inactive en termes de rectification). En prenant ceci en compte, on arrive à un dilemme : pour avoir de bon ratios de rectification, il faut avoir des ferrocènes en surface, pour pouvoir les greffer en surface, il faut créer une hétérogénéité, afin que les chaînes réactives soient exposées en surface, mais cela provoquera de mauvais ratio de rectification, chose non désirée. Deux solutions existent : la première consiste à trouver un compromis entre taille des chaînes et ratio dans le mélange vs ratio de rectification. Une autre solution plus élégante serait de passer d'une fonctionnalisation en deux étapes à une fonctionnalisation en trois étapes (voir Schéma 105). Les amines sont des groupements organiques connus pour se greffer sur l'or.<sup>[178]</sup> En mélangeant finement la chaîne alcynethiol avec une chaîne alcane amine plus petite, il serait possible d'obtenir une SAM avec la même configuration que présentée dans le manuscrit de thèse (où les chaînes réactives sont exposées). Ensuite, après réaction, un échange entre la chaîne amine et une chaîne alcanethiol de même hauteur que la diode permettrait d'obtenir une SAM homogène en hauteur. Cette piste de recherche serait novatrice, car jamais décrite dans la littérature. Mais elle nécessite beaucoup d'étapes d'optimisations.



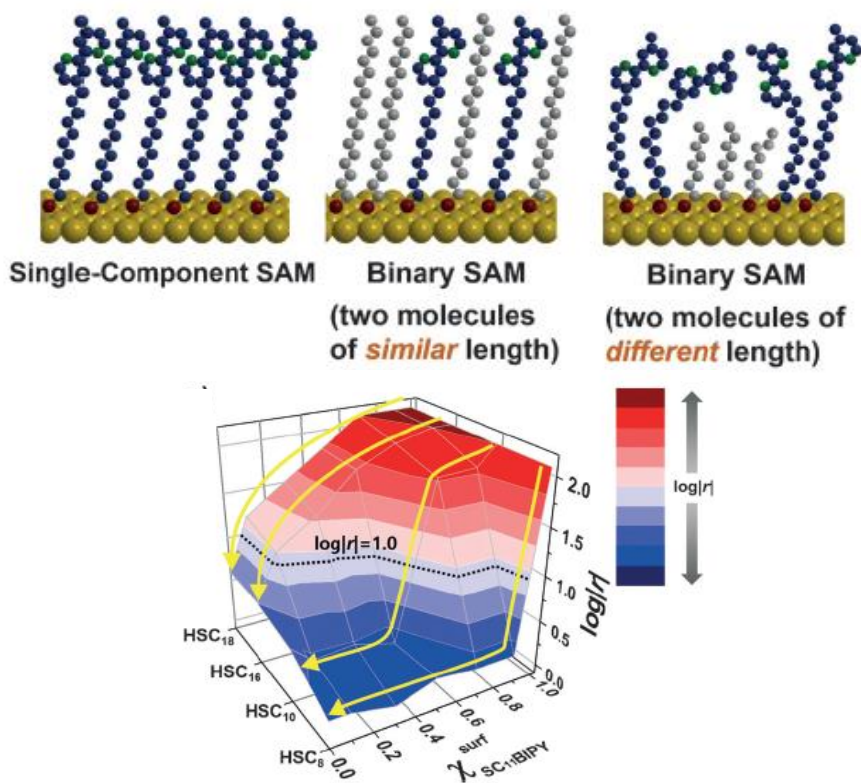


Figure 106: Influence de la taille des chaînes et du ratio dans le mélange sur le ratio de rectification.<sup>[177]</sup>

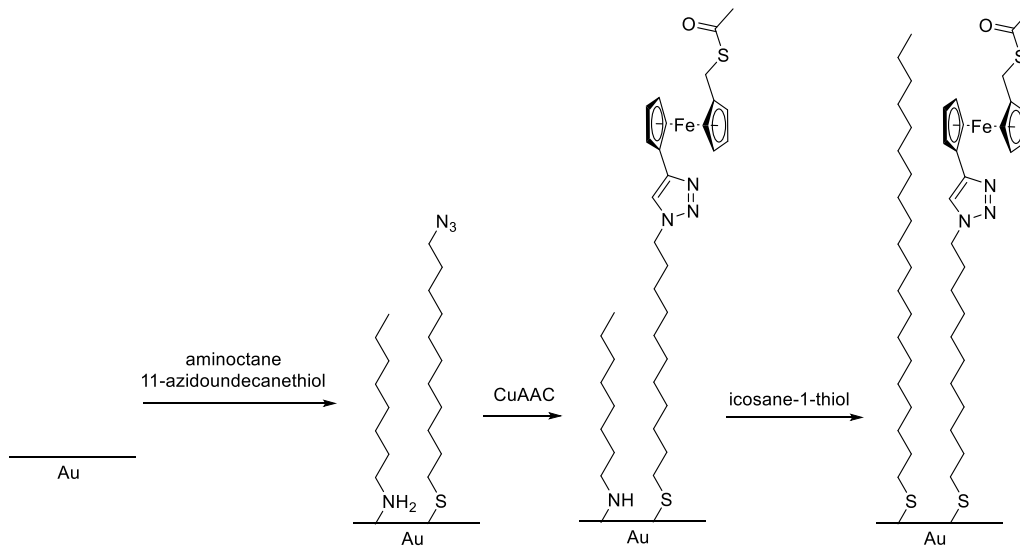


Schéma 105: Réalisation de SAM par un processus en trois étapes.



## Partie expérimentale

All reagents and solvents were purchased from Aldrich or Alfa Aesar and used as received without further purification. Mass spectroscopy was performed by the Spectropole of Aix-Marseille University. ESI mass spectral analyses were recorded with a 3200 QTRAP (Applied Biosystems SCIEX) mass spectrometer. The HRMS mass spectral analysis was performed with a QStar Elite (Applied Biosystems SCIEX) mass spectrometer. Elemental analyses were recorded with a Thermo Finnigan EA 1112 elemental analysis apparatus driven by the Eager 300 software.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were determined at room temperature in 5 mm o.d. tubes on a Bruker Avance 400 spectrometer and on a Bruker Avance 300 spectrometer of the Spectropole:  $^1\text{H}$  (400 MHz) and  $^{13}\text{C}$  (100 MHz). The  $^1\text{H}$  chemical shifts were referenced to the solvent peaks,  $\text{CDCl}_3$  (7.26 ppm) and DMSO (2.49 ppm) and the  $^{13}\text{C}$  chemical shifts were referenced to the solvent peak  $\text{CDCl}_3$  (77 ppm) and DMSO (49.5 ppm).

### CV measurements protocols

CV measurements were carried out in a custom-built electrochemical cell with three outlets at the top for degassing, counter electrode and reference electrode and one outlet at the bottom to assemble working electrode. Platinum wire is used as counter electrode, an Ag/AgCl reference electrode and  $\text{Au}^{\text{TS}}$  served as the working electrode. Cyclic voltammograms were recorded in an aqueous solution of 1M  $\text{HClO}_4$  using AUTOLAB PGSTAT302N potentiostat. NOVA 2 software is used to record CV between -0.1 to 0.9 V at a scan rate varying from 100 mV/s to 1 V/s.

### PM-IRRAS experiments

PM-IRRAS spectra were recorded on a ThermoNicolet Nexus 670 FTIR spectrometer at a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ , by coadding several blocks of 1500 scans (30 minutes acquisition time). Generally, eight blocks (4 hours acquisition time) were necessary to obtain PM-IRRAS spectra of SAMs with good signal-to-noise ratios. Experiments were performed at an incidence angle of  $75^\circ$  using an external homemade goniometer reflection attachment. The infrared parallel beam (modulated in intensity at frequency  $f_i$  lower than 5 KHz) was directed out of the spectrometer with an optional flipper mirror and made slightly convergent with a first  $\text{BaF}_2$  lens (191 mm focal length). The IR beam passed through a  $\text{BaF}_2$  wire grid polarizer (Specac) to select the p-polarized radiation and a ZnSe photoelastic modulator (PEM, Hinds Instruments, type III). The PEM modulated the polarization of the beam at a high fixed frequency,  $2f_m=100$  KHz, between the parallel and perpendicular linear states. After reflection on the sample, the double modulated (in intensity and in polarization) infrared beam was focused with a second ZnSe lens (38.1 mm focal length) onto a photovoltaic MCT detector (Kolmar Technologies, Model KV104) cooled at 77 K. The polarization modulated signal  $I_{\text{AC}}$  was separated from the low frequency signal  $I_{\text{DC}}$  (fit between 500 and 5000 Hz) with a 40 KHz high pass filter and then demodulated with a lock-in amplifier (Stanford Model SR 830). The output time constant was set to 1 ms. The two interferograms were high-

## Partie expérimentale

pass and low-pass filtered (Stanford Model SR 650) and simultaneously sampled in the dual channel electronics of the spectrometer. In all experiments, the PEM was adjusted for a maximum efficiency at 2500 cm<sup>-1</sup> to cover the mid-IR range in only one spectrum. For calibration measurements, a second linear polarizer (oriented parallel or perpendicular to the first preceding the PEM) was inserted between the sample and the second ZnSe lens. This procedure was used to calibrate and convert the PM-IRRAS signal in terms of the IRRAS signal (i.e.  $1 - \frac{R_p(d)}{R_p(0)}$ , where  $R_p(d)$  and  $R_p(0)$  stand for the p-polarized reflectance of the film/substrate and bare substrate systems, respectively).<sup>[170],[180]</sup>

**Spectral simulations and determination of the optical constants.**

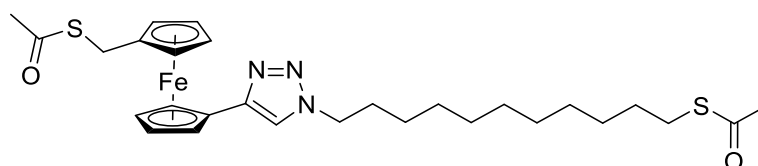
The computer program used to calculate the IRRAS spectra of SAMs deposited onto gold substrates is based on the Abeles' matrix formalism,<sup>[181],[182]</sup> which has been generalized for anisotropic layers.<sup>[183]</sup> Several parameters must be fixed in the program such as the number of layers, the angle of incidence (set to 75°) and the polarization of the infrared beam. The anisotropic optical constants (refractive index  $n(\bar{\nu})$  and extinction coefficient  $k(\bar{\nu})$  in the three space directions) of SAMs have to be determined beforehand (vide infra). Since the deposition of SAMs does not induce orientation in the xy plane (substrate surface), an uniaxial symmetry of molecular orientation can be assumed for the calculations ( $n_x=n_y=n_{xy}$  and  $k_x=k_y=k_{xy}$ ).

The optical constants of SAMs have been determined from polarized attenuated total reflectance (ATR) spectra, using the interdependence of  $n(\bar{\nu})$  and  $k(\bar{\nu})$  by the Kramers-Kronig relations. Dignam et al. have shown how the Kramers-Kronig relations can be applied to polarized ATR spectra.<sup>[184]</sup> The in-plane optical constants ( $n_{xy}$  and  $k_{xy}$ ) were calculated from the s-polarized ATR spectrum, whereas the out-of-plane optical constants ( $n_z$  and  $k_z$ ) were obtained from the p-polarized ATR spectrum and the before determined  $n_{xy}$  and  $k_{xy}$ . Then, the isotropic optical constants of SAMs have been calculated from the in-plane and out-of-plane optical constants using the relations:

$$n_{iso} = \frac{(2n_{xy} + n_z)}{3} \text{ and } k_{iso} = \frac{(2k_{xy} + k_z)}{3}.$$

---

Synthesis of 1-((acetylthio)methyl)-1'-[1-(11-(acetylthio)undecyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl]]ferrocene **Fc2**



Chemical Formula: C<sub>28</sub>H<sub>39</sub>FeN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

In aqueous condition :

## Partie expérimentale

To a well-stirred solution of 11-azidoundecan-1-thioacetate **26** (0.7 g, 2.35 mmol, 1 equiv.) and 1-ethynyl-1'-thioacetylmethylferrocene **25** (0.571 g, 2.35 mmol, 1 equiv.) in EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1) (10 mL) CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0.093 g, 0.60 mmol, 0.26 equiv.) was added, followed by sodium ascorbate (0.116 g, 0.62 mmol, 0.27 equiv.). The reaction mixture was stirred for one day at room temperature. Ethyl acetate (60 mL) was added into the reaction mixture. The organic phase was washed with brine (15 mL) and washed over magnesium sulfate. After evaporation of ethyl acetate, the crude product was chromatographed (SiO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O) to give the product (1g, 78% yield) as a yellow solid.

In anhydrous condition:

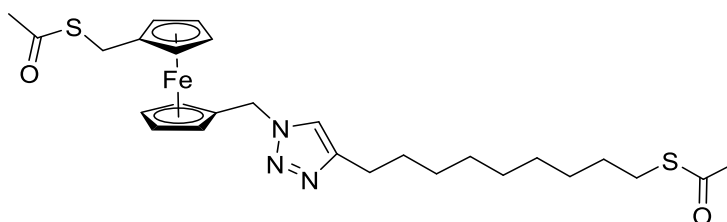
11-azidoundecan-1-thioacetate **26** (20 mg, 82.2 μmol, 1.2 equiv.), 1-ethynyl-1'-thioacetylmethylferrocene **25** (20 mg, 67.1 μmol, 1 equiv.) were dissolved in DMF (15 mL). After bubbling of Argon for 10 min, copper iodide (1.28 mg, 0.1 equiv.) and PMDTA (1.4 μL, 6.7 μmol, 0.1 equiv.) was added and the colour change from orange to green blue. After one day at room temperature, ethyl acetate (20 mL) was added and the reaction mixture was filtrated onto a pad of silica, providing an orange liquid. The product was partitioned between ethyl acetate and water, then the organic phase was washed with water. The organic phase was dried and the solvent removed under reduced pressure. The product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O), furnishing the product (0.029 g, 80% yield) as a yellow solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.49 (s, 1H), 4.71 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 4.35 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 4.29 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 4.06 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 4.03 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 3.65 (s, 2H), 2.85 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 2.30 (d, *J* = 14.9 Hz, 6H), 1.97 – 1.88 (m, 2H), 1.59 – 1.50 (m, *J* = 14.9, 7.3 Hz, 2H), 1.34 – 1.25 (m, 13H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 196.1, 195.2, 147.0, 119.3, 85.6, 85.0, 70.5, 70.1, 69.9, 69.5, 49.1, 30.8, 30.3, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.2, 29.1, 29.0, 28.9, 28.6.

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 592.1726 found: 592.1724 ([M+Na]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 1-((acetylthio)methyl)-1'-((4-(9-(acetylthio)nonyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)methyl)ferrocene **Fc3**



Chemical Formula: C<sub>27</sub>H<sub>37</sub>FeN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

In aqueous condition :

To a well-stirred solution of 1-azidomethyl-1'-thioacetylmethylferrocene **22** (0.498 g, 1.51 mmol, 1 equiv.), and 11-(undecynyl)thioacetate **2** (0.342 g, 1.51 mmol, 1 equiv.) in EtOH (or *t*-BuOH)/H<sub>2</sub>O (1:1) (10 mL) was added successively CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0.094 g, 378 μmol, 0.25 equiv.) and sodium ascorbate (0.075 g, 378 μmol, 0.25 equiv.). The reaction mixture was stirred for one day at room temperature. Ethyl acetate (60 mL) was added into the reaction mixture. The organic phase was washed with water, and then brine. After drying with MgSO<sub>4</sub> and evaporation of ethyl acetate, the product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O) using ether as the eluent. The product was isolated as a yellow solid (0.8 g, 95% yield).

In anhydrous condition :

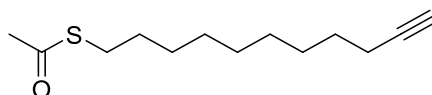
## Partie expérimentale

11-(Undecynyl)thioacetate **2** (16.5 mg, 72.9  $\mu\text{mol}$ , 1.2 equiv.), 1-azidomethyl-1'-thioacetylmethylferrocene **22** (20 mg, 60.7  $\mu\text{mol}$ , 1 equiv.) were dissolved in 15 mL of DMF. After bubbling the solution with argon for 10 min, copper iodide (1.16 mg, 6.08  $\mu\text{mol}$ , 0.1 equiv.) and PMDTA (1.3  $\mu\text{L}$ , 6.08  $\mu\text{mol}$ , 0.1 equiv.) was added and the colour change from orange to green blue. After one day at room temperature, ethyl acetate (20 mL) was added and the reaction mixture was filtrated in a pad of silica, obtaining an orange liquid. The product was partitioned between ethyl acetate and water, then the organic phase was washed with water. The organic phase was dried over magnesium sulfate and the solvent removed under reduced pressure. Column chromatography ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) was used to purify the product, providing the title, compound (0.027 g, 80% yield) as a yellow solid.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.16 (s, 1H), 5.25 (s, 2H), 4.28 – 4.08 (m, 8H), 3.87 (br, 2H), 2.85 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 2.71 – 2.59 (m, 2H), 2.32 (d,  $J = 5.6$  Hz, 6H), 1.66 – 1.52 (m, 4H), 1.27 (br, 10H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 196.2, 195.3, 148.5, 120.0, 85.3, 82.0, 70.0, 69.8, 69.6, 69.2, 49.7, 30.8, 30.5, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 29.0, 28.9, 25.8.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 578.1569 found: 578.1576 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$  detected)

Synthesis of 11-(undec1-ynyl) thioacetate **2**

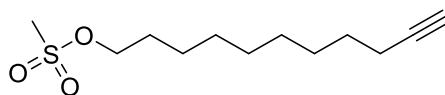
Chemical Formula:  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{OS}$

11-(Undec-1-ynyl)methylsulfonate **9** (7.30 g, 29.63 mmol, 1 equiv.) and potassium thioacetate (7.44 g, 65.2 mmol, 2.2 equiv.) were dissolved in 130 mL of methanol. The solution was degassed and refluxed under argon for three hours. After cooling to room temperature, the excess of methanol was removed via rotary evaporation and 30 mL of ice-cold water were added. The mixture was extracted three times with diethyl ether ( $3 \times 60$  mL) and washed three times with water ( $3 \times 60$  mL) and brine. The solution was dried over  $\text{MgSO}_4$  and the solvent removed by rotary evaporation yielding 5.90 g (88% yield) of a yellow oil. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[138]</sup>

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.85 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 2.31 (s, 3H), 2.17 (td,  $J = 7.0, 2.6$  Hz, 2H), 1.92 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 1.52 (dd,  $J = 12.8, 7.1$  Hz, 4H), 1.37 – 1.26 (m, 10H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  196.2, 84.9, 68.2, 30.8, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.9, 28.8, 28.6, 18.5.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 226.1391 found: 226.1396 ( $\text{M}^+$  detected)

Synthesis of 11-(undec-1-ynyl)methylsulfonate **9**

Chemical Formula:  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$

Typically, 5 g (29.71 mmol, 1 equiv.) of 11-undec-1-ynol **10** were solubilized in THF (100 mL) and methanesulfonyl chloride (8.3 mL, 107 mmol, 3.6 equiv.) was added. A mixture of triethylamine (15 mL, 107 mmol, 3.6 equiv.) and 25 mL of THF was slowly added during 5 minutes to the stirred 11-undec-1-ynol solution. The reaction was stirred at room temperature for 2 hours. After filtration of the

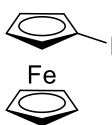
## Partie expérimentale

precipitate formed during the reaction and evaporation of the filtrate, 35 mL of ice-cold water was added, and the organic phase was extracted twice with diethyl ether (2×35 mL). The combined organic phases were then washed several times using HCl (1 M), NaHCO<sub>3</sub> (1 M), and brine. After drying over MgSO<sub>4</sub>, the solvent was removed via rotary evaporation yielding 7.30 g (99% yield) of a pale-yellow oil. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[185]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.21 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.99 (s, 3H), 2.17 (td, *J* = 7.0, 2.6 Hz, 2H), 1.93 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 1.77 – 1.69 (m, 2H), 1.55 – 1.46 (m, 2H), 1.42 – 1.27 (m, 10H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 84.6, 70.1, 68.1, 37.3, 29.2, 29.1, 28.9, 28.6, 28.3, 25.3, 18.3

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 246.1290 found: 246.1292 (M<sup>+</sup> detected)

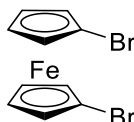
Synthesis of iodoferrocene **11**

Chemical Formula: C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>FeI

Ferrocene **8** (15 g, 80.63 mmol, 1 equiv.), potassium *tert*-butoxide (0.9 g, 8.06 mmol, 0.10 equiv.), THF (300 mL) were mixed in an oven dried and argon flushed round bottom flask. Then, at -78 °C, 1.7 M <sup>t</sup>BuLi in pentane (57 mL, 96.76 mmol, 1.2 equiv.) was added. After stirring for 2 hours, I<sub>2</sub> (20.47 g, 80.63 mmol, 1 equiv.) was added. The mixture was stirred overnight at room temperature. Then, the mixture was carefully hydrolysed with acidic water. The mixture was additionally washed with saturated sodium thiosulfate prior to solvent removal. The crude product was extracted with *n*-hexane (300 mL), filtered, and washed with 0.2 M *aq.* FeCl<sub>3</sub> (1 × 200 mL). The organic phase was extracted with water until the washings were colourless, dried over MgSO<sub>4</sub>, and filtered (30 g silica/*n*-hexane). Evaporation of the solvent provided pure iodoferrocene as a dark orange solid (10 g, 39% yield). Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[117]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.41 (t, *J* = 1.8 Hz, 2H), 4.19 (s, 5H), 4.15 (t, *J* = 1.8 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 74.6, 71.2, 68.9, 39.9.

Synthesis of 1,1'-dibromoferrocene **13**

Chemical Formula: C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>Fe

In a 1L flask inerted with argon, ferrocene **8** (10 g, 53.75 mmol, 1 equiv.) was dissolved in 500 mL of pentane. Then, a 2.5 M solution of *n*-butyllithium (47.3 mL, 118.26 mmol, 2.2 equiv.) was added very carefully at -78 °C under argon. TMEDA (17.6 mL, 118.26 mmol, 2.2 equiv.) was added, and the mixture was stirred overnight at room temperature. During the night, a precipitate formed. While letting the mixture decanted, the supernatant solvent was removed with a cannula and replaced with Et<sub>2</sub>O. Then, at -78 °C, tetrabromoethane (13.8 mL, 118.26 mmol, 2.2 equiv.) was added and the reaction mixture became dark. After stirring the solution overnight, acidic water was added at -78 °C and the solid was warmed to room temperature. The upper organic phase was separated from the lower phase. After



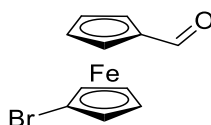
## Partie expérimentale

washing the organic phase with brine and drying over  $\text{MgSO}_4$ , the solvent was evaporated. The crude product was crystallized by addition of methanol. The product (15 g, 40% yield) was obtained under the form of orange crystals. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[134]</sup>

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.42 (m, 4H), 4.18 – 4.15 (m, 4H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 78.4, 72.8, 70.1.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 341.8342 found: 341.8340 ( $[\text{M}]^+$  detected)

Synthesis of 1-bromo-1'-formylferrocene **14**

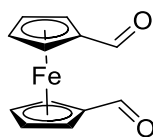
Chemical Formula:  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrFeO}$

In dry THF (25 mL), dibromoferrocene **15** (0.6 g, 1.75 mmol, 1 equiv.) was added. The mixture was cooled to  $-50^\circ\text{C}$ . Then, one equivalent of *n*-BuLi (0.7 mL, 1.75 mmol, 1 equiv.) was added. The red mixture was stirred until the mixture became orange trouble (the precipitate is formed). Then, DMF (0.3 mL, 4.36 mmol, 2.5 equiv.) was added, followed by water. The mixture was separated between  $\text{Et}_2\text{O}$  and acidic water. Then, the aqueous phase was washed with  $\text{Et}_2\text{O}$  several times, and the organic phases were washed with brine, dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent evaporated. Column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , pentane: ethyl acetate 1:1 as eluent) gave the product (0.33 g, 65% yield) in pure form. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[186]</sup>

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.99 (s, 1H), 4.83 (s, 2H), 4.63 (s, 2H), 4.52 (s, 2H), 4.28 (s, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 193.4, 80.6, 77.8, 75.7, 71.8, 71.7, 68.7

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 314.9078 found: 314.9070 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$  detected)

Synthesis of 1,1'-diformylferrocene **19**

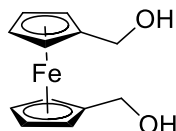
Chemical Formula:  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{FeO}_2$

Ferrocene **8** (20 g, 107.51 mmol, 1 equiv.) dissolved in 240 mL of dry ether was treated under argon and at room temperature with a 2.5 M solution of *n*-butyllithium (94.6 mL, 236.52 mmol, 2.2 equiv.) in hexane, and then by tetramethylethylenediamine (TMEDA) (35 mL, 236.52 mmol, 2.2 equiv.). The reaction mixture was stirred for 20 h at room temperature. The solution became red cloudy. Anhydrous DMF (25 mL, 322.5 mmol, 3 equiv.) was then added dropwise at  $-78^\circ\text{C}$ . After 2 h of stirring, the mixture was hydrolysed with water at  $-78^\circ\text{C}$ . The organic phase was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  several times. The organic phases were combined, dried over  $\text{MgSO}_4$ , and the solvent removed under reduced pressure. The product was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) and the resulting oil could crystallize by addition of an upper layer of THF/pentane. After filtration of the crystals, the product was obtained as red needles (20 g, 77% yield). Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[115]</sup>

## Partie expérimentale

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.88 (s, 2H), 4.86 – 4.78 (m, 4H), 4.64 – 4.57 (m, 4H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 192.7, 80.3, 74.2, 70.9

Synthesis of 1,1'-dimethylhydroxylferrocene **20**

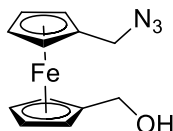
Chemical Formula:  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{FeO}_2$

1,1'-Diformylferrocene **19** (5.5 g, 22.72 mmol, 1 equiv.) was dissolved in methanol and a solution of sodium borohydride (1.72 g, 45.44 mmol, 2 equiv.) dissolved in methanol was added dropwise at  $0^\circ\text{C}$ . After 1-2 hours, no evolution of gas could be detected anymore, indicating that the reaction was ended. Water containing a few drops of acetic acid was added and the solvents were removed under reduced pressure. Ethyl acetate was added, and the water layer was discarded. The organic phase was washed with water twice and brine. After drying over  $\text{MgSO}_4$  and evaporation of the solvent under reduced pressure, a column chromatography ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) allowed to get the product in pure form (4.5 g, 80% yield).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.40 (s, 4H), 4.22 (s, 4H), 4.17 (s, 4H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 84.3, 70.0, 69.0, 68.8.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 329.0280 found: 329.0280 ( $[\text{M}]^+$  detected)

Synthesis of 1-azidomethyl-1'-hydroxymethylferrocene **21**.

Chemical Formula:  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{FeN}_3\text{O}$

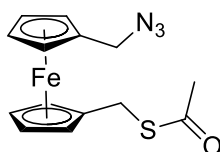
An aqueous solution (50 mL) of  $\text{NaN}_3$  (5 g, 76.91 mmol, 5 equiv.) (10% w/v) was acidified with concentrated (HCl) until  $\text{pH} = 1$  and added to a solution of 1,1'-bis(hydroxymethyl)ferrocene **20** (0.5 g, 2.03 mmol, 1 equiv.) dissolved in ethyl acetate (150 mL). The resulting mixture was stirred vigorously for 45 min. Then, the organic layer was separated, washed with a saturated aqueous  $\text{NaHCO}_3$  solution (50 mL), and dried over  $\text{MgSO}_4$ . The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , pentane: ethyl acetate 1:1) to yield the product (0.45 g, 85% yield) as an orange oil. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[124]</sup>

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.36 (d,  $J = 3.5$  Hz, 2H), 4.28 – 4.07 (m, 10H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 89.0, 82.9, 69.0, 68.9, 68.7, 68.4, 60.6, 50.7.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 271.0408 found: 271.0410 ( $\text{M}^+$  detected)

Synthesis of 1-(azidomethyl)-1'-((acetylthio)methyl)ferrocene **22**



Chemical Formula:  
C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>FeN<sub>3</sub>OS

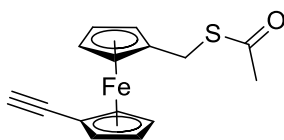
To a solution of 1-azidomethyl-1'-hydroxymethylferrocene **21** (0.45 g, 1.66 mmol, 1 equiv.) in acetone (25 mL) was added thioacetic acid (142  $\mu$ L, mmol, 1.99 mmol, 1.2 equiv.) and 10  $\mu$ L of trifluoroacetic acid used as the catalyst. The mixture was stirring overnight at room temperature. The mixture was partitioned between water (100 mL) and diethyl ether (100 mL) and the organic phase was separated. The organic phase was washed with brine several times. The organic phase was separated, dried over MgSO<sub>4</sub>, and the solvent evaporated under reduced pressure to give 0.46 g (84% yield) of an orange oil.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.29 – 4.07 (m, 10H), 3.89 (s, 2H), 2.33 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  195.3, 84.9, 82.6, 69.6, 69.4, 69.3, 68.9, 50.7, 30.3, 29.0.

HRMS (ESI MS) m/z: theor: 329.0280 found: 329.0280 ([M]<sup>+</sup> detected)

#### Synthesis of 1-ethynyl-1'-thioacetylmethylferrocene **23**



Chemical Formula: C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FeOS

To a solution of 1-ethynyl-1'-hydroxymethylferrocene **25** (1.23 g, 5.12 mmol, 1 equiv.) in acetone (30 mL) was added thioacetic acid (551  $\mu$ L, 7.68 mmol, 1.5 equiv.) and trifluoroacetic acid (10  $\mu$ L) used as the catalyst. The mixture was stirred at room temperature overnight. The mixture was partitioned between water (100 mL) and diethyl ether (100 mL). The organic phase was separated, and the organic phase was washed with brine. After drying over MgSO<sub>4</sub>, the solvent evaporated in vacuo to give the crude product. Purification by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, dichloromethane) gave 1.19 g (78% yield) of an orange oil.

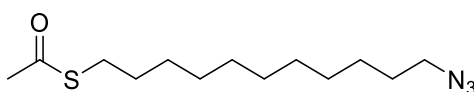
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.44 (t, *J* = 1.8 Hz, 2H), 4.20 (d, *J* = 1.5 Hz, 4H), 4.17 – 4.15 (m, 2H), 3.93 (s, 2H), 2.77 (s, 1H), 2.32 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 195.4, 109.1, 85.1, 82.1, 74.4, 72.6, 70.5, 70.3, 69.6, 30.5, 28.5.

FTIR (cm<sup>-1</sup>): 2110, 1689 (C=O of thioacetate group).

HRMS (ESI MS) m/z: theor: 299.0188 found: 299.0193 ([M+H]<sup>+</sup> detected)

#### Synthesis of 11-azidoundecan-1-thioacetate **24**



Chemical Formula: C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>OS

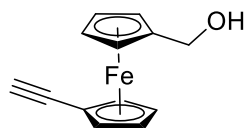
## Partie expérimentale

To a solution of 11-azidoundecyl methanesulfonate **29** (25 g, 85.8 mmol, 1 equiv.) in DMF (50 mL) was added powdered potassium thioacetate (19.6 g, 171.58 mmol, 2 equiv.) portionwise. The reaction mixture was stirred at room temperature for 60 min under argon. After addition of 30 mL H<sub>2</sub>O, the resulting mixture was extracted with diethyl ether (3×25 mL). The organic phases were combined, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under reduced pressure to furnish the crude product. It was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, pentane 9: ethyl acetate 1) to give the product (11.82 g, 50% yield) as an oil. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[139], [187]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.25 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.89 – 2.83 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 1.57 (tt, *J* = 14.6, 7.3 Hz, 4H), 1.41 – 1.23 (m, 14H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 195.9, 51.5, 30.6, 29.5, 29.4, 29.1, 29.0, 28.8, 28.7, 26.7.

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 294.1611 found: 294.1613 ([M+Na]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 1-ethynyl-1'-hydroxymethylferrocene **25**

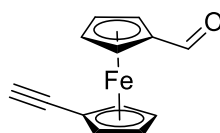
Chemical Formula:  
C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>FeO

To a solution of 1-formyl-1'-ethynylferrocene **26** (1.24 g, 5.21 mmol, 1 equiv.) in 20 mL MeOH was added NaBH<sub>4</sub> (0.254 g, 6.71 mmol, 1.3 equiv.) at 0 °C and the mixture was stirred at room temperature for 1-2 h. The reaction mixture was quenched with 2 N aqueous HCl. H<sub>2</sub>O and the solution was extracted twice with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic extracts were dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated under reduced pressure. The crude product was chromatographed on SiO<sub>2</sub> using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as the eluant. It gave the pure product as an orange oil (0.91 g, 73% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.49 – 4.39 (m, 4H), 4.29 (s, 2H), 4.21 (m, 4H), 2.81 (s, 1H), 2.06 (t, *J* = 6.2 Hz, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 109.1, 90.2, 82.4, 74.7, 72.2, 69.8, 69.2, 69.0, 60.3.

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 241.0310 found: 241.0308 ([M+H]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 1-ethynyl-1'-formylferrocene **26**

Chemical Formula: C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>FeO

A 1-L three-necked flask equipped with a reflux condenser was charged with a solution of 1-(1-chloro-3-oxoprop-1-en-1-yl)-1'-formylferrocene **34** (3.3 g, 10.91 mmol, 1 equiv.) in 66 mL freshly distilled dioxane and heated at reflux for about 5 min. At the same time, potassium hydroxide (3.67 g, 65.45 mmol, 6 equiv.) was dissolved in 122 mL of water (resulting molarity 0.5 N); the caustic solution was also heated to reflux, and added while boiling to the refluxing dioxane solution, whereupon an immediate colour change from red to brown occurred. The reaction mixture was boiled for further 10

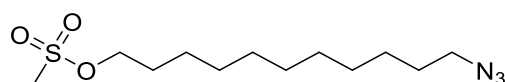
## Partie expérimentale

min, and subsequently poured into iced water. Afterwards, diluted hydrochloric acid was added for neutralisation. The product was extracted with diethyl ether several times. The organic phases were combined, dried over magnesium sulfate and the solvent removed under reduced pressure. The product was used without any further purification in the next step (1.86 g, 71% yield). Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[140]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 9.94 (s, 1H), 4.88 – 4.76 (m, 2H), 4.62 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 4.54 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H), 4.29 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H), 2.80 (s, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 193.4, 136.9, 110.5, 80.4, 75.3, 75.0, 72.9, 71.0, 70.0, 68.4, 66.0

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 238.0081 found: 238.0086 (M<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 11-azidoundecyl methanesulfonate **29**

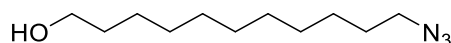
Chemical Formula: C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S

To a solution of 11-azidoundecan-1-ol **30** (4 g, 18.75 mmol, 1 equiv.) and triethylamine (16 mL, 112.50 mmol, 6 equiv.) in THF (180 mL) was added methanesulfonyl chloride (3.77 mL, 48.65 mmol, 2.6 equiv.) dropwise in an ice bath. The reaction was stirred at 0°C for 30 min and at room temperature for another 90 min. under argon. THF was evaporated and 15.0 mL of water was added. The resulting solution was extracted with diethyl ether (3×20 mL). The organic phases were combined, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuo to furnish the product (5.12 g, 93% yield) which was used without any further purification in the next step. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[139]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.22 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.25 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.99 (s, 3H), 1.82 – 1.69 (m, 2H), 1.64 – 1.53 (m, 2H), 1.44 – 1.18 (m, 14H)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 70.2, 51.5, 37.4, 29.4, 29.3, 29.1, 29.0, 28.8, 26.7, 25.4

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 292.1689 found: 292.1688 ([M+H]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 11-azidoundecan-1-ol **30**

Chemical Formula: C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O

Sodium azide (2.91 g, 44.81 mmol, 2 equiv.) was added to a solution of 11-bromoundecan-1-ol **31** (5 g, 22.41 mmol, 1 equiv.) in 20 mL DMF. The reaction mixture was stirred at 80 °C for 16 h under argon. After cooling to room temperature, 10.0 mL of H<sub>2</sub>O was added. The resulting mixture was extracted with diethyl ether several times. The organic phases were combined, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under reduced pressure to provide the product (4.17 g, quantitative yield) as a yellow oil. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[139]</sup>

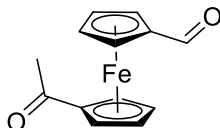
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.56 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.18 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.58 – 1.48 (m, 4H), 1.28 – 1.21 (m, 15H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 167.6, 136.8, 125.4, 64.8, 51.6, , 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 28.9, 28.6, 18.5.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 236.1713 found: 236.1715 ( $[M+Na]^+$  detected)

FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 2110.

### Synthesis of 1-formyl-1'-acetylferrocene **33**



Chemical Formula:  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{FeO}_2$

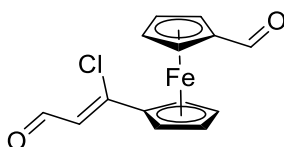
A solution of acetyl chloride (10 mL, 140.16 mmol, 3 equiv.) and  $\text{AlCl}_3$  (18.69 g, 140.16 mmol, 3 equiv.) in 180 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added in a round bottom flask of 1 L containing a solution of ferrocenecarboxaldehyde **32** (10 g, 46.72 mmol, 1 equiv.) dissolved in 400 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . After 4 h of reaction of 0 °C, the mixture was hydrolysed with water. The aqueous layer was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  several times. The organic phases were combined, dried over  $\text{MgSO}_4$  and the solvent removed under reduced pressure. After evaporation of the solvent, a column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , using a gradient of solvent from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (to recover the starting material) to  $\text{Et}_2\text{O}$  (to eluate the targeted compound) enabled to isolate the product as a red powder (6.6 g, 55% yield). Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[188]</sup>

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.94 (s, 1H), 4.82 (d,  $J = 19.3$  Hz, 4H), 4.58 (d,  $J = 15.0$  Hz, 4H), 2.36 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 200.9, 192.6, 80.2, 79.8, 74.1, 73.0, 70.6, 70.5, 27.3

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 256.0187 found: 256.0184 ( $\text{M}^+$  detected)

### Synthesis of 1-(1-chloro-3-oxoprop-1-en-1-yl)-1'-formylferrocene **34**



Chemical Formula:  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClFeO}_2$

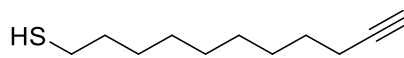
Phosphorous oxychloride ( $\text{POCl}_3$ ) (2 mL, 42.17 mmol, 2.7 equiv.) was added dropwise to 2.5 mL of DMF cooled at 0 °C and the solution was stirred for 10 minutes. Then, this solution was added dropwise within 15 min. to a solution of 1-acetyl-1'-formyl-ferrocene **33** (4 g, 15.62 mmol, 1 equiv.) in DMF (2.5 mL) precooled to 0 °C. The reaction mixture is stirred for another 15 min at 0 °C, and finally at room temperature for 3 h. During this time, the reaction colour continuously changed from orange to brownish and finally to deep blue. The reaction was quenched with approximately 11 g of sodium acetate trihydrate. The aqueous phase was neutralized with sodium hydrogen carbonate. Afterwards, the deeply red product could be easily extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . After an ultimate washing with water, the organic phase was dried over magnesium sulfate and the solvent removed under reduced pressure to afford a dark red oil (3.6 g, 76% yield). Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[140]</sup>

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 10.09 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 9.92 (s, 1H), 6.38 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 4.86 – 4.78 (m, 4H), 4.65 – 4.60 (m, 4H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 190.7, 168.6, 121.1, 87.5, 75.4, 72.9, 71.6, 69.6, 69.2, 20.9

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 301.9797 found: 301.9792 ( $M^+$  detected)

### Synthesis of undecynylthiol **35**



Chemical Formula:  $C_{11}H_{20}S$

#### Method with $LiAlH_4$

(11-Undec-1-ynyl)thioacetate **2** (0.100 g, 0.44 mmol, 1 equiv.) was dissolved in 10 mL degassed THF. While stirring, 10 eq. lithium aluminium hydride (0.167 g, 4.4 mmol, 10 equiv.) were added. The mixture was heated at 50 °C for 1 h and subsequently cooled down to 0 °C. Degassed hydrochloric acid was added dropwise (0.1 M, 5 mL) followed by 20 mL degassed hexane. The supernatant hexane layer was separated and dried over  $MgSO_4$ . Solvent evaporation afforded an oil which was used without any further purification (0.08 g, 89% yield).

#### Method with $N_2H_4 \cdot H_2O$

200 mg of (11-Undec-1-ynyl)thioacetate **2** were dissolved in 20 mL of methanol. The solution was degassed thoroughly and refilled with  $N_2$ . Hydrate hydrazine (1.03 mL, 1.77 mmol, 2 equiv.) was added and the solution was stirred at room temperature for 30 min. The reaction was then stopped by adding 20 mL of ice-cold water. The product was extracted twice with diethyl ether (20 mL), and the organic phase was washed twice with water (20 mL) and dried over  $MgSO_4$ . Rotary evaporation yielded a yellow oil. The isolated oil mostly consisted of disulfide compounds.

#### Method with NaOH

After dissolution of (11-undec-1-ynyl)thioacetate **2** (0.2 g, 0.883 mmol) in ethanol using a 250 mL, three neck, round bottom flask under inert atmosphere, an aqueous NaOH solution (0.700 g, 17.5 mmol in 2.5 mL  $H_2O$ ) was added. After refluxing the reaction mixture for 2 hours, the solution was cooled to room temperature and neutralized with a degassed 2 M aqueous HCl solution (6 mL). Then, the solution was transferred into a separatory funnel under inert atmosphere and 20 mL of degassed diethyl ether and 10 mL of degassed water were successively added to the separatory funnel before separation of the organic layer. Then, the organic layer was washed with 10 mL of degassed water and dried over  $MgSO_4$ . Evaporation of the solvent afforded the crude product (0.13 g, 80% yield) consisting in mixture of thiols and disulfides.

#### Method with HCl

(11-Undec-1-ynyl)thioacetate **2** (0.2 g, 0.883 mmol) was dissolved in 20 mL of methanol. The solution was degassed thoroughly and refilled with Argon. 1 mL of concentrated HCl was added dropwise, and the entire mixture was refluxed under an argon atmosphere for 5 h. The reaction was then stopped by addition of ice-cold water (20 mL). The product was extracted twice with diethyl ether (20 mL), and the organic phase was washed twice with water (20 mL) and dried over  $MgSO_4$ . Rotary evaporation yielded a yellow oil (0.12 g, 74% yield) containing the pure thiol.

#### Method with NaSMe

To a stirred solution of (11-undec-1-ynyl)thioacetate **2** (0.23 g, 1.03 mmol) in methanol (8 mL) under nitrogen at 23 °C was added sodium thiomethoxide (0.071 g, 1.02 mmol, 1 equiv., 1M solution in methanol). The reaction mixture was stirred at room temperature for 30 minutes. The solution was then neutralized with an aqueous HCl (20 mL/0.1M). The aqueous solution was extracted with  $CH_2Cl_2$  several times. The combined organic layers were washed with brine, dried over  $MgSO_4$ , filtered and



## Partie expérimentale

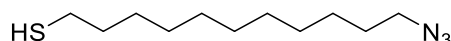
concentrated under reduced pressure. 0.18 g (96% yield) of compound were obtained and the product was isolated as a light-yellow oil, containing only pure thiol.

Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[137],[138]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.52 (dd, *J* = 14.6, 7.5 Hz, 2H), 2.18 (td, *J* = 7.0, 2.6 Hz, 2H), 1.93 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 1.62 (dd, *J* = 14.5, 7.0 Hz, 2H), 1.55 – 1.47 (m, 2H), 1.41 – 1.25 (m, 11H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 84.9, 68.2, 34.2, 29.5, 29.16, 29.15, 28.9, 28.6, 28.5, 24.8, 18.5.

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 185.1358 found: 185.1354 ([M+H]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 11-azidoundecane-1-thiol **36**

Chemical Formula: C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>S

## Method with NaOH

To a solution of 1-azidoundecan-1-thioacetate **24** (0.1 g, 368 μmol) in methanol (3.00 mL) was added 6.0 M sodium hydroxide (0.72 g, 18 mmol) dropwise over a period of 5 min. The reaction was stirred at room temperature for 60 min. under argon. The methanol was evaporated under vacuum and 10 mL of H<sub>2</sub>O was added. The resulting mixture was extracted with diethyl ether (3×10 mL) under argon. The organic phases were combined, dried with MgSO<sub>4</sub> under argon, filtered and concentrated under vacuum to furnish the crude product (0.74 g, 88% yield) as a colourless oil.

## Method with HCl

11-Azidoundecan-1-thioacetate **24** (0.3 g, 1.11 mmol) was dissolved in 20 mL methanol. The solution was degassed thoroughly and backfilled with argon. 1 mL conc. aq. HCl (37%) was added, and the entire mixture was refluxed for 5 h. The reaction mixture was quenched with water and extracted twice with diethyl ether. The organic phase was washed twice with water and dried over MgSO<sub>4</sub>. Rotary evaporation yielded a yellow oil (0.25 g, 100% yield).

## Method with NaSMe

To a solution of 11-azidoundecan-1-thioacetate **24** (0.5 g, 1.84 mmol, 1 equiv.) in degassed methanol (5 mL) was added NaSMe (0.129 g, 1.84 mmol, 1 equiv., 1M in methanol). The reaction was stirred at room temperature for 30 min. under argon. Methanol was evaporated and 10 mL H<sub>2</sub>O was added. The resulting mixture was extracted with diethyl ether (3×10 mL) under argon. The organic phases were combined and dried with MgSO<sub>4</sub> under argon. The solution was filtered and concentrated under reduced pressure to furnish the crude product which was isolated as a colourless oil (0.45 g, 100% yield).

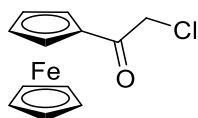
Analytical data are consistent with those reported in the literature.<sup>[189]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.18 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.45 (dd, *J* = 14.7, 7.4 Hz, 2H), 1.61 – 1.47 (m, 4H), 1.35 – 1.19 (m, 15H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 51.4, 33.9, 29.3, 29.0, 28.9, 28.7, 28.3, 26.6, 24.5.

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 230.1685 found: 230.1688 ([M+H]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 2-chloro-1-oxoacetylferrocene **45**



Chemical Formula:  
C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ClFeO

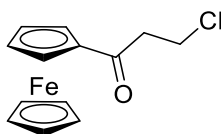
Ferrocene **8** (45 g, 241.89 mmol, 1 equiv.) and chloroacetyl chloride (12.7 mL, 159.65 mmol, 0.7 equiv.) were dissolved in 300 mL of dry and nitrogen-purged dichloromethane, and the solution was cooled to  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Anhydrous aluminium trichloride (21.61 g, 162.07 mmol, 0.7 equiv.) was then added slowly, over a period of 4 h while maintaining the temperature at  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Then, the mixture was allowed to warm to room temperature and the solution was stirred at room temperature overnight. The reaction was quenched with ice and the solution was extracted with dichloromethane several times. The organic extracts were combined, dried over magnesium sulfate and the solvent removed under reduced pressure, yielding a brown solid which was washed several times with pentane. The product was isolated as a solid (6.38 g, 10% yield). Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[190]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.88 – 4.79 (m, 2H), 4.64 – 4.55 (m, 2H), 4.41 (s, 2H), 4.24 (s, 5H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 194.8, 76.0, 72.9, 70.1, 69.7, 45.8

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 163.9999 found: 164.0004 ([M+Na]<sup>+</sup> detected)

#### Synthesis of 3-chloro-1-oxopropylferrocene **46**



Chemical Formula: C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ClFeO

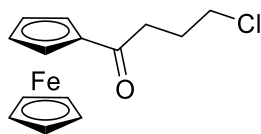
Briefly, a solution of 3-chloropropanoyl chloride (5.13 mL, 53.75 mmol, 1 equiv.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) was added dropwise to a suspension of AlCl<sub>3</sub> (7.88 g, 59.13 mmol, 1.1 equiv.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) at room temperature. After 1-2 h stirring, the solution was cooled to  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  and ferrocene **8** (10 g, 53.75 mmol, 1 equiv.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (120 mL) was added dropwise. The resulting solution was allowed to warm to room temperature and stirring was maintained overnight. The crude product was purified by recrystallization using a mixture (Et<sub>2</sub>O: pentane 1:7). Upon cooling, an orange solid formed. It was filtered off, washed with pentane, yielding the title compound (12.42 g, 83% yield). Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[191]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.82 – 4.77 (m, 2H), 4.58 – 4.51 (m, 2H), 4.24 (s, 5H), 3.91 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 3.17 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 200.3, 78.4, 72.5, 69.9, 69.2, 42.1, 38.8

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 178.0156 found: 178.0157 ([M+Na]<sup>+</sup> detected)

#### Synthesis of 1-(4-chloro-1-oxobutyl)ferrocene **47**



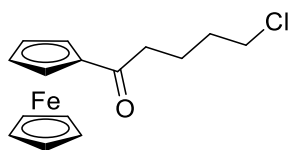
Chemical Formula:  $C_{14}H_{15}ClFeO$

A solution of chlorobutyl chloride (6.01 mL, 53.75 mmol, 1 equiv.) in 25 mL dry  $CH_2Cl_2$  was added dropwise at room temperature to a suspension of anhydrous aluminium chloride (7.89 g, 59.12 mmol, 1.1 equiv.) in 25 mL dry  $CH_2Cl_2$  and stirred at room temperature for 1 h under argon. The homogeneous yellow-brown solution was added dropwise to a solution of ferrocene **8** (10 g, 53.75 mmol, 1 equiv.) in 125 mL dry  $CH_2Cl_2$  at 0 °C. The formed dark red solution was then allowed to slowly get warm to reach room temperature. The solution was put in ice to quench the reaction. The organic phase was extracted with water and after washing, dried over magnesium sulfate and the solvent removed under reduced pressure. The residue was purified by chromatography column ( $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ ) providing the title compound (13.2, 84% yield) as a red solid.

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  4.86 – 4.77 (m, 2H), 4.57 – 4.48 (m, 2H), 4.22 (s, 5H), 3.70 (t,  $J = 6.1$  Hz, 2H), 2.94 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 2.25 – 2.14 (m, 2H).

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 203.0, 78.7, 72.2, 69.7, 69.1, 44.7, 35.7, 26.6.

#### Synthesis of 1-(5-chloro-1-oxopentyl)ferrocene **48**



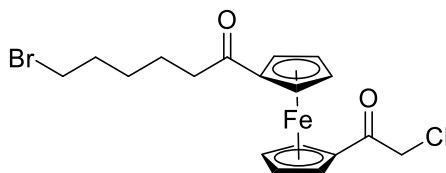
Chemical Formula:  $C_{15}H_{17}ClFeO$

A solution of 5-chlorovalerolyl chloride (4.85 mL, 37.6 mmol, 1 equiv.) was added dropwise at room temperature to a suspension of anhydrous aluminium chloride (5.5 g, 41.43 mmol, 1.1 equiv.) in 150 mL of  $CH_2Cl_2$  and stirred at room temperature for 1 h under argon. The homogeneous yellow-brown solution was added dropwise to a solution of ferrocene **8** (7 g, 37.6 mmol, 1 equiv.) in 125 mL dry  $CH_2Cl_2$  at 0 °C. The formed dark red solution was then allowed to slowly get warm to reach room temperature and stirred for 24 h. The mixture was hydrolysed with water while keeping its temperature at 0 °C. The mixture was allowed to separate by settling to let the organic phase be withdrawn and the aqueous phase was extracted 3 times with  $CH_2Cl_2$ . The organic phase was washed with water, then brine. The organic phase was dried with  $MgSO_4$ , then filtered and the solvent evaporated. The product can be purified by recrystallisation with a mixture ( $CH_2Cl_2$ : pentane). The product (7.4 g, 65% yield) was obtained as a red solid.

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 4.85 – 4.70 (m, 2H), 4.58 – 4.45 (m, 2H), 4.19 (d,  $J = 4.0$  Hz, 5H), 3.67 – 3.52 (m, 2H), 2.82 – 2.59 (m, 2H), 1.87 (dt,  $J = 9.2, 3.3$  Hz, 4H).

$^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 202.8, 78.9, 72.3, 69.8, 69.3, 44.8, 38.9, 21.8, 21.4.

#### Synthesis of 1-(6-bromo-1-oxohexyl)-1'-(2-chloro-1-oxoacetyl)ferrocene **49**



Chemical Formula:  $C_{18}H_{20}BrClFeO_2$

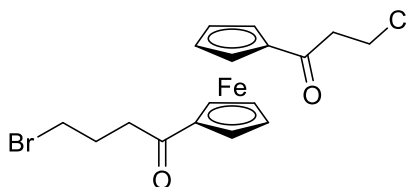
2-Chloroacetylferrocene **45** (2 g, 7.62 mmol, 1 equiv.) and anhydrous  $AlCl_3$  (2.03 g, 15.24 mmol, 2 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane (50 mL) in a Schlenk flask, and a solution of 6-bromohexanoyl chloride (1.4 mL, 9.14 mmol, 1.2 equiv.) in anhydrous dichloromethane (10 mL) was added dropwise at room temperature and under inert atmosphere. The mixture was then heated at reflux overnight, and progress of the reaction was monitored by TLC. After completion of the reaction, the mixture was hydrolysed with water. The resulting solution was extracted with DCM and water. The organic phase was dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent removed under reduced pressure. A chromatography column ( $SiO_2$ , pentane: ethyl acetate 9: 1) enabled to obtain the product (1.10 g, 32% yield) as a red oil.

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 4.82 (dt,  $J = 3.4, 1.9$  Hz, 4H), 4.60 – 4.57 (m, 2H), 4.55 – 4.50 (m, 2H), 4.34 (s, 2H), 3.44 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2H), 2.65 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 1.92 (dq,  $J = 13.9, 7.0$  Hz, 2H), 1.76 – 1.68 (m, 2H), 1.56 – 1.49 (m, 2H).

$^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 203.3, 194.8, 80.6, 74.0, 73.6, 70.9, 70.9, 46.2, 39.8, 33.7, 32.6, 27.9, 23.1.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 440.9737 found: 440.9737 ( $[M+H]^+$  detected)

#### Synthesis of 1-(4-bromobutanoyl)-1'-(3-chloropropanoyl)ferrocene **50**



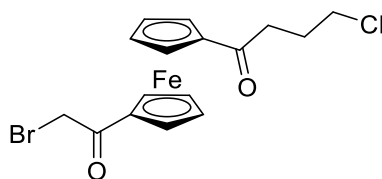
Chemical Formula:  $C_{17}H_{18}BrClFeO_2$

1-(3-Chloropropanoyl)ferrocene **46** (2 g, 7.23 mmol, 1 equiv.) and anhydrous  $AlCl_3$  (1.93 g, 14.5 mmol, 2 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane (150mL) in a Schlenk flask and a solution of bromobutyryl chloride (1.01 mL, 8.68 mmol, 1.2 equiv.) was added dropwise at room temperature and under a nitrogen atmosphere. The solution was stirred at reflux overnight and monitoring of the reaction was done by TLC control. After completion of the reaction, water was added and the organic phase was extracted with  $CH_2Cl_2$  several times. The organic phases were combined and washed with brine. The organic phase was dried over magnesium sulfate, filtrated and the solvent evaporated. Column chromatography ( $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$  eluant) allowed the purification of the product (1.06 g, 34% yield).

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 4.90 – 4.76 (m, 4H), 4.56 (dd,  $J = 3.6, 1.7$  Hz, 4H), 3.90 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 3.57 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 3.12 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 2.87 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 2.25 (p,  $J = 6.6$  Hz, 2H).

$^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 202.3, 199.7, 80.3, 79.8, 74.0, 73.8, 70.69, 70.65, 42.4, 38.6, 37.7, 33.9, 26.7.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 426.9580 found: 426.9582 ( $[M+H]^+$  detected)

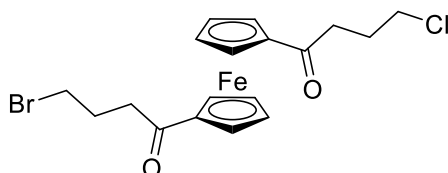
Synthesis of 1-(2-bromo-1-oxoacetyl)-1'-(4-chloro-1-oxobutyl)ferrocene **51**Chemical Formula: C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>BrClFeO<sub>2</sub>

(4-Chlorobutanoyl)ferrocene **47** (5 g, 17.21 mmol, 1 equiv.) and anhydrous AlCl<sub>3</sub> (4.6 g, 34.42 mmol, 2 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane (100 mL) in a Schlenk flask and a solution of 2-bromoacetyl chloride (1.72 mL, 20.65 mmol, 1.2 equiv.) was added dropwise to the reaction mixture at room temperature and under nitrogen atmosphere. After refluxing overnight, the reaction mixture was quenched by addition of deionized water at 0 °C, the reaction mixture was stirred for an additional 10 min. The dark red colored organic layer was separated from the dark blue coloured aqueous layer. The aqueous layer was extracted three times with dichloromethane and the combined organic layers were washed with saturated sodium chloride, dried over sodium sulfate, filtered, and concentrated using rotary evaporation. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, pentane: ethyl acetate 9: 1), providing the title compound (2.4 g, 33% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.85 (dd, *J* = 4.0, 2.0 Hz, 4H), 4.64 – 4.58 (m, 2H), 4.58 – 4.53 (m, 2H), 4.13 (s, 2H), 3.70 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H), 2.86 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.24 – 2.13 (m, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 202.2, 194.8, 80.4, 74.2, 73.8, 71.4, 70.9, 44.7, 36.5, 31.6, 26.4.

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 412.9424 found: 412.9418 ([M+H]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 1-(4-bromobutanoyl)-1'-(4-chlorobutanoyl)ferrocene **52**Chemical Formula: C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>BrClFeO<sub>2</sub>

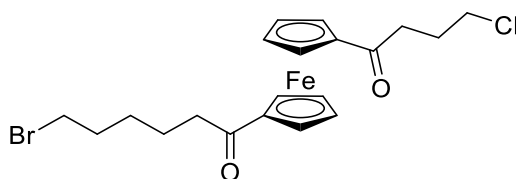
(4-Chlorobutanoyl)ferrocene **47** (5.6 g, 19.27 mmol, 1 equiv.) and anhydrous AlCl<sub>3</sub> (5.14 g, 38.55 mmol, 2 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane in a round bottom flask. 4-Bromobutyryl chloride (2.4 mL, 23.16 mmol, 1.2 equiv.) was added to the reaction mixture at room temperature under a nitrogen atmosphere. After refluxing overnight, the reaction mixture was quenched by addition of deionized water at 0 °C. The dark red colored organic layer was separated from the dark blue colored aqueous layer. The aqueous layer was extracted three times with dichloromethane and the combined organic layers were washed with saturated sodium chloride, dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated using rotary evaporation. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, starting from pentane: ethyl acetate 9: 1 to pure acetate) to give the product (5.4 g, 63% yield) as a red oil.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.82 (dd, *J* = 2.7, 1.1 Hz, 4H), 4.52 (dd, *J* = 3.5, 1.8 Hz, 4H), 3.69 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H), 3.57 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.87 (td, *J* = 6.9, 0.7 Hz, 4H), 2.32 – 2.17 (m, 4H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 202.2, 202.1, 80.1, 80.1, 73.7, 70.7, 44.89, 37.6, 36.39, 33.9, 26.7, 26.5.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 462.9556 found: 462.9556 ( $[M+Na]^+$  detected)

### Synthesis of 1-(6-bromopentanoyl)-1'-(4-chlorobutanoyl)ferrocene **53**



Chemical Formula:  $C_{20}H_{24}BrClFeO_2$

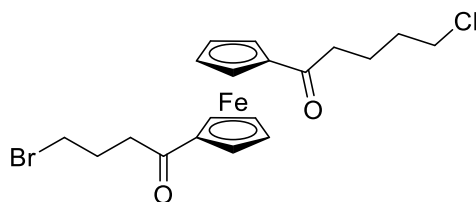
1-(4-Chlorobutanoyl)ferrocene **47** (5 g, 17.21 mmol, 1 equiv.) and anhydrous  $AlCl_3$  (4.6 g, 34.42 mmol, 2 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane (ca 250 mL) and a solution of 6-bromohexanoyl chloride (3.42 mL, 22.37 mmol, 1.2 equiv.) was added dropwise at room temperature and under nitrogen atmosphere. After refluxing overnight, the mixture was poured into water and the organic phase was extracted with DCM. After drying over magnesium sulfate and evaporation of the solvent, a column chromatography ( $SiO_2$ , using a gradient of solvent from pentane:ethyl acetate 9:1 to 100% acetate) gave the title compound (5.45 g, 67% yield) as a red oil.

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 4.81 – 4.67 (m, 4H), 4.44 (m, 4H), 3.63 (t,  $J = 6.2$  Hz, 2H), 3.38 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2H), 2.81 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 2.60 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 2.17 – 2.03 (m, 2H), 1.86 (dd,  $J = 14.6, 7.0$  Hz, 2H), 1.66 (dt,  $J = 15.2, 7.4$  Hz, 2H), 1.48 (dd,  $J = 15.2, 8.0$  Hz, 2H).

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 203.1, 202.2, 80.4, 80.1, 73.5, 73.4, 70.6, 70.5, 44.7, 39.6, 36.3, 33.7, 32.6, 28.0, 26.5, 23.2.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 469.0050 found: 469.0045 ( $[M+H]^+$  detected)

### Synthesis of 1-(5-chloro-1-oxopentyl)-1'-(4-bromo-1-oxobutyl)ferrocene **54**



Chemical Formula:  $C_{19}H_{22}BrClFeO_2$

1-(5-Chloro-1-oxopentyl)ferrocene **48** (2 g, 6.57 mmol, 1 equiv.) and anhydrous  $AlCl_3$  (1.75 g, 13.13 mmol, 2 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane (100 mL) in a Schlenk flask followed by the dropwise addition of a solution of 4-bromobutyryl chloride (0.9 mL, 7.8 mmol, 1.2 equiv.) in anhydrous dichloromethane (10 mL) at room temperature under a nitrogen atmosphere. After refluxing the solution overnight, the mixture was carefully hydrolysed with water and extracted with DCM. The organic phase was washed with water and then brine. The organic phase was dried over  $MgSO_4$  and the solvent evaporated. Column chromatography ( $SiO_2$ , pentane: ethyl acetate 9: 1) was used to purify the title product. The product (1 g, 34% yield) was obtained as a strong red solid.

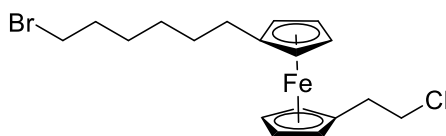
$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 4.79 (m, 4H), 4.55 – 4.47 (m, 4H), 3.59 (dt,  $J = 11.4, 6.3$  Hz, 4H), 2.87 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 2.69 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 2.26 (p,  $J = 6.7$  Hz, 2H), 1.92 – 1.82 (m, 4H).

$^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 203.9, 202.5, 80.3, 80.0, 73.7, 73.5, 70.9, 70.7, 37.6, 36.1, 33.9, 32.7, 26.6, 23.9.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 454.9894 found: 454.9888 ( $[M+H]^+$  detected)

---

Synthesis of 1-(6-bromohexyl)-1'-(2-chloroethyl)ferrocene **55**



Chemical Formula:  $C_{18}H_{24}BrClFe$

A solution of borane-*tert*-butylamine complex (1.31 g, 15.02 mmol, 6 equiv.) in anhydrous dichloromethane ( $\approx$  50 mL) was cooled to 0 °C and added to a suspension of  $AlCl_3$  (1 g, 7.51 mmol, 3 equiv.) in anhydrous dichloromethane ( $\approx$  50 mL). The resulting mixture was allowed to stir at 0 °C for 1 hour after which a clear solution formed. A solution of 1-(6-bromo-1-oxohexyl)-1'-(2-chloro-1-oxoacetyl)ferrocene **49** (1.1 g, 2.5 mmol, 1 equiv.) in anhydrous dichloromethane (20 mL) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at 0 °C for 5 min and then at room temperature overnight. The mixture was poured into an ice-water mixture. The aqueous layer was extracted three times with dichloromethane and the combined organic layers were washed with 1M HCl, water and saturated sodium chloride. The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered, and concentrated using rotary evaporation. A column chromatography column ( $SiO_2$ , pentane:ethyl acetate 9:1) was used to purify the product which was isolated as a yellow oil (0.68 g, 66% yield).

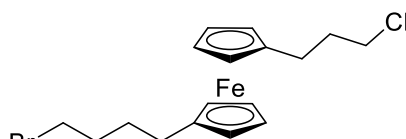
$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 4.05 (s, 4H), 4.02 (s, 4H), 3.57 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 3.41 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 2.78 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 2.37 – 2.24 (m, 2H), 1.92 – 1.79 (m, 2H), 1.59 – 1.34 (m, 6H).

$^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 89.4, 84.5, 69.0, 68.8, 68.4, 67.9, 44.7, 34.0, 33.3, 32.8, 31.1, 29.3, 28.6, 28.0.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 412.0073 found: 412.0075 ( $[M]^+$  detected)

---

Synthesis of 1-(4-bromobutyl)-1'-(3-chloropropyl)ferrocene **56**



Chemical Formula:  $C_{17}H_{22}BrClFe$

Borane-*tert*-butylamine complex (2.61 g, 30 mmol, 6 equiv.) in anhydrous dichloromethane ( $\approx$  120 mL) was cooled to 0°C and added to a suspension of  $AlCl_3$  (2 g, 15 mmol, 2 equiv.) in dichloromethane (30 mL). The resulting mixture was allowed to stir at 0 °C for 1 h after which a clear solution resulted. A solution of 1-(4-bromobutanoyl)-1'-(3-chloropropanoyl)ferrocene **50** (2.13 g, 5 mmol, 1 equiv.) in anhydrous dichloromethane (25 mL) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at 0 °C for 5 min and then at room temperature overnight. The mixture was hydrolysed with deionized water. The aqueous layer was extracted three times with dichloromethane and the combined organic layers were washed with 1 M HCl, water and saturated sodium chloride, dried over sodium sulfate, filtered, and concentrated using rotary evaporation. A column chromatography ( $SiO_2$ , pentane: ethyl acetate 9:1) was used to purify the product (2 g, 100% yield).

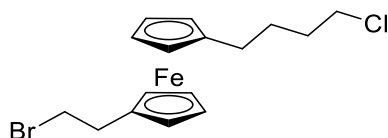


## Partie expérimentale

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.00 (m, 8H), 3.54 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 3.41 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2H), 2.55 – 2.45 (m, 2H), 2.39 – 2.31 (m, 2H), 1.99 – 1.80 (m, 4H), 1.63 (dd,  $J = 15.1, 7.2$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 88.6, 87.3, 68.8, 68.7, 68.1, 68.0, 44.7, 34.0, 32.5, 29.7, 28.6, 28.1, 26.5.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 397.9916 found: 397.9914 ( $[\text{M}]^+$  detected)

Synthesis of 1-(2-bromobutyl)-1'-(4-chloroethyl)ferrocene **57**

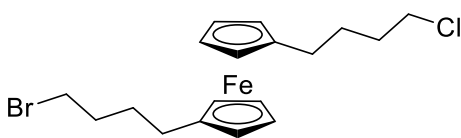
Chemical Formula:  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BrClFe}$

$\text{AlCl}_3$  (1.46 g, 10.94 mmol, 3 equiv.) was dissolved in 40 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A solution of borane-*tert*-butylamine complex (1.9 g, 21.87 mmol, 6 equiv.) in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added at 0 °C to the previous solution. The resulting mixture was allowed to stir at 0 °C for 0.5-1h (so that a clear solution was obtained). A solution of 1-(2-bromoacetyl)-1'-(4-chlorobutanoyl)ferrocene **51** (1.5 g, 3.65 mmol, 1 equiv.) in anhydrous dichloromethane (10 mL) was added by dropwise. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight and then hydrolysed with deionized water. The aqueous layer was extracted three times with dichloromethane and the combined organic layers were washed with 1 M HCl, water and saturated sodium chloride, dried over sodium sulfate, filtered, and concentrated using rotary evaporation. A column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , pentane: ethyl acetate 9:1 as eluent) allowed to obtain the title compound in pure form (1.27 g, 90% yield) as a yellow oil.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.04 (m, 8H), 3.54 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 3.42 (dd,  $J = 8.8, 6.6$  Hz, 2H), 2.88 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 2.40 – 2.28 (m, 2H), 1.81 (dt,  $J = 13.6, 5.1$  Hz, 2H), 1.64 (dt,  $J = 14.5, 7.0$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 88.9, 85.6, 69.0, 68.9, 68.6, 68.1, 44.9, 33.6, 32.5, 32.3, 28.7, 28.4.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 383.9760 found: 383.9760 ( $[\text{M}]^+$  detected)

Synthesis of 1-(4-bromobutyl)-1'-(4-chlorobutyl)ferrocene **58**

Chemical Formula:  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{BrClFe}$

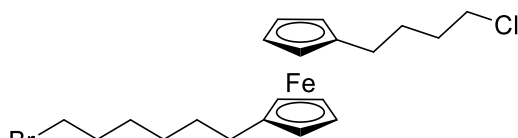
Aluminium chloride (4.9 g, 36.86 mmol, 3 equiv.) was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and borane-*tert*-butylamine complex (6.4 g, 73.71 mmol, 2 equiv.) was added at 0 °C to the reaction mixture. The resulting solution was allowed to stir at 0 °C for 0.5-1h (resulting in a clear solution). A solution of 1-(4-bromobutanoyl)-1'-(4-chlorobutanoyl)ferrocene **52** (5.4 g, 12.29 mmol, 1 equiv.) in anhydrous dichloromethane was added by dropwise at 0 °C. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight and then hydrolysed with deionized water. The aqueous layer was extracted three times with dichloromethane and the combined organic layers were combined, washed with 1 M HCl, water and saturated sodium chloride, dried over sodium sulfate, filtered, and concentrated using rotary evaporation. The crude was purified by column chromatography (pentane 9: ethyl acetate 1), giving the product (3.45 g, 68% yield) as a yellow oil.

## Partie expérimentale

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.02 – 3.80 (m, 8H), 3.47 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 3.34 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 2.35 – 2.23 (m, 4H), 1.91 – 1.67 (m, 4H), 1.66 – 1.52 (m, 4H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 88.64, 88.59, 68.8, 68.0, 45.1, 33.9, 32.7, 32.5, 29.8, 28.8, 28.7, 28.6.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 412.0073 found: 412.0069 ( $[\text{M}]^+$  detected)

Synthesis of 1-(6-bromopentyl)-1'-(4-chlorobutyl)ferrocene **59**

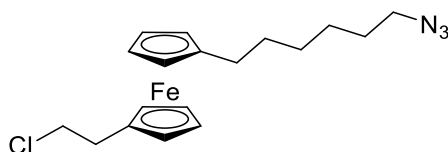
Chemical Formula:  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{BrClFe}$

Borane-*tert*-butylamine complex (3.2 g, 39.14 mmol, 6 equiv.) in anhydrous dichloromethane (60 mL) was added at  $0^\circ\text{C}$  to a suspension of  $\text{AlCl}_3$  (2.45 g, 19.57 mmol, 3 equiv.) in 50 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The resulting mixture was allowed to stir at  $0^\circ\text{C}$  for 1 h after which a clear solution formed. A solution of 1-(6-bromopentyl)-1'-(4-chlorobutyl)ferrocene **53** (3.05, 6.52 mmol, 1 equiv.) in anhydrous dichloromethane (30 mL) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight and then hydrolysed with deionized water. The aqueous layer was extracted three times with dichloromethane and the combined organic layers were washed with 1 M HCl, water and saturated sodium chloride, dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated using rotary evaporation. A column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , pentane: ethyl acetate 9:1) yielded the product (2.31 g, 80% yield) as a yellow oil.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.03 (m, 8H), 3.54 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 3.41 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 2.30 (td,  $J = 10.6, 5.4$  Hz, 4H), 1.89 – 1.75 (m, 4H), 1.73 – 1.57 (m, 2H), 1.57 – 1.33 (m, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 89.5, 88.8, 68.96, 68.92, 68.14, 68.05, 45.0, 34.0, 32.8, 32.4, 31.1, 29.3, 28.69, 28.66, 28.4, 28.1.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 440.0386 found: 440.0388 ( $[\text{M}]^+$  detected)

Synthesis of 1-(6-azidohexyl)-1'-(2-chloroethyl)ferrocene **60**

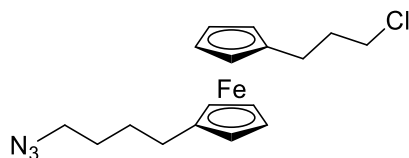
Chemical Formula:  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{ClFeN}_3$

1-(6-Bromohexyl)-1'-(2-chloroethyl)ferrocene **55** (0.68 g, 1.65 mmol, 1 equiv.) was dissolved in 10 mL of DMF and sodium azide (107.5 mg, 1.65 mmol, 1 equiv.) was added. Stirring was maintained for 3 days at room temperature. Ethyl acetate and water were added, partitioning the mixture. The organic phase was washed twice time with water, then with brine and after drying and evaporation. The compound was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , pentane : ethyl acetate 9:1) giving the product (0.52 g, 84% yield) as a yellow oil.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.09 (m, 8H), 3.58 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 3.26 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 2.74 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2H), 2.32 – 2.24 (m, 2H), 1.60 (dd,  $J = 13.6, 6.8$  Hz, 2H), 1.49 (s, 2H), 1.37 (s, 4H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 89.7, 84.8, 69.2, 69.0, 68.6, 68.1, 51.5, 44.7, 33.3, 31.1, 29.3, 29.0, 28.8, 26.6.

#### Synthesis of 1-(4-azidobutyl)-1'-(3-chloropropyl)ferrocene **61**



Chemical Formula:  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{ClFeN}_3$

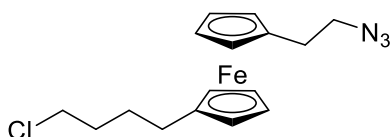
1-(4-Bromobutyl)-1'-(3-chloropropyl)ferrocene **56** (1.42 g, 3.57 mmol, 1 equiv.) was dissolved in DMF (10 mL) and sodium azide (0.231 g, 3.57 mmol, 1 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for 3 days at room temperature. Ethyl acetate and water were added, partitioning the mixture, then the organic phase was washed twice time with water, then with brine and after drying and evaporation. The compound was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , eluant pentane: ethyl acetate 9:1) giving the product (1.14 g, 88% yield) as a yellow oil.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.00 (m, 8H), 3.54 (t,  $J = 6.5$  Hz, 1H), 3.29 – 3.25 (m, 2H), 2.40 (ddd,  $J = 18.6, 14.2, 7.2$  Hz, 4H), 1.95 (dd,  $J = 8.2, 6.5$  Hz, 1H), 1.77 (dt,  $J = 14.0, 6.8$  Hz, 2H), 1.66 – 1.57 (m, 4H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 88.7, 87.6, 68.88, 68.85, 68.2, 68.1, 51.1, 34.1, 31.1, 30.6, 29.1, 28.8, 26.6.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 359.0847 found: 359.0844 ( $[\text{M}]^+$  detected)

#### Synthesis of 1-(2-azidoethyl)-1'-(4-chlorobutyl)ferrocene **62**



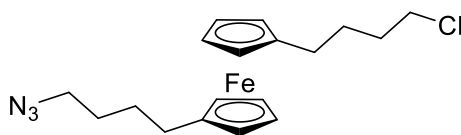
Chemical Formula:  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ClFeN}_3$

1-(2-Bromobutyl)-1'-(4-chloroethyl)ferrocene **57** (1.48 g, 3.86 mmol, 1 equiv.) was dissolved in DMF (10 mL) and sodium azide was added (0.24 g, 3.86 mmol, 1 equiv.) and stirring was maintained for 3 days at room temperature. Ethyl acetate and water was added, partitioning the mixture, then the organic phase was washed twice time with water, then with brine and after drying and evaporation. The compound was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , pentane: ethyl acetate 9:1 as eluent) giving the product (1.1 g, 82% yield) as a yellow oil.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.06 (d,  $J = 9.5$  Hz, 8H), 3.36 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.27 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 2.60 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.33 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 1.70 – 1.53 (m, 4H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 85.2, 69.6, 69.4, 69.1, 68.6, 52.3, 51.3, 44.9, 32.3, 29.2, 29.0, 28.6, 28.3, 28.3.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 345.0690 found: 345.0687 ( $[\text{M}]^+$  detected)

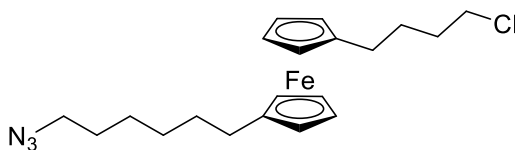
Synthesis of 1-(4-azidobutyl)-1'-(4-chlorobutyl)ferrocene **63**Chemical Formula:  $C_{18}H_{24}ClFeN_3$ 

1-(4-Bromobutyl)-1'-(4-chlorobutyl)ferrocene **58** (3.45 g, 8.38 mmol, 1 equiv.) was dissolved in DMF (the smallest quantities possible) (around 10 mL) and sodium azide was added (0.5 g, 8.38 mmol, 1 equiv.) and the solution was stirred for 3 days at room temperature. Ethyl acetate (20 mL) and water (20 mL) was added, partitioning the mixture, then the organic phase was washed twice time with water, then with brine and after drying and evaporation. The compound was purified by column chromatography ( $SiO_2$ , pentane: ethyl acetate 9: 1 as eluent) giving the product (2.76 g, 88% yield) as a yellow oil.

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 3.99 (m, 8H), 3.48 (dt,  $J = 50.5, 6.7$  Hz, 2H), 3.27 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 2.34 (dd,  $J = 11.1, 4.6$  Hz, 4H), 1.84 (dtd,  $J = 21.3, 14.3, 6.7$  Hz, 2H), 1.68 – 1.56 (m, 6H).

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 88.6, 69.0, 68.2, 51.5, 45.1, 32.5, 29.1, 28.8, 28.5.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 462.9556 found: 462.9556 ( $[M+Na]^+$  detected)

Synthesis of 1-(6-azidopentyl)-1'-(4-chlorobutyl)ferrocene **64**Chemical Formula:  $C_{20}H_{28}ClFeN_3$ 

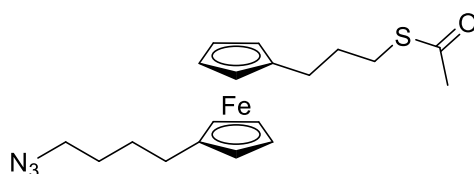
1-(6-Bromopentyl)-1'-(4-chlorobutyl)ferrocene **59** (2.31 g, 5.25 mmol, 1 equiv.) was dissolved in DMF (10 mL) and sodium azide was added (0.34 g, 5.25 mmol, 1 equiv.) and stirring 3-4 days at room temperature. Ethyl acetate and water was added, partitioning the mixture, then the organic phase was washed twice time with water, then with brine and after drying and evaporation. The compound was purified by column chromatography ( $SiO_2$ , eluant pentane:ethyl acetate 9:1) giving the product (2.04 g, 96% yield) as yellow oil.

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 4.04 (d,  $J = 9.8$  Hz, 8H), 3.55 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 3.42 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 2.88 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 2.40 – 2.30 (m, 2H), 1.81 (dd,  $J = 14.3, 6.9$  Hz, 2H), 1.69 – 1.59 (m, 2H).

$^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 89.4, 88.7, 68.93, 68.88, 68.1, 68.0, 51.6, 45.1, 32.5, 31.3, 29.5, 29.2, 28.9, 28.8, 28.5, 26.7.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 401.1316 found: 401.1314 ( $[M]^+$  detected)

Synthesis of 1-azidobutyl-1'-(4-(acetylthio)butyl)ferrocene **65**



Chemical Formula:  $C_{19}H_{25}FeN_3OS$

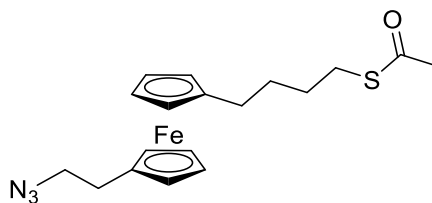
1-(4-Azidobutyl)-1'-(3-(4-acetylthio)butyl)ferrocene **61** (0.330 g, 0.91 mmol, 1 equiv.) was dissolved in DMF (10 mL) and potassium thioacetate was added (0.126 g, 1.10 mmol, 1.2 equiv.). Stirring was maintained overnight at 80 °C. Ethyl acetate and water were added, partitioning the mixture. The organic phase was washed twice with water, then with brine, dried over magnesium sulfate and the solvent removed under reduced pressure. The product was purified by a column chromatography ( $SiO_2$ , pentane: ethyl acetate 95: 5) giving the product (7 mg, 2% yield) as a yellow orange oil.

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 3.99 (d,  $J = 3.6$  Hz, 8H), 3.27 (td,  $J = 6.6, 4.0$  Hz, 2H), 2.88 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 2.47 – 2.29 (m, 7H), 1.77 (dt,  $J = 14.8, 7.5$  Hz, 2H), 1.58 (dq,  $J = 6.8, 2.5$  Hz, 4H).

$^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 196.0, 88.7, 88.0, 68.9, 68.12, 68.1, 51.5, 31.1, 30.8, 29.1, 29.0, 28.8, 28.6, 28.5.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 417.1406 found: 417.1406 ( $[M+NH_4]^+$  detected)

#### Synthesis of 1-(4-(acetylthio)butyl)-1'-(2-azidoethyl)ferrocene **66**



Chemical Formula:  $C_{18}H_{23}FeN_3OS$

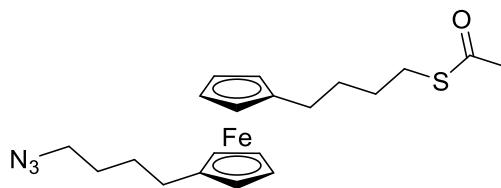
1-(4-(acetylthio)butyl)-1'-(2-azidoethyl)ferrocene **62** (1.1 g, 3.18 mmol, 1 equiv.) was dissolved in DMF (around 10 mL) and potassium thioacetate was added (0.436 g, 3.85 mmol, 1.2 equiv.). Stirring was maintained overnight at 80 °C. Ethyl acetate and water were added, partitioning the mixture, then the organic phase was washed twice time with water, then with brine and after drying and evaporation. The crude was purified by column chromatography ( $SiO_2$ , eluant pentane: ethyl acetate 9:1) giving the product (1.38 g, 93% yield) as a yellow oil.

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 4.06 (m, 8H), 3.36 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 2.88 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2H), 2.59 (dt,  $J = 11.5, 5.8$  Hz, 2H), 2.39 – 2.24 (m, 5H), 1.58 (m, 4H).

$^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 195.9, 89.4, 84.8, 69.3, 69.1, 68.8, 68.3, 52.4, 30.7, 30.3, 29.3, 28.9, 28.7.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 385.0906 found: 385.0905 ( $[M]^+$  detected)

#### Synthesis of 1-(4-azidobutyl)-1'-(4-(acetylthio)butyl)ferrocene **67**



Chemical Formula:  $C_{20}H_{27}FeN_3OS$

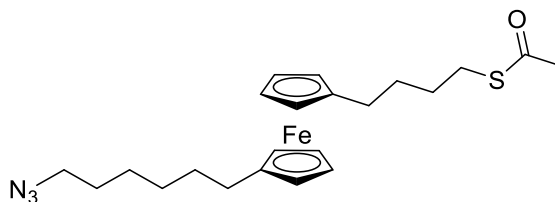
1-(4-Azidobutyl)-1'-(4-chlorobutyl)ferrocene **63** (1.34 g, 3.59 mmol, 1 equiv.) was mixed with potassium thioacetate (0.49 g, 4.30 mmol, 1.2 equiv.) in DMF (20 mL) and the solution was stirred at 80 °C overnight. After cooling to room temperature, the mixture was partitioned between water and ethyl acetate. The organic phase was separated, and the aqueous phase was extracted several times with ethyl acetate. The organic phases were combined, generously washed with water and brine. After drying over magnesium sulfate and evaporation of the solvent, the crude was purified by column chromatography ( $SiO_2$ , pentane: ethyl acetate 9:1), giving the product (1.38 g, 93% yield) as a yellow orange oil.

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 4.10 – 3.90 (m, 8H), 3.27 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 2.88 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 2.40 – 2.28 (m, 7H), 1.79 – 1.54 (m, 8H).

$^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 195.9, 88.7, 88.4, 68.7, 68.6, 67.9, 67.8, 51.3, 30.7, 30.4, 29.3, 28.98, 28.95, 28.89, 28.7, 28.4.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 462.9556 found: 462.9556 ( $[M+Na]^+$  detected)

#### Synthesis of 1-(4-(acetylthio)butyl)-1'-(6-azidohexyl)ferrocene **68**



Chemical Formula:  $C_{22}H_{31}FeN_3OS$

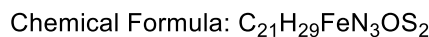
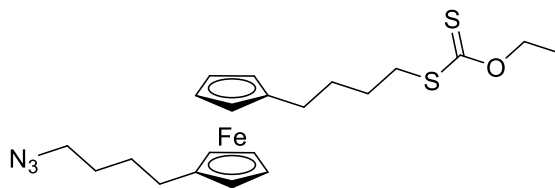
1-(6-Azidopentyl)-1'-(4-chlorobutyl)ferrocene **64** (2.04 g, 5.08 mmol, 1 equiv.) was dissolved in DMF (20 mL) and sodium thioacetate was added (0.695 g, 6.09 mmol, 1.2 equiv.). Stirring was maintained at 80 °C overnight. Ethyl acetate and water was added, partitioning the mixture. The organic phase was washed twice time with water, then with brine and after drying and evaporation. The crude was purified by column chromatography ( $SiO_2$ , pentane: ethyl acetate 9:1) giving the product (2.06 g, 91% yield) as a yellow orange oil.

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 4.06 (m, 8H), 3.26 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 2.88 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.26 (d,  $J = 6.2$  Hz, 4H), 1.61 (d,  $J = 6.7$  Hz, 6H), 1.49 (s, 2H), 1.37 (d,  $J = 3.0$  Hz, 4H).

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 196.0, 90.2, 89.7, 69.5, 69.3, 68.7, 68.6, 51.6, 31.2, 30.8, 30.4, 29.5, 29.4, 29.2, 29.1, 29.0, 28.9, 26.8.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 462.9556 found: 462.9556 ( $[M+Na]^+$  detected)

#### Synthesis of 1-(4-azidobutyl)-1'-(4-ethylxanthatebutyl)ferrocene **69**



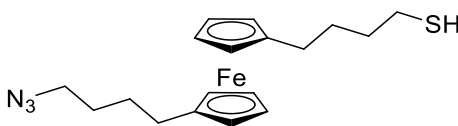
1-(4-Azidobutyl)-1'-(4-chlorobutyl)ferrocene **63** (1 g, 2.68 mmol, 1 equiv.) was dissolved in DMF (around 15mL) and potassium ethyl xanthate was added (0.514 g, 3.21 mmol, 1.2 equiv.) and stirring was maintained overnight at room temperature. Ethyl acetate and water were added, partitioning the mixture. The organic phase was washed twice time with water, then with brine and after drying over magnesium sulfate, the solvent was removed under reduced pressure. The crude was purified by column chromatography ( $SiO_2$ , pentane: ethyl acetate 9:1), giving the product (1.02 g, 83% yield) as a yellow oil.

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 4.65 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.99 – 3.96 (m, 8H), 3.27 (br, 2H), 3.13 (dd,  $J = 8.1, 6.4$  Hz, 2H), 2.36 (d,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 1.63 – 1.55 (m, 8H), 1.42 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H).

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 215.3, 88.9, 88.8, 69.9, 69.1, 68.7, 68.4, 68.0, 51.5, 35.9, 30.6, 29.13, 29.08, 28.8, 28.5, 28.4, 14.1.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 459.1096 found: 459.1094 ( $[M]^+$  detected)

#### Synthesis of 1-(4-mercaptobutyl)-1'-(4-azidobutyl)ferrocene **70**

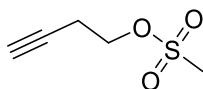


To a solution of 1-(4-azidobutyl)-1'-(4-(acetylthio)butyl)ferrocene **67** (0.11 g, 266  $\mu$ mol, 1 equiv.) in dry methanol (6 mL), 1M sodium methanethiolate (0.023 g, 319  $\mu$ mol, 1.2 equiv., 1 M in MeOH) in methanol was added and the mixture was stirred under  $N_2$  for 1 h. Water was added and extracted with ethyl acetate. The organic phase was dried over magnesium sulfate and the solvent evaporated. A column chromatography was used (ethyl acetate 1 pentane 9) to purify the compound. The product (0.08 g, 81% yield) was obtained as a yellow oil.

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 4.21 – 3.99 (m, 8H), 3.27 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 2.70 (dt,  $J = 13.6, 6.9$  Hz, 2H), 2.36 – 2.26 (m, 4H), 1.66 – 1.53 (m, 8H), 1.26 (m, 1H).

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 371.1113 found: 371.1106 ( $[M]^+$  detected)

#### Synthesis of but-3-yn-1-yl methanesulfonate **76**



But-3-yn-1-ol **71** (5 mL, 66.34 mmol, 1 equiv.) was solubilized in 250 mL THF and followed by the addition of methanesulfonyl chloride (18.5 mL, 238.8 mmol, 3.6 equiv.). At 0 °C, triethylamine (32 mL,



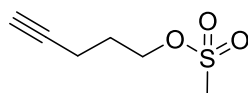
## Partie expérimentale

238.8 mmol, 3.6 equiv.) was slowly added during 5 minutes to the stirring solution. The reaction was carried out at room temperature for 2 hours. 100 mL of ice-cold water were added, and the organic phase was extracted twice with diethyl ether (2×60 mL). The combined organic phases were then washed several times using HCl (1M), H<sub>2</sub>O, NaHCO<sub>3</sub> (1 M), and H<sub>2</sub>O. After drying over MgSO<sub>4</sub>, the solvent was removed via rotary evaporation yielding a pale-yellow oil (9.83 g, 100% yield). Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[192]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.24 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.99 (s, 3H), 2.60 (td, *J* = 6.7, 2.7 Hz, 2H), 2.00 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 78.4, 70.7, 66.9, 37.5, 19.5

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 149.0267 found: 149.0265 ([M+H]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of pent-4-yn-1-yl methanesulfonate **77**

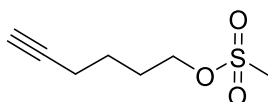
Chemical Formula: C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S

Pent-4-yn-1-ol **72** (5.53 mL, 59.44 mmol, 1 equiv.) was dissolved in THF (250 mL), followed by the addition of methanesulfonyl chloride (16.56 mL, 214 mmol, 3.6 equiv.). Then, at 0 °C, triethylamine (28.87 mL, 214 mmol, 3.6 equiv.) was slowly added during 5 minutes to the stirred solution. The reaction was stirred at room temperature for 2 hours. 100 mL of ice-cold water were added, and the organic phase was extracted twice with diethyl ether (2x60 mL). The combined organic phases were then washed several times using HCl (1M), H<sub>2</sub>O, NaHCO<sub>3</sub> (1 M), and H<sub>2</sub>O. After drying over MgSO<sub>4</sub>, the solvent was removed via rotary evaporation yielding a pale-yellow oil (5.23 g, 54% yield). Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[193]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.35 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H), 3.02 (s, 3H), 2.36 (td, *J* = 6.8, 2.7 Hz, 2H), 2.01 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 1.95 (dd, *J* = 13.1, 6.6 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 82.0, 69.8, 68.6, 37.1, 27.7, 14.6

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 185.0243 found: 185.0249 ([M+Na]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of hex-5-yn-1-yl methanesulfonate **78**

Chemical Formula: C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S

Hex-5-yn-1-ol **73** (5.62 mL, 50.95 mmol, 1 equiv.) was solubilized in 250 mL of THF and followed by the addition of methanesulfonyl chloride (18.5 mL, 183.4 mmol, 3.6 equiv.). At 0 °C, triethylamine (24.8 mL, 183.4 mmol, 3.6 equiv.) was slowly added during 5 minutes to the stirred solution. The reaction was stirred at room temperature for 2 hours while a white precipitate was formed. After filtration and evaporation of the THF. 35 mL of ice-cold water was added, and the organic phase was extracted twice with diethyl ether (2×35 mL). The combined organic phases were then washed several times using HCl (1M), H<sub>2</sub>O, NaHCO<sub>3</sub> (1 M), and H<sub>2</sub>O. After drying over MgSO<sub>4</sub>, the solvent was removed via rotary

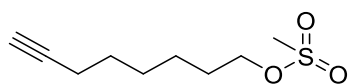
## Partie expérimentale

evaporation yielding the product (8.3 g, 92% yield) as pale-yellow oil. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[194]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.89 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.20 (td, *J* = 6.9, 2.7 Hz, 2H), 1.94 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 1.75 – 1.64 (m, 2H), 1.64 – 1.54 (m, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 137.8, 115.2, 69.9, 37.3, 32.9, 28.4, 24.6

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 199.0399 found: 199.0398 ([M+Na]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of oct-7-yn-1-yl methanesulfonate **79**

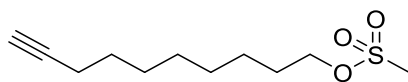
Chemical Formula: C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S

Oct-7-yn-1-ol **74** (5 mL, 35.14 mmol, 1 equiv.) was solubilized in 100 mL THF, followed by the addition of methanesulfonyl chloride (7.86 mL, 126.52 mmol, 3.6 equiv.). At 0 °C, triethylamine (13.71 mL, 126.52 mmol, 3.6 equiv.) was slowly added during 5 minutes to the stirring solution. The reaction was stirred at room temperature for 2 hours during which time a white precipitate was formed. After filtration and evaporation of THF, 35 mL of ice-cold water was added, and the organic phase was extracted twice with diethyl ether (2×35 mL). The combined organic phases were then washed several times using HCl (1 M), H<sub>2</sub>O, NaHCO<sub>3</sub> (Saturated), and H<sub>2</sub>O. After drying over MgSO<sub>4</sub>, the solvent was removed via rotary evaporation yielding the product (7 g, 97% yield) a pale-yellow oil. Analytical data were consistent with those previously reported with those reported in the literature.<sup>[195]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.22 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 2.99 (s, 3H), 2.19 (td, *J* = 6.9, 2.6 Hz, 2H), 1.93 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 1.80 – 1.70 (m, 2H), 1.59 – 1.40 (m, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 84.6, 70.1, 68.1, 37.3, 29.0, 28.5, 28.3, 25.3, 18.3

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 227.0712 found: 227.0716 ([M+Na]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of dec-9-yn-1-yl methanesulfonate **80**

Chemical Formula: C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>S

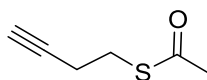
9-Decyn-1-ol **75** (5 mL, 28.20 mmol, 1 equiv.) were solubilized in 100 mL of THF and followed by the addition of 7.86 mL of methanesulfonyl chloride (7.86 mL, 101.52 mmol, 3.6 equiv.). At 0 °C triethylamine (13.71 mL, 101.52 mmol, 3.6 equiv.) was slowly added during 5 minutes to the stirring 9-dec-1-ynol solution. The reaction was stirred at room temperature for 2 hours. 100 mL of ice-cold water were added, and the organic phase was extracted twice with diethyl ether (2×70 mL). The combined organic phases were then washed several times using HCl (1 M), H<sub>2</sub>O, NaHCO<sub>3</sub> (1 M), and H<sub>2</sub>O. After drying over MgSO<sub>4</sub>, the solvent was removed via rotary evaporation yielding the product (6.5 g, 99% yield) as pale-yellow oil. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[196]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.21 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.99 (s, 3H), 2.17 (td, *J* = 7.0, 2.6 Hz, 2H), 1.93 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 1.79 – 1.69 (m, 2H), 1.58 – 1.47 (m, 2H), 1.45 – 1.28 (m, 8H).

## Partie expérimentale

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  84.8, 70.2, 68.0, 37.6, 29.6, 29.5, 29.47, 29.40, 29.13, 29.09, 28.9, 28.85, 28.74, 28.5, 25.7, 18.6

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 255.1025 found: 255.1029 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$  detected)

Synthesis of *S*-(but-3-yn-1-yl) ethanethioate **81**

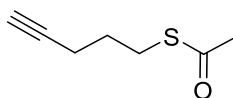
Chemical Formula:  $\text{C}_6\text{H}_8\text{OS}$

To a solution of but-3-yn-1-yl methanesulfonate **76** (10.4 g, 70.19 mmol, 1 equiv.) in DMF (70 mL) was added powdered potassium thioacetate (9.62 g, 84.22 mmol, 1.2 equiv.) portionwise. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight under argon. Following the addition of  $\text{H}_2\text{O}$ , the resulting mixture was extracted with diethyl ether. Then, the organic phases were combined, dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and concentrated to get a crude product. This residue was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , pentane: ethyl acetate 9:1) giving the product (8.2 g, 91% yield) as a light brown oil. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[197]</sup>

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.02 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 2.47 (td,  $J = 7.1, 2.6$  Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.01 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 195.3, 82.2, 69.7, 30.7, 28.2, 9.6

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 151.0188 found: 151.0187 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$  detected)

Synthesis of *S*-(pent-4-yn-1-yl) ethanethioate **82**

Chemical Formula:  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{OS}$

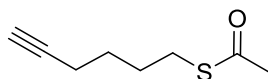
To a solution of pent-4-yn-1-yl methanesulfonate **77** (5.23 g, 32.24 mmol, 1 equiv.) in DMF (100 mL) was added powdered potassium thioacetate (4.42 g, 38.7 mmol, 1.2 equiv.) portionwise. The reaction mixture was stirred at room temperature for overnight with argon. Following the addition of  $\text{H}_2\text{O}$ , the resulting mixture was extracted with diethyl ether. Then the organic phases were combined, dried with  $\text{MgSO}_4$ , filtered and concentrated to get a crude product. Column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , pentane: ethyl acetate 9:1) was used to purify the product (1.06 g, 23% yield) as light brown oil. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[198]</sup>

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.97 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.27 (td,  $J = 7.0, 2.6$  Hz, 2H), 1.97 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 1.80 (p,  $J = 7.0$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 196.2, 83.6, 69.7, 31.2, 29.3, 28.6, 18.1

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 165.0345 found: 165.0341 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$  detected)

Synthesis of *S*-(hex-5-yn-1-yl) ethanethioate **83**



Chemical Formula: C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>OS

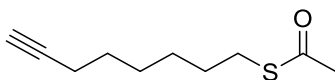
6-(Hex-1-ynyl) methylsulfonate **78** (8.7 g, 49.37 mmol, 1 equiv.) and potassium thioacetate (6.77 g, 59.2 mmol, 1.2 equiv.) were dissolved in 150 mL of DMF. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight under argon. Following the addition of 300 mL H<sub>2</sub>O, the resulting mixture was extracted with diethyl ether (500 mL). Then, the organic phases were combined, dried with MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated to get a crude product, which was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, pentane: ethyl acetate 9:1) giving the product (5.7 g, 73% yield) as light brown oil. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[199]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.83 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.26 (s, 3H), 2.14 (td, *J* = 6.9, 2.7 Hz, 2H), 1.88 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 1.69 – 1.58 (m, 2H), 1.58 – 1.49 (m, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 196.0, 84.1, 68.9, 30.8, 28.8, 28.7, 27.6, 18.2

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 179.0501 found: 179.0503 ([M+Na]<sup>+</sup> detected)

#### Synthesis of *S*-(oct-7-yn-1-yl) ethanethioate **84**



Chemical Formula: C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>OS

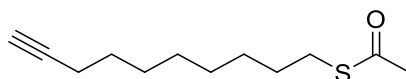
To a solution of oct-7-yn-1-yl methanesulfonate **79** (7.42 g, 36.6 mmol, 1 equiv.) in DMF (50 mL) was added powdered potassium thioacetate (5.02 g, 43.9 mmol, 1.2 equiv.) portionwise. The reaction mixture was stirred at room temperature for overnight with argon. Following the addition of H<sub>2</sub>O, the resulting mixture was extracted with diethyl ether. Then the organic phases were combined, dried with MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated to get a crude product. The residue was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, pentane: ethyl acetate 9:1) giving the product (5.8 g, 85% yield) as an orange oil. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[200]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.90 – 2.83 (m, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.18 (td, *J* = 7.0, 2.6 Hz, 2H), 1.93 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 1.55 (ddd, *J* = 14.9, 10.8, 5.4 Hz, 4H), 1.45 – 1.35 (m, 4H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 195.9, 51.4, 30.6, 29.4, 29.0, 28.9, 28.9, 28.7, 28.6, 26.6.

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 207.0814 found: 207.0819 ([M+Na]<sup>+</sup> detected)

#### Synthesis of *S*-(dec-9-yn-1-yl) ethanethioate **85**



Chemical Formula: C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>OS

To a solution of dec-9-yn-1-yl methanesulfonate **80** (7.42 g, 32 mmol, 1 equiv.) in DMF (50 mL) was added powdered potassium thioacetate (4.38 g, 38.2 mmol, 1.2 equiv.) portionwise. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight under argon. Following the addition of H<sub>2</sub>O, the resulting mixture was extracted with diethyl ether. Then the organic phases were combined, dried with MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated to get a crude product, purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, pentane:

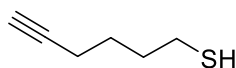
## Partie expérimentale

ethyl acetate 9:1) yielding the product (5.31 g, 78% yield) as an orange oil. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[201]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.89 – 2.83 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 2.17 (td, *J* = 7.1, 2.7 Hz, 2H), 1.93 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 1.59 – 1.47 (m, 4H), 1.40 – 1.27 (m, 8H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 195.3, 84.0, 67.6, 30.0, 28.9, 28.9, 28.4, 28.3, 28.1, 28.0, 27.8, 17.8.

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 235.1127 found: 235.1129 ([M+Na]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of hex-5-yne-1-thiol **88**

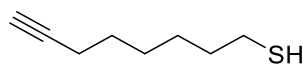
Chemical Formula: C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>S

Hex-5-yn-1-thioacetate **83** (0.200 g, 1.28 mmol, 1 equiv.) was dissolved in 10 mL THF. While stirring, lithium aluminium hydride (0.4 g, 12.8 mmol, 10 equiv.) were added. The mixture was heated to 50 °C for 1 h (and subsequently cooled down to 0 °C). Degassed hydrochloric acid was added dropwise (0.1 M, 5 mL) followed by 20 mL degassed hexane. The supernatant hexane layer was separated and dried over MgSO<sub>4</sub>. Solvent evaporation afforded the product (0.140 g, 95% yield) as an oil. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[199]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.56 (dd, *J* = 14.6, 7.1 Hz, 2H), 2.24 – 2.18 (m, 2H), 1.96 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 1.69 (dddd, *J* = 13.5, 9.4, 6.8, 5.2 Hz, 4H), 1.35 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 82.9, 67.7, 31.9, 26.0, 23.1, 16.9.

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 115.0576 found: 115.0579 ([M+H]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of oct-7-yn-1-thiol **89**

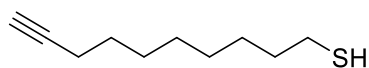
Chemical Formula: C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>S

Octyn-7-yl-1-ethanethioate **84** (0.200 g, 1.09 mmol, 1 equiv.) was dissolved in 15 mL THF. While stirring, lithium aluminium hydride (0.35 g, 10.9 mmol, 10 equiv.) was added. The mixture was heated to 50 °C for 1 h (and subsequently cooled down to 0 °C). Degassed hydrochloric acid was added dropwise (0.1 M, 5 mL) followed by 20 mL degassed hexane. The supernatant hexane layer was separated and dried over MgSO<sub>4</sub>. Solvent evaporation afforded the product (0.247 g, 100% yield) as an oil. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[90]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ : 2.53 (dt, *J* = 14.4, 7.3 Hz, 2H), 2.19 (td, *J* = 6.9, 2.6 Hz, 2H), 1.93 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 1.65 – 1.49 (m, 4H), 1.44 – 1.38 (m, 4H), 1.33 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ : 125.6, 84.6, 68.4, 34.0, 28.42, 28.3, 27.9, 24.7, 18.5.

Synthesis of dec-9-yn-1-thiol **90**



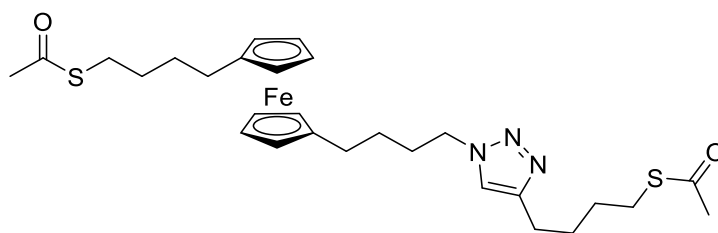
Chemical Formula: C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>S

Octyn-7-yl-1-ethanethioate **85** (0.200 g, 0.94 mmol, 1 equiv.) was dissolved in 10 mL THF. While stirring, lithium aluminium hydride (0.35 g, 9.42 mmol, 10 equiv.) were added. The mixture was heated to 50 °C for 1 h (and subsequently cooled down to 0 °C). Degassed hydrochloric acid was added dropwise (0.1 M, 5 mL) followed by 20 mL degassed hexane. The supernatant hexane layer was separated and dried over MgSO<sub>4</sub>. Solvent evaporation afforded the product (0.160 g, 100% yield) as an oil.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.51 (dd, *J* = 14.7, 7.5 Hz, 2H), 2.17 (td, *J* = 7.1, 2.6 Hz, 2H), 1.93 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 1.59 (dd, *J* = 14.9, 7.4 Hz, 2H), 1.56 – 1.48 (m, 2H), 1.41 – 1.35 (m, 4H), 1.32 – 1.28 (m, 5H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 83.7, 67.1, 33.0, 27.9, 27.9, 27.6, 27.4, 27.3, 23.6, 17.4.

Synthesis of 1-(4-(acetylthio)butyl)-1'-(4-(4-(4-(acetylthio)butyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)butyl)ferrocene **91**



Chemical Formula: C<sub>28</sub>H<sub>39</sub>FeN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

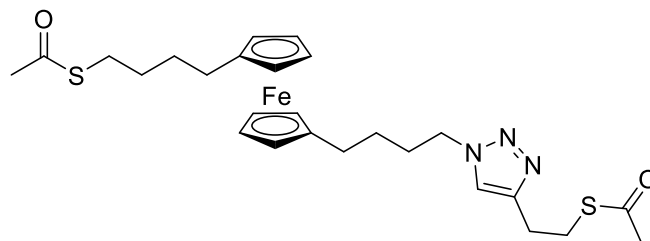
To a well-stirred solution of 1-(4-azidobutyl)-1'-(4-(acetylthio)butyl)ferrocene **67** (0.146 g, 353 μmol, 1 equiv.) and *S*-(hex-5-yn-1-yl) ethanethioate **83** (0.55 g, 353 μmol, 1 equiv.) in EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1, 10 mL) CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0.026 g, 106 μmol, 0.3 equiv.) was added followed by sodium ascorbate (0.021 g, 106 μmol, 0.3 equiv.). The reaction mixture was stirred for 24 h time at room temperature. Ethyl acetate (30 mL) was added into the reaction mixture. The organic phase was washed with water and brine. After drying over magnesium sulfate and evaporation of the solvent, a column chromatography (SiO<sub>2</sub>, ether) was used to purify the product. It was isolated as a red oil (0.2 g, 99% yield).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.23 (s, 1H), 4.28 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.01 (m, 8H), 2.91 – 2.85 (m, 4H), 2.71 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.30 (m, 10H), 1.68 – 1.52 (m, 12H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 195.0, 194.9, 146.6, 119.5, 88.2, 87.8, 68.1, 68.0, 67.3, 67.2, 50.3, 49.0, 29.6, 29.3, 29.0, 28.7, 28.3, 28.1, 27.9, 27.8, 27.7, 27.5, 27.2, 24.1.

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 570.1906 found: 570.1898 ([*M*+*H*]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 1-(4-(acetylthio)butyl)-1'-(4-(4-(2-(acetylthio)ethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)butyl)ferrocene **92**



Chemical Formula:  $C_{26}H_{35}FeN_3O_2S_2$

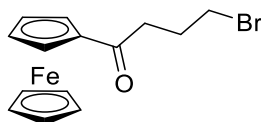
To a well-stirred solution of 1-(4-(4-(4-(4-(acetylthio)butyl)ferrocene)-1'-yl)butyl)ferrocene **67** (0.120 g, 290  $\mu$ mol, 1 equiv.) and *S*-(but-3-yn-1-yl)ethanethioate **81** (0.08 g, 624  $\mu$ mol, 2 equiv.) in EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1, 10 mL) CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0.021 g, 87  $\mu$ mol, 0.3 equiv.) was added followed by sodium ascorbate (0.017 g, 87  $\mu$ mol, 0.3 equiv.). The reaction mixture was stirred for 24 h time at room temperature. Ethyl acetate (30 mL) was added into the reaction mixture. The organic phase was separated, washed with water and brine. After drying over magnesium sulfate and evaporation of the solvent, the product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, ether), giving the product (0.1 g, 64% yield) as a red oil.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.23 (s, 1H), 4.17 (dd,  $J = 20.6, 9.8$  Hz, 8H), 3.13 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.93 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 2.79 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 2.25 (d,  $J = 2.6$  Hz, 6H), 2.18 – 2.04 (m, 4H), 1.83 (s, 2H), 1.53 (d,  $J = 7.0$  Hz, 4H), 1.44 (s, 2H), 1.36 (s, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 194.93, 194.62, 144.76, 120.11, 88.2, 87.8, 68.1, 68.0, 67.3, 67.2, 49.1, 29.65, 29.64, 29.10, 29.0, 28.3, 28.0, 27.74, 27.71, 27.0, 25.04.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 541.1515 found: 541.1518 ([M]<sup>+</sup> detected)

#### Synthesis of 1-(4-bromo-1-oxobutyl)ferrocene **93**



Chemical Formula:  $C_{14}H_{15}BrFeO$

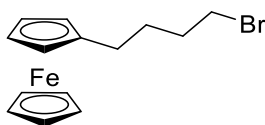
A solution of 4-bromobutyryl chloride (5 mL, 43 mmol, 1 equiv.) was added dropwise at 0 °C to a suspension of anhydrous aluminium chloride (6.88 g, 51.6 mmol, 1.2 equiv.) and ferrocene **8** (8 g, 43 mmol, 1 equiv.) in 150 mL of dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The purple solution was then allowed to slowly warm to room temperature. The solution was poured onto ice to quench the reaction. After extraction with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, the organic phase was washed with brine and dried over MgSO<sub>4</sub>. After filtration and evaporation, the crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) to give the product (13 g, 90 % Yield) as a red powder. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[202]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.84 – 4.77 (m, 2H), 4.57 – 4.48 (m, 2H), 4.22 (s, 5H), 3.57 (t,  $J = 6.2$  Hz, 2H), 2.94 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 2.35 – 2.20 (m, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 203.0, 78.8, 72.3, 69.8, 69.2, 37.2, 34.0, 26.9.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 334.9728 found: 334.9729 ([M+H]<sup>+</sup> detected)



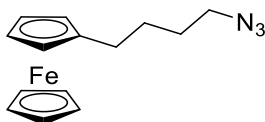
Synthesis of 1-(4-bromobutyl)ferrocene **94**Chemical Formula: C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>BrFe

Borane-*tert*-butylamine complex (13.47 g, 154.86 mmol, 4 equiv.) dissolved in anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) was added at 0 °C to a suspension of AlCl<sub>3</sub> (10.32 g, 77.43 mmol, 2 equiv.) in anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL). The resulting mixture was stirred at 0 °C for 1 h after which a clear solution formed. A solution of 1-(4-bromobutanoyl)ferrocene **93** (12.97 g, 38.71 mmol, 1 equiv.) in anhydrous dichloromethane (30 mL) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at 0 °C for 5 min. and then at room temperature overnight. The mixture was poured into ice water. The aqueous layer was extracted three times with dichloromethane and the combined organic layers were washed with 2 M HCl, water and saturated sodium chloride, dried over sodium sulfate, filtered, and concentrated using rotary evaporation. Column chromatography (SiO<sub>2</sub>, Pentane: ethyl acetate 9:1) enabled to get the product (7.52 g, 60 % Yield) in pure form.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.08 (d, *J* = 14.4 Hz, 9H), 3.42 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.43 – 2.33 (m, 2H), 1.96 – 1.84 (m, 2H), 1.76 – 1.59 (m, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 88.7, 68.6, 68.2, 67.3, 33.9, 32.7, 29.7, 28.9.

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 319.9863 found: 319.9865 ([M]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 1-(4-azidobutyl)ferrocene **95**Chemical Formula: C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>FeN<sub>3</sub>

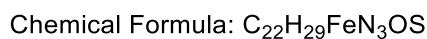
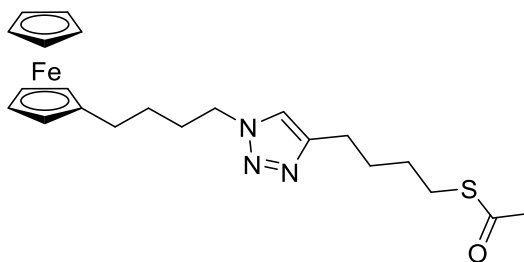
In a round bottom flask, 4-bromobutylferrocene **94** (9.5 g, 29.59 mmol, 1 equiv.) was dissolved in DMF (50 mL). Then, sodium azide (3.85 g, 59.18 mmol, 2 equiv.) was added and the reaction mixture was heated at 80 °C overnight. The mixture was partitioned between ethyl acetate and water. The organic phase was washed twice with water, dried over magnesium sulfate and the solvent removed under reduced pressure. The resulting oil was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, pentane:ethyl acetate 9:1) give the product (5.86 g, 70% yield) as a yellow oil.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.06 – 3.95 (m, 9H), 3.35 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.33 – 2.25 (m, 2H), 1.86 – 1.77 (m, 2H), 1.59 (tt, *J* = 9.1, 6.6 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 88.5, 68.5, 68.0, 67.2, 51.4, 29.2, 28.7, 28.2.

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 283.0766 found: 283.0772 ([M]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 1-(4-(4-(4-(acetylthio)butyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)butyl)ferrocene **96**



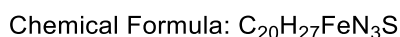
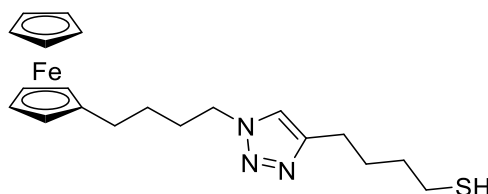
To a well-stirred solution of 1-(4-azidobutyl)ferrocene **95** (1.2 g, 2.90 mmol, 1 equiv.) and *S*-(hex-5-yn-1-yl)ethanethioate **83** (0.446 g, 3.48 mmol, 1.2 equiv.) in EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1) (10 mL) was added CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0.217 g, 870 μmol, 0.3 equiv.) followed by sodium ascorbate (0.172 g, 870 μmol, 0.3 equiv.). The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature. Ethyl acetate (30 mL) was added into the reaction mixture, washed with water, and then brine. After drying and evaporation of ethyl acetate, a column chromatography (SiO<sub>2</sub>, pentane: ethyl acetate 9:1 as eluent) allowed to purify the product which was isolated as an oil (0.88 g, 56 % yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.23 (s, 1H), 4.28 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 4.12 – 3.96 (m, 9H), 2.87 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.71 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.43 – 2.33 (m, 2H), 2.30 (s, 3H), 1.89 (dt, *J* = 15.0, 7.3 Hz, 2H), 1.82 – 1.67 (m, 2H), 1.63 (dd, *J* = 14.8, 7.9 Hz, 2H), 1.57 – 1.42 (m, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 195.9, 147.6, 120.5, 88.2, 68.5, 68.1, 67.2, 50.0, 30.6, 30.0, 29.2, 29.0, 28.8, 28.5, 28.0, 25.1.

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 440.1454 found: 440.1453 ([*M*+*H*]<sup>+</sup> detected)

#### Synthesis of 1-(4-(4-(4-mercaptobutyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)butyl)ferrocene **97**



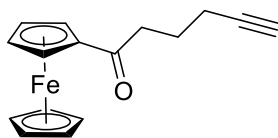
To a stirred solution of 1-(4-(4-(4-(acetylthio)butyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)butyl)ferrocene **96** (0.285 g, 648 μmol, 1 equiv.) in methanol (8 mL) under nitrogen at room temperature was added sodium thiomethoxide (0.045 g, 648 μmol, 1 equiv., 1M solution in MeOH). The reaction mixture was stirred at room temperature for 30 minutes and an aqueous HCl solution (20 mL/0.1M) was added. The aqueous solution was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> several times. The combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent removed under reduced pressure. The product (0.25 g, 97% yield) was obtained as a yellow powder.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.16 (s, 1H), 4.24 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 4.08 – 3.86 (m, 9H), 2.65 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.48 (dd, *J* = 14.6, 7.2 Hz, 2H), 2.36 – 2.25 (m, 2H), 1.83 (dd, *J* = 15.1, 7.4 Hz, 2H), 1.71 (ddd, *J* = 14.4, 7.1, 3.8 Hz, 2H), 1.67 – 1.57 (m, 2H), 1.50 – 1.39 (m, 2H), 1.27 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 147.8, 120.4, 88.2, 68.5, 68.1, 67.3, 50.0, 33.5, 30.0, 29.0, 28.1, 28.0, 25.1, 24.3.

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 398.1348 found: 398.1348 ([*M*+*H*]<sup>+</sup> detected)

---

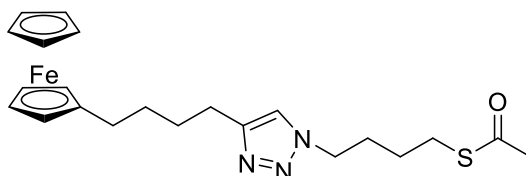
 Synthesis of (1-oxohex-5-yn)ferrocene **98**

 Chemical Formula:  $C_{16}H_{16}FeO$ 

A solution of pentynoic acid (4.60 g, 41 mmol, 1 equiv.) and trifluoroacetic anhydride (6.27 ml, 45.1 mmol, 1.1 equiv.) in dichloromethane (150 ml) was stirred for 1 min at room temperature and ferrocene **8** (7.63 g, 41 mmol, 1 equiv.), trifluoromethanesulfonic acid (3.96 ml, 45.1 mmol, 1.1 equiv.) were successively added. The resulting solution was stirred for 2 h. Water was added, the organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with dichloromethane. The combined organic extracts were washed with water, dried over  $MgSO_4$  and the solvent evaporated. A column chromatography ( $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ ) allowed to get the product (9.14 g, 80% Yield) as a red solid. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[111]</sup>

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 4.83 – 4.77 (m, 2H), 4.53 – 4.46 (m, 2H), 4.21 (s, 5H), 2.88 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.34 (td,  $J = 6.8, 2.6$  Hz, 2H), 2.01 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 1.94 (dd,  $J = 13.9, 6.9$  Hz, 2H).

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 203.8, 187.6, 84.11, 79.2, 72.3, 70.1, 69.8, 37.9, 22.9, 18.1.

---

 Synthesis of 1-(4-(1-(4-(acetylthio)butyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)butyl)ferrocene **105**

 Chemical Formula:  $C_{22}H_{29}FeN_3OS$ 

To a well-stirred solution of 4-azidobutan-1-thioacetate (117 mg, 676  $\mu$ mol, 1.2 equiv.) and 1-hexynylferrocene in ethanol (5 mL). A solution of copper sulfate (35 mg, 140  $\mu$ mol, 0.25 equiv.) in 2.5 mL of water was added followed by an aqueous solution of sodium ascorbate (27 mg, 140  $\mu$ mol, 0.25 equiv.) in 2.5 mL of water. The reaction mixture was stirred for respective time at room temperature. Ethyl acetate (30 mL) was added into the reaction mixture, washed with water, and then brine. After drying over magnesium sulfate, the organic phase was filtered and the solvent evaporated. The crude product was purified by column chromatography ( $SiO_2$ , pentane: ethyl acetate 9:1) giving the product (180 mg, 73% yield) as a yellow solid.

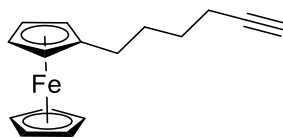
$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.16 (s, 1H), 4.25 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 4.13 – 4.06 (m, 8H), 2.82 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 2.64 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 2.25 (d,  $J = 8.1$  Hz, 6H), 1.95 – 1.83 (m, 2H), 1.63 (m, 2H), 1.54 (dd,  $J = 14.7, 7.2$  Hz, 2H), 1.45 (m, 2H).

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 195.8, 134.5, 120.6, 89.17, 89.16, 68.6, 68.2, 67.2, 49.7, 37.9, 30.8, 29.8, 29.4, 29.0, 25.6, 24.0.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 440.1454 found: 440.1452 ( $[M+H]^+$  detected)

---

 Synthesis of 4-(hex-5-yn-1-yl)ferrocene **106**



Chemical Formula:  $C_{16}H_{18}Fe$

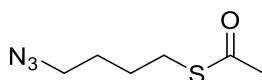
Borane–tert-butylamine complex (0.310 g, 3.57 mmol, 1 equiv.) in anhydrous dichloromethane (25 mL) at 0 °C to a suspension of  $AlCl_3$  (0.238 g, 1.78 mmol, 0.5 equiv.) in anhydrous dichloromethane (25 mL). The resulting mixture was allowed to stir at 0 °C for 1 h after which a clear solution resulted. A solution of 4-(hex-5-ynyl)ferrocene **111** (1 g, 3.57 mmol, 1 equiv.) in anhydrous dichloromethane (5 mL) was added dropwise. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. Then, the mixture was poured into ice water. The aqueous layer was extracted three times with dichloromethane and the combined organic layers were washed with 0.1 M HCl, water and saturated sodium chloride, dried over sodium sulfate, filtered, and concentrated using rotary evaporation. The crude was purified by column chromatography ( $SiO_2$ , pentane: dichloromethane 9:1) giving the product (0.68 g, 71% yield) as a yellow oil.

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 4.11 (s, 5H), 4.09 – 3.99 (m, 4H), 2.39 – 2.31 (m, 2H), 2.21 (td,  $J$  = 6.9, 2.6 Hz, 2H), 1.95 (t,  $J$  = 2.6 Hz, 1H), 1.69 – 1.53 (m, 4H).

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 89.1, 84.5, 68.8, 68.3, 67.9, 67.4, 66.9, 30.0, 29.0, 28.3.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 266.0753 found: 266.0754 ( $[M]^+$  detected)

#### Synthesis of *S*-(4-azidobutyl) ethanethioate **107**



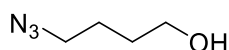
Chemical Formula:  $C_6H_{11}N_3OS$

To a solution of 4-azidobutylmethanesulfonate **112** (8.70 g, 45 mmol, 1 equiv.) in DMF was added potassium thioacetate (5.66 g, 49.53 mmol, 1.1 equiv.) dropwise at room temperature. The reaction mixture was stirred overnight, and water was added. The solution was extracted three times with ethyl acetate. The combined organic phases were washed with saturated  $NaHCO_3$  water and brine, dried over anhydrous  $MgSO_4$  and evaporated. The crude product was purified by flash chromatography ( $SiO_2$ , pentane: ethyl acetate 9:1 as eluent) yielding the product (7.8 g, 100% yield) as an oil.<sup>[203]</sup>

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 3.29 (dd,  $J$  = 8.4, 4.2 Hz, 2H), 2.89 (ddd,  $J$  = 6.8, 4.6, 2.5 Hz, 2H), 2.32 (d,  $J$  = 4.4 Hz, 3H), 1.69 – 1.62 (m, 4H).

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 196.0515 found: 196.0517 ( $[M]^+$  detected)

#### Synthesis of 4-azidobutan-1-ol **111**



Chemical Formula:  $C_4H_9N_3O$

#### Starting from 4-bromobutanol **110**

Sodium azide (4.25 g, 65.35 mmol, 2 equiv.) was added to the solution of 4-bromobutanol **110** (5 g, 32.7 mmol, 1 equiv.) in DMF (20 mL). The mixture was stirred at room temperature for 24 h. Then,

## Partie expérimentale

water was added, and the mixture was extracted with dichloromethane several times. The organic phases were combined, washed with brine, dried over magnesium sulfate, and the solvent removed under reduced pressure. The product (0.74 g, 19 % Yield) was obtained as a colorless oil.

Starting from 4-azidobutyl benzoate **115**

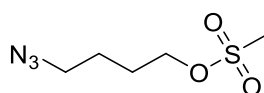
Lithium hydroxide (1.51 g, 63.22 mmol) was added to a solution of 4-azidobutyl acetate **115** (8.28 g, 52.68 mmol) composed of a mixture of solvents: 53 mL of THF, 14 mL of water and 4.5 mL of methanol. The reaction mixture was left to stir overnight. The reaction was then diluted with water and ether. The layers were then separated, and the aqueous layer was further extracted with ether. The combined organic layers were washed with brine and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure to give the title compound (5.21 g, 86 % Yield) as a pale-yellow oil.

Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[203]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.07 (brs, 1H), 3.64 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H), 3.30 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 1.70 – 1.62 (m, 4H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 62.1, 51.3, 29.7, 25.3

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 115.0746 found: 115.0749 ([M]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 4-azidobutyl methanesulfonate **112**

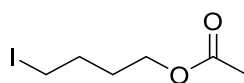
Chemical Formula: C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S

To a solution of 4-azidobutanol **111** (10.5 g, 91.20 mmol, 1 equiv.) in THF (250 mL) and triethylamine (24.6 mL, 182.4 mmol, 2 equiv.) was added mesyl chloride (14.12 mL, 182.4 mmol, 2 equiv.) at 0 °C, and the mixture was allowed to warm to room temperature. Stirring was continued for 3 h. Ether and saturated sodium bicarbonate were added, and the two layers were separated. The organic layer was washed with sodium bicarbonate and saturated brine and finally dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was evaporated under reduced pressure to give the crude compound (8.72 g, 49 % Yield) as an orange oil, which was used in the next step without any further purification. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[203]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.25 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H), 3.35 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.01 (s, 3H), 1.90 – 1.80 (m, 2H), 1.74 – 1.68 (m, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 69.1, 50.7, 37.4, 26.4, 25.0

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 115.0746 found: 115.0749 ([M]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 4-iodobutyl acetate **114**

Chemical Formula: C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>IO<sub>2</sub>

To a solution of sodium iodide (22.12 g, 147.56 mmol, 1 equiv.) suspended in a mixture of solvent composed of dry THF **113** (12 mL, 147.56 mmol, 1 equiv.) and dry acetonitrile (6 mL), was added at

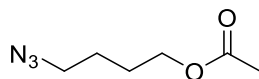
## Partie expérimentale

0°C acetyl chloride (10.53 mL, 147.56 mmol, 1 equiv.) in one portion. The solution was stirred in an ice bath and in the absence of light overnight. The reaction mixture was then diluted with water (approx. 100 mL) and ether (approx. 100 mL). The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with ether (3 × 30 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaHSO<sub>3</sub> (50 mL), sat. aq. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (50 mL) and dried over MgSO<sub>4</sub>. Evaporation of the solvent gave the product (30.05 g, 84% yield) as a yellow oil with apple smell. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[204]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.04 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 3.17 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.01 (s, 3H), 1.94 – 1.80 (m, 2H), 1.77 – 1.64 (m, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 170.9, 63.2, 29.9, 29.5, 20.9, 16.0

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 264.9696 found: 264.9694 ([M+Na]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 4-azidobutyl acetate **115**

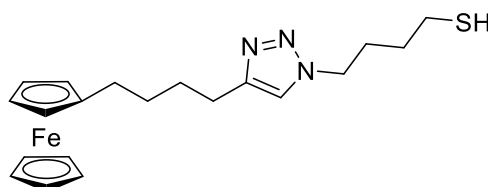
Chemical Formula: C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

Sodium azide (8.16 g, 125.49 mmol, 1.5 equiv.) was added portionwise to a solution of 4-iodobutyl benzoate **114** (20.25 g, 83.66 mmol, 1 equiv.), in reagent grade DMF (50 mL) with cooled in an ice bath and protected from light. The reaction mixture was stirred for 3 days at room temperature, then diluted with ether (200 mL) and water (200 mL). The organic layer was separated, and the aqueous layer was further extracted with ether (3 × 100 mL). The combined organic layers were washed with water, brine and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was then removed in vacuo to give the title compound (11.05 g, 85% yield) as a light-yellow oil. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[205]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.08 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H), 3.31 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.04 (s, 3H), 1.79 – 1.59 (m, 4H).

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 180.0743 found: 180.0748 ([M+Na]<sup>+</sup> detected)

FTIR (cm<sup>-1</sup>): 2100

Synthesis of 1-(4-(1-(4-(mercapto)butyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)butyl)ferrocene **116**

Chemical Formula: C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>FeN<sub>3</sub>S

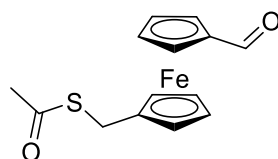
To a stirred solution of sodium thioacetate (0.05 g, 0.106 mmol, 1 equiv.) in methanol (8 mL) under nitrogen at 25 °C was added sodium thiomethoxide (0.0075 g, 0.106 mmol, 1 equiv., 1M solution in MeOH). The reaction mixture was stirred at room temperature for 30 minutes. The solution was then added to aqueous HCl (20 mL/0.1M). The aqueous solution was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under reduced pressure. The product (0.04 g, 87% yield) was obtained as a yellow solid.

## Partie expérimentale

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.25 (s, 1H), 4.32 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 4.10 – 3.99 (m, 9H), 2.71 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 2.53 (dd,  $J = 14.9, 7.0$  Hz, 2H), 2.36 (dd,  $J = 9.5, 5.8$  Hz, 2H), 2.00 (ddd,  $J = 12.3, 9.9, 7.2$  Hz, 2H), 1.69 (dd,  $J = 15.0, 7.7$  Hz, 2H), 1.64 – 1.59 (m, 2H), 1.59 – 1.53 (m, 2H), 1.32 (t,  $J = 7.9$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 134.5, 120.6, 89.2, 68.6, 68.2, 67.2, 49.7, 37.9, 30.8, 29.8, 29.4, 29.0, 25.6, 24.0.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 420.1168 found: 420.1167 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$  detected)

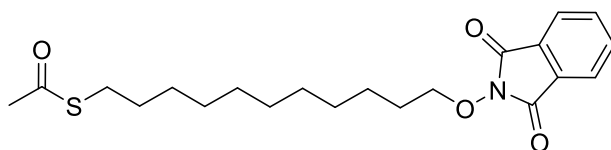
Synthesis of 1-((acetylthio)methyl)-1'-formylferrocene **118**

Chemical Formula:  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{FeO}_2\text{S}$

1-(Hydroxymethyl)-1'-formylferrocene **132** (1.83 g, 7.48 mmol, 1 equiv.) was dissolved in acetone (20 mL), then, at room temperature, thioacetic acid (0.54 mL, 7.48 mmol, 1 equiv.) was added. Trifluoroacetic acid (200  $\mu\text{L}$ ) was added as the catalyst to the mixture and the solution was stirred overnight. Then, the mixture was partitioned between brine and ether. The organic phase was separated and washed with brine and then dried and filtrated. After evaporation of the solvent, the crude product was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , Ether) giving the title compound (1.5 g, 66 % yield) as a red oil.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.97 (s, 1H), 4.81 – 4.77 (m, 2H), 4.63 – 4.58 (m, 2H), 4.28 (m, 2H), 4.24 – 4.20 (m, 2H), 3.81 (s, 2H), 2.33 (s, 3H).

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 324.9956 found: 324.9956 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$  detected)

Synthesis of *S*-(11-((1,3-dioxoisindolin-2-yl)oxy)undecyl)ethanethioate **121**

Chemical Formula:  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{S}$

From 11-((1,3-dioxoisindolin-2-yl)oxy)undecyl methanesulfonate **127**

To a solution of 11-((1,3-dioxoisindolin-2-yl)oxy)undecyl methanesulfonate **132** (4.45 g, 10.81 mmol, 1 equiv.) in DMF (50 mL) was added powdered potassium thioacetate (2.33 g, 20.4 mmol, 1.54 equiv.) portionwise. The reaction mixture was stirred at room temperature for 60 min under argon. Then, 30.0 mL  $\text{H}_2\text{O}$  were added and the resulting solution was extracted with diethyl ether several times (25.0 mL $\times$ 3). The organic phases were combined, washed with a copious amount of water and brine, dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and concentrated under reduced pressure to furnish a white powder. The product was obtained in quantitative yield (4.25 g, 100 % Yield) as a white solid.

From 2-(undec-10-en-1-yloxy)isindoline-1,3-dione **123**



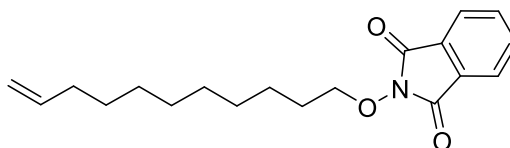
## Partie expérimentale

2-(undec-10-en-1-yloxy)isoindoline-1,3-dione **123** (1 g, 3.17 mmol, 1 equiv.) chain was dissolved with the AIBN (0.026 g, 0.135 mmol; 0.04 equiv.) in dry THF (60 mL). The mixture was bubbled with N<sub>2</sub> and heated to reflux. Then, thioacetic acid (0.5 mL, 7.08 mmol, 2.2 equiv.) was added, and the mixture was stirring in reflux 5-6 h. After three days, the mixture was evaporated and the crude was purified by chromatography on silica (SiO<sub>2</sub>, eluant ethyl acetate: pentane 1:3) giving the product (0.13 g, 10% yield) as a white solid.

Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[98]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.89 – 7.77 (m, 2H), 7.77 – 7.67 (m, 2H), 4.19 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.93 – 2.78 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 1.76 (dd, *J* = 14.8, 6.9 Hz, 2H), 1.50 (ddd, *J* = 24.3, 14.9, 7.2 Hz, 4H), 1.30 (d, *J* = 18.3 Hz, 12H).

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 392.1890 found: 392.1097 ([M+H]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 2-(undec-10-en-1-yloxy)isoindoline-1,3-dione **123**

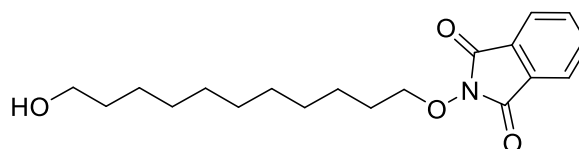
Chemical Formula: C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>

A solution of *N*-hydroxyphthalimide (3.50 g, 21 mmol, 1 equiv.) and potassium carbonate (8 g, 41 mmol, 2 equiv.) in DMF (250 mL) was heated for 1h at 80°C under argon. 11-Bromoundecene **122** (5.0 g, 21 mmol, 1 equiv.) was added, and the reaction mixture was stirred for 18 h at 80 °C. The reaction mixture was extracted with water and ethyl acetate. The organic phase was washed with water and brine. Then, the organic phase was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtrated and evaporated, yielding the product (6.45 g, 97% yield) as a white solid. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[206]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.81 (dd, *J* = 5.4, 3.2 Hz, 2H), 7.72 (dd, *J* = 5.5, 3.1 Hz, 2H), 5.79 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.7 Hz, 1H), 4.93 (ddd, *J* = 13.7, 11.1, 1.4 Hz, 2H), 4.17 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.08 – 1.96 (m, 3H), 1.82 – 1.68 (m, 2H), 1.37 – 1.19 (m, 11H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 163.7, 139.3, 134.5, 129.1, 123.6, 111.2, 78.7, 33.9, 29.49, 29.38, 29.35, 29.2, 29.0, 28.3, 25.7

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 338.1727 found: 338.1722 ([M+Na]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 2-((11-hydroxyundecyl)oxy)isoindoline-1,3-dione **126**

Chemical Formula: C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>

A solution of *N*-hydroxyphthalimide (8.44 g, 51.75 mmol, 2.6 equiv.) and sodium bicarbonate (4.35 g, 51.75 mmol, 2.6 equiv.) in DMF (50 mL) was heated to 80 °C. After the mixture turned dark brown, 11-bromoundecan-1-ol **30** (5 g, 19.9 mmol, 1 equiv.) was added and the reaction mixture stirred for 10 h. The reaction mixture was extracted with water and ethyl acetate. The organic phase was washed with

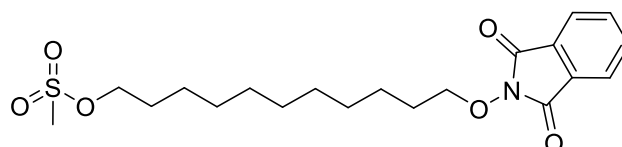
## Partie expérimentale

water and brine. Then, the organic phase was dry with  $\text{MgSO}_4$  and filtrate and evaporate. The product (5.13 g, 77% yield) was obtained as a white powder.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.82 (td,  $J = 5.3, 2.1$  Hz, 2H), 7.74 (td,  $J = 5.2, 2.1$  Hz, 2H), 4.19 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 3.63 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 1.82 – 1.72 (m, 2H), 1.61 – 1.52 (m, 2H), 1.51 (s, 2H), 1.36 – 1.27 (m, 13H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  163.8, 134.5, 129.1, 123.6, 78.7, 63.1, 32.9, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 28.2, 25.8, 25.6.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 334.2013 found: 334.2009 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$  detected)

Synthesis of 11-((1,3-dioxoisindolin-2-yl)oxy)undecyl methanesulfonate **127**

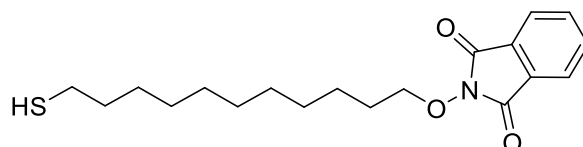
Chemical Formula:  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_6\text{S}$

2-((11-Hydroxyundecyl)oxy)isindoline-1,3-dione **126** (5 g, 15 mmol, 1 equiv.) and 150 mL dichloromethane were mixed in a round bottom flask under  $\text{N}_2$ . The reaction was cooled in ice/salt bath to  $0^\circ\text{C}$ . Triethylamine (3.2 mL, 22.5 mmol, 1.5 equiv.) was added slowly by mean of a syringe over 5 min. Then, methanesulfonyl chloride (1.38 mL, 18 mmol, 1.2 equiv.) was added dropwise over 5 min at  $0^\circ\text{C}$ . The reaction mixture was stirred for 20 min at this temperature during which color of the solution changed from colorless to yellow. The reaction mixture was then quenched with ice water, and the organic phase was successively washed with 10% cold aq. HCl, saturated  $\text{NaHCO}_3$  and brine. The organic phase was dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered, and concentrated under reduced pressure. The product (4.45 g, 72% yield) was used without any further purification

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.86 – 7.78 (m, 2H), 7.78 – 7.70 (m, 2H), 4.20 (q,  $J = 6.8$  Hz, 4H), 2.99 (s, 3H), 1.81 – 1.67 (m, 4H), 1.48 – 1.25 (m, 14H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 163.7, 134.5, 129.0, 123.5, 78.6, 70.3, 68.0, 52.6, 37.4, 29.38, 29.37, 29.2, 29.1, 29.0, 28.2, 25.6, 25.5, 25.4.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 412.1788 found: 412.1786 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$  detected)

Synthesis of 2-((11-mercaptoundecyl)oxy)isindoline-1,3-dione **128**

Chemical Formula:  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{S}$

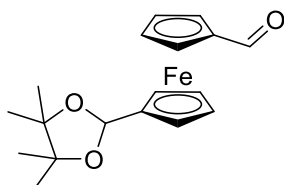
To a stirred solution of *S*-11-((1,3-dioxoisindolin-2-yl)oxy)undecyl)ethanethioate **121** (0.42 g, 1.07 mmol, 1 equiv.) in methanol (15 mL) under nitrogen at  $23^\circ\text{C}$  was added sodium thiomethoxide (0.075 g, 1.07 mmol, 1 equiv., 1M solution in MeOH). The reaction mixture was stirred at room temperature for 30 minutes. The solution was quenched with aqueous HCl (30 mL/0.1M). The aqueous phase was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  several times. The combined organic layers were washed with brine, dried over

## Partie expérimentale

MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under reduced pressure. The product (0.4 g, 100% yield) was obtained as an oily product. NMR data were consistent with those reported in the literature.<sup>[207]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.95 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.61 – 7.43 (m, 3H), 2.52 (dd, *J* = 14.7, 7.5 Hz, 2H), 1.60 (dt, *J* = 14.9, 7.3 Hz, 4H), 1.43 – 1.20 (m, 17H).

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 350.1784 found: 350.1784 ([M+H]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 1-formyl-1'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3-dioxolan-2-yl)ferrocene **130**

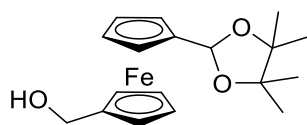
Chemical Formula: C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>FeO<sub>3</sub>

*p*-Toluenesulfonic acid monohydrate (8.35 g, 43.90 mmol, 2 equiv.) and pinacol (2.44 g, 20.66 mmol, 1 equiv.) were added to a mixture of 1,1'-diformylferrocene **19** (5 g, 20.66 mmol, 1 equiv.) in toluene (200 mL) at 0 °C. The resulting solution was stirred at room temperature for 2 h before addition of a saturated aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub>. The organic phase was separated, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent removed under reduced pressure. The resulting solid (5.4 g, 76% yield) was used without any further purification. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[152]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 9.95 (s, 1H), 5.76 (s, 1H), 4.80 (s, 2H), 4.61 (s, 2H), 4.42 (s, 2H), 4.25 (s, 2H), 1.25 (s, 12H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 194.4, 98.5, 88.5, 82.9, 70.8, 70.3, 69.1, 24.6, 22.5

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 267.0079 found: 267.0078 ([M+Na]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 1-(hydroxymethyl)-1'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3-dioxolan-2-yl)ferrocene **131**

Chemical Formula: C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>FeO<sub>3</sub>

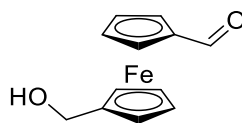
In a round bottom flask, 1-formyl-1'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3-dioxolan-2-yl)ferrocene **130** (5 g, 14.61 mmol, 1 equiv.) was dissolved in MeOH (50 mL) and the solution was cooled to 0 °C. Then, NaBH<sub>4</sub> (0.55 g, 14.61 mmol, 1 equiv.) was added portionwise. The mixture was heated up to room temperature and then stirred overnight. After hydrolysis of the excess of NaBH<sub>4</sub> by acidic water (HCl 1M), water was added. The solution was evaporated under reduced pressure and the residue was partitioned between ethyl acetate and water. After isolation of the organic phase, this latter was washed with water. The organic phase was dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent removed under reduced pressure. The product (4 g, 80% yield) was obtained as a yellow oil.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.88 (s, 1H), 4.30 (s, 2H), 4.21 (s, 4H), 4.16 (d, *J* = 3.1 Hz, 5H), 1.28 (d, *J* = 9.9 Hz, 12H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 99.0, 83.0, 82.2, 69.2, 69.0, 68.1, 67.5, 66.9, 60.5, 24.2, 22.1.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 367.0967 found: 367.0965 ( $[M+Na]^+$  detected)

### Synthesis of 1-(hydroxymethyl)-1'-formylferrocene **132**



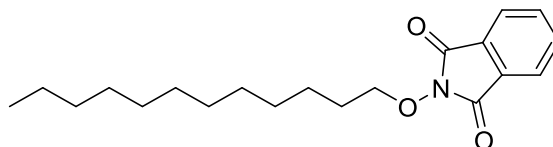
Chemical Formula:  $C_{12}H_{12}FeO_2$

A 1 M solution of HCl in water (1.2 mL) was added to a mixture of 1-(hydroxymethyl)-1'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3-dioxolan-2-yl)ferrocene **131** (0.5 g, 5.81 mmol) in THF (250 mL) at 0 °C. The resulting solution was stirred at room temperature for 24 h and then diluted with EtOAc (400 mL). The solution was washed with 1 M NaOH (aq.), dried over  $MgSO_4$  and the solvent removed under reduced pressure. The residue was column chromatographed ( $SiO_2$ , pentane: ethyl acetate 1:1 as eluent). The product (1.42 g, 99% yield) was obtained as a red oil.

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  9.98 (s, 1H), 4.81 (s, 2H), 4.63 (s, 2H), 4.39 – 4.30 (m, 4H), 4.27 – 4.13 (m, 3H).

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 267.0079 found: 267.0078 ( $[M+Na]^+$  detected)

### Synthesis of 2-(dodecyloxy)isoindoline-1,3-dione **134**



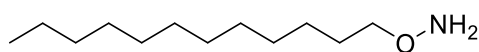
Chemical Formula:  $C_{20}H_{29}NO_3$

A solution of *N*-hydroxyphthalimide (9.9 g, 60.7 mmol, 2.6 equiv.) and sodium bicarbonate (4.95 g, 59 mmol, 2.5 equiv.) in DMF (40 mL) was heated to 80°C. After the mixture turned dark brown, 1-bromododecane **133** (5.26 mL, 23 mmol, 1 equiv.) was added and the reaction mixture stirred for 10 h. The reaction mixture was extracted with water and ethyl acetate. The organic phase was concentrated. The product (9.81 g, 69% yield) of a white powder was obtained. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[208]</sup>

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.77 (dd,  $J = 5.5, 3.1$  Hz, 2H), 7.67 (dd,  $J = 5.5, 3.1$  Hz, 2H), 4.13 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 1.82 – 1.63 (m, 2H), 1.40 (dd,  $J = 15.2, 7.3$  Hz, 2H), 1.30 – 1.18 (m, 16H), 0.81 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3H).

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 331.2147 found: 331.2144 ( $[M]^+$  detected)

### Synthesis of *O*-dodecylhydroxylamine **135**



Chemical Formula:  $C_{12}H_{27}NO$

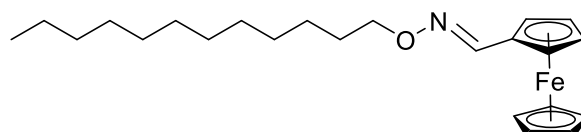
To a solution of 2-(dodecyloxy)isoindoline-1,3-dione **137** (1 g, 3.0 mmol) in 50:50 (by volume) EtOH/ $CH_2Cl_2$  (55 mL) was added  $N_2H_4 \cdot H_2O$  (1 mL, 9.05 mmol, 3.0 eq.). The reaction was stirred

## Partie expérimentale

vigorously for 48 h at room temperature and concentrated *in vacuo*. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and 1 M NaOH (aq) were added to the residue and the mixture was stirred vigorously until a homogeneous biphasic mixture was obtained. Upon separation of the layers, the aqueous layer was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic layer was washed with 1 M NaOH (aq.), H<sub>2</sub>O, brine, and dried (MgSO<sub>4</sub>). Removal of the solvent *in vacuo* afforded a light-yellow oil. (0.5 g, 82% yield). Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[208]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.33 (s, 2H), 3.65 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.62 – 1.53 (m, 2H), 1.27 (m, 18H), 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H).

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 201.2093 found: 201.2090 ([M]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 4-(((dodecyloxy)imino)methyl)ferrocene **136**

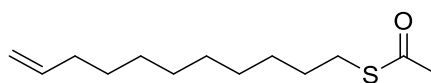
Chemical Formula: C<sub>23</sub>H<sub>35</sub>FeNO

To a solution of *O*-dodecylhydroxylamine **135** (0.5 g, 2.48 mmol, 1 equiv.) in EtOH (20 mL) at room temperature was added ferrocenecarboxaldehyde **32** (0.58 g, 2.73 mmol, 1.1 equiv.) and the mixture stirred overnight. The solvent was evaporated and DCM and MgSO<sub>4</sub> were added to the residue. The resulting suspension was filtered, the filtrate evaporated, and the residue purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, 5% ether–petroleum ether) giving the product (0.43 g, 43% yield) as a red solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.12 (s, 1H), 4.73 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H), 4.32 (dd, *J* = 3.8, 1.9 Hz, 2H), 4.17 (s, 5H), 1.80 – 1.69 (m, 2H), 1.45 – 1.19 (m, 20H), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 148.2, 74.0, 67.0, 69.3, 67.6, 32.1, 29.8, 29.78, 29.76, 29.64, 29.62, 29.5, 29.31, 29.27, 26.1, 22.8, 14.2.

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 397.2063 found: 397.2064 ([M]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of *S*-(undec-10-en-1-yl) ethanethioate **139**

Chemical Formula: C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>OS

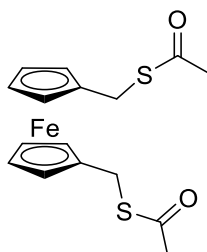
A 100 mL two-necked flask fitted with a septum and a reflux condenser, under argon atmosphere, was charged with 11-bromoundecene **145** (4.66 g, 20 mmol, 1 equiv.). At room temperature, potassium thioacetate (3.42 g, 30 mmol, 1.5 equiv.) dissolved in 50 mL of dry DMF was added and the mixture is then stirred at room temperature for 1 h. About 60 mL of water was added to the solution and the aqueous layer was extracted with ether and the organic layers were collected and washed with water. After that, the organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent evaporated under reduced pressure to give 4.38 g (19.2 mmol) of the title compound in 96% yield.<sup>[209]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.80 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.7 Hz, 1H), 5.06 – 4.89 (m, 2H), 2.89 – 2.81 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 2.03 (dd, *J* = 14.2, 6.8 Hz, 2H), 1.57 (dd, *J* = 13.3, 5.9 Hz, 2H), 1.40 – 1.26 (m, 12H).

## Partie expérimentale

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 196.1, 139.3, 114.3, 33.9, 30.7, 29.6, 29.56, 29.50, 29.3, 29.2, 29.1, 28.9.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 251.1440 found: 251.1444 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$  detected)

Synthesis of 1,1'-bis((acetylthio)methyl)ferrocene **143**

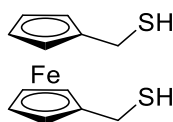
Chemical Formula:  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{FeO}_2\text{S}_2$

Ferrocenedimethanol **20** (2.1 g, 8.53 mmol, 1 equiv.) was dissolved in 20 mL acetone. Then, thioacetic acid (1.35 mL, 18.77 mmol, 2.2 equiv.) was added. Then, trifluoroacetic acid (few drops) was added as the catalyst. The mixture was stirring at room temperature overnight. Then, the mixture was partitioned between water and ether. The organic phase was separated and then washed with water and then with brine. After drying and evaporation, the product (2.87 g, 93% yield) was obtained as a yellow solid.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.16 (s, 4H), 4.11 (s, 4H), 3.91 (s, 4H), 2.32 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 195.3, 84.7, 69.4, 69.0, 30.3, 29.1.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 362.0092 found: 362.0091 ( $[\text{M}]^+$  detected)

Synthesis of 1,1'-bis(mercaptomethyl)ferrocene **144**

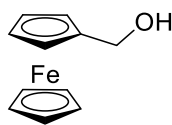
Chemical Formula:  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{FeS}_2$

In a round bottom flask, 1,1'-bis((acetylthio)methyl)ferrocene **143** (0.224 g, 0.83 mmol, 1 equiv.) was added in 10 mL of EtOH and an aqueous solution of NaOH (700 mg in 2.5 mL, 17.5 mmol, 21 equiv.). The mixture was heated at reflux 3-4 h. Then, the mixture was acidified with 6 mL of 2 M HCl and extracted by Et<sub>2</sub>O. The organic phase was washing with water and then dried, filtered and then evaporated. The product (0.200 g, 86% yield) was obtained as an oil. NMR data were consistent with those reported in the literature.<sup>[210]</sup>

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.16 (d,  $J = 2.4$  Hz, 4H), 4.12 (s, 4H), 3.52 (d,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 1.75 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 87.9, 69.9, 68.7, 68.5, 30.9.

Synthesis of ferrocenemethanol **147**



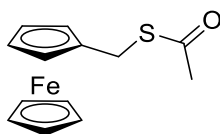
Chemical Formula:  $C_{11}H_{12}FeO$

To a solution of ferrocenecarboxaldehyde **32** (10 g, 46.72 mmol, 1 equiv.) in 250 mL of methanol, sodium borohydride  $NaBH_4$  (2.65 g, 70.08 mmol, 1.5 equiv.) was added within 2 h at 0°C. Slightly brown mixture was warmed up to room temperature and stirred for additional 2 h. 1 L of saturated  $NH_4Cl$  solution was added resulting in a yellow-brown slurry. After 16 h, the product was extracted with dichloromethane, washed three times with 300 mL water, dried over  $MgSO_4$  and concentrated, affording ferrocenemethanol (7.45 g, 74% yield). Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[94]</sup>

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 4.25 – 4.23 (m, 4H), 4.17 – 4.14 (m, 2H), 4.14 – 4.13 (m, 5H), 1.57 (s, 1H).

$^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 88.7, 68.6, 68.5, 68.1, 60.9.

#### Synthesis of 1-(thioacetylmethyl)ferrocene **148**



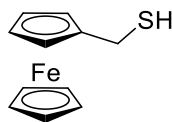
Chemical Formula:  $C_{13}H_{14}FeOS$

In 20 mL of acetone, ferrocenemethanol **147** (2 g, 11.3 mmol, 1 equiv.) was added. Then, thioacetic acid (1.19 mL, 16.94 mmol, 1.5 equiv.) was added, and trifluoroacetic acid (100  $\mu$ L, 0.0013 mmol, 0.1 equiv.) was added and the mixture is stirring overnight. The mixture was partitioned between water and ether. The organic phase was washed with brine, and after drying ( $MgSO_4$ ) and evaporation, the product (1.89 g, 61% yield) was obtained as a yellow solid. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[125]</sup>

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 4.20 – 4.14 (m, 7H), 4.12 – 4.08 (m, 2H), 3.92 (s, 2H), 2.32 (s, 3H).

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 195.5, 69.3, 68.7, 68.8, 30.9, 30.3, 29.4.

#### Synthesis of ferrocenemethanethiol **149**



Chemical Formula:  $C_{11}H_{12}FeS$

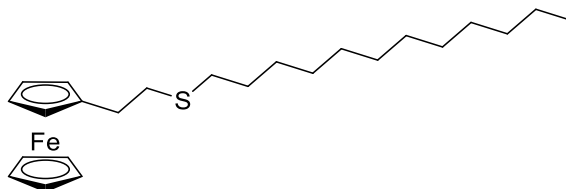
Thioacetylmethylferrocene **148** (1 g, 3.65 mmol, 1 equiv.) was dissolved in 36.5 mL of a mixture EtOH (70%, 25.5 mL) and a solution of 5%  $NaOH$  in water (30 %, 11 mL). After refluxing for 5 hours, the mixture was cooled to room temperature and 10 mL of 5%  $H_3PO_4$  solution was added until acidic pH and the mixture extracted with  $Et_2O$ . The organic phase was washed with brine. After drying ( $MgSO_4$ ), the solvent was evaporated, giving the product (0.846 g, 100% yield) as an orange oily product. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[125]</sup>



## Partie expérimentale

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  : 4.22 – 4.11 (m, 9H), 3.57 – 3.47 (m, 2H), 1.75 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  : 83.8, 68.9, 68.7, 68.3, 24.4.

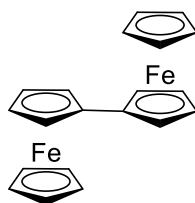
Synthesis of 1-(ethyl dodecyl sulfide)ferrocene **154**

Chemical Formula:  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{FeS}$

In a 25 mL round bottom flask, vinylferrocene **152** (0.100 g, 0.47 mmol, 1 equiv.) was dissolved in freshly distilled toluene (2 mL), under argon at room temperature. To the resulting orange solution, dodecanethiol **153** (0.098 g, 0.56 mmol, 1.2 equiv.) was added dropwise. After reaching a complete dissolution of the starting metallocene, AIBN (0.04 g, 0.020 mmol, 0.04 equiv.) was added. The resulting solution was degassed via three freeze–pump–thaw cycles and subsequently backfilled with oxygen-free argon. The thiol–vinylferrocene reaction was allowed to proceed at 80–85 °C. Progress of the reaction was monitored by TLC (pentane as eluent), when the reactant disappears in TLC, the solvent was evaporated. A column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , pentane:ethyl acetate 9 : 1) allowed to purify the compound (0.163 g, 92% yield). It was isolated as an orange oil.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  : 4.13 (d,  $J = 15.3$  Hz, 9H), 2.66 (dd,  $J = 8.4, 5.6$  Hz, 2H), 2.62 – 2.46 (m, 4H), 1.59 (m, 4H), 1.38 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 1.34 – 1.22 (m, 14H), 0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  : 69.5, 67.0, 68.2, 33.0, 32.4, 31.9, 30.9, 30.4, 30.3, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 29.0, 22.7, 14.1.

Synthesis of biferrocene **158**

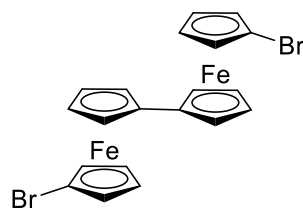
Chemical Formula:  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Fe}_2$

A solution of 2.5 M *n*-butyllithium (0.7 mL, 1.93 mmol, 2 equiv.) in hexane was added to solution of 1',1'''-dibromobiferrocene **159** (0.50, 0.96 mmol, 1 equiv.) in 50 mL anhydrous THF at -30 °C dropwise. The resulting solution was stirred at -30 °C for 2 h. *N,N*-Dimethylformamide (0.15 mL, 1.93 mmol, 2 equiv.) was added dropwise to the mixture at -78 °C over a period of 30 min and then stirred at this temperature for another 2 h. Subsequently, the reaction mixture was warmed to room temperature and stirred for 1 h. After re-cooling to -78 °C, 10 mL distilled water was added dropwise, and then warmed to room temperature. 100 mL icy water was added, and the mixture was extracted with dichloromethane. By column chromatography ( $\text{SiO}_2$ , pentane), the compound (0.200 g, 48% yield) was obtained as a red solid. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[211]</sup>

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  : 4.37 – 4.34 (m, 4H), 4.19 – 4.17 (m, 4H), 4.00 (s, 10H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 77.4, 69.3, 67.8, 66.5.

### Synthesis of 1,1'-dibromoferrocene **159**



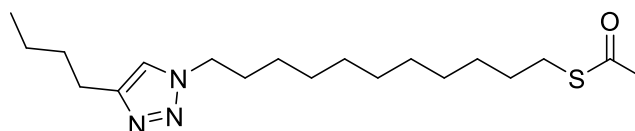
Chemical Formula:  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{Fe}_2$

1,1'-Dibromoferrocene **14** (1.7 g, 4.94 mmol, 1 equiv.) was placed in a 250 mL freshly oven-dried three-necked flask and degassed in vacuo for 2 h. After cooling to  $-78^\circ\text{C}$ , dry THF (70 mL) was transferred into the reaction flask. Then, a 2.5 M solution of *n*-butyllithium (2 mL, 4.94 mmol, 1 equiv.) in hexane was added under an environment of argon gas, and then warmed up to  $-30^\circ\text{C}$  and stirred for 2 h, during which 1-bromo-1'-lithioferrocene gradually precipitated. Solid copper(I) cyanide (442.84 g, 4.94 mmol, 1 equiv.) was then added and the solution was stirred further at  $-30^\circ\text{C}$  for 40 min. After cooling down to  $-78^\circ\text{C}$ , oxygen was bubbled continuously through the solution for 4 h. The reaction mixture was then stirred at room temperature overnight. The resulting solution was then poured into 200 g ice, and then extracted with dichloromethane (100 mL  $\times$  3). The combined organic layers were dried over  $\text{MgSO}_4$  and evaporated at reduced pressure. The residue was crystallized adding pentane, obtaining a red powder (0.387 g, 15% yield).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.39 (s, 4H), 4.27 (s, 4H), 4.16 (s, 4H), 3.93 (s, 4H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 84.7, 84.2, 71.6, 70.6, 69.2, 68.5.

### Synthesis of 11-(4-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)undecan-1-thioacetate **162**



Chemical Formula:  $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{OS}$

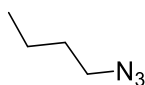
To a 50 mL round-bottom flask, 11-azidoundecan-1-thioacetate **24** (0.271 g, 1 mmol, 1 equiv.) was dissolved in 10 mL EtOH, hexyne **161** (0.082 g, 114  $\mu\text{L}$ , 1 mmol, 1 equiv.) was added and the flask degassed with argon. In a separate flask, sodium ascorbate (0.04 g, 0.2 mmol, 0.2 equiv.) was dissolved in little water (5 mL), and copper (II) sulfate pentahydrate (0.05 g, 0.2 mmol, 0.2 equiv.) dissolved in water (5 mL) was added. After stirring to dissolve completely the two catalysts, these latter were added to the former solution and the solution was refluxed. Then, the reaction mixture was cooled to ambient temperature, and water was added. The aqueous solution was extracted with dichloromethane, and the organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered, and concentrated under low vacuo. A precipitation was observed when pentane added and after filtration the product (0.18 g, 49% yield) was obtained as a solid.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.23 (s, 1H), 4.29 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 2.94 – 2.81 (m, 2H), 2.79 – 2.66 (m, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.92 – 1.85 (m, 1H), 1.72 – 1.49 (m, 6H), 1.44 – 1.14 (m, 17H), 0.93 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 196.1, 115.2, 50.2, 31.6, 30.6, 30.4, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 29.05, 28.98, 28.8, 26.5, 25.4, 22.3, 13.8.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 462.9556 found: 462.9556 ( $[M+Na]^+$  detected)

### Synthesis of 1-azidobutane **164**



Chemical Formula:  $C_4H_9N_3$

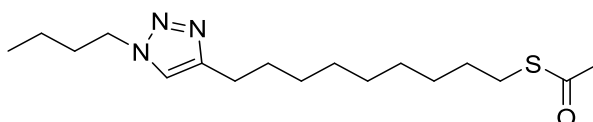
Following the literature.<sup>[165]</sup> To a solution of sodium azide (14.3 g, 0.22 mol, 1.5 equiv.) in water (28 mL) in a two necked round bottom flask equipped with a stirring bar and reflux condenser was added a solution of bromobutane **163** (16.06 mL, 0.15 mol) and THF (5.8 mL) (two phases must be observed the aqueous up and the bottom which is the reactant) and the mixture was heated to reflux for 1 h. When bromobutane was completely consumed, the reaction mixture was allowed to cool to room temperature. The new upper layer was separated by using a separating funnel, washed with  $H_2O$  ( $2 \times 10$  mL) and dried over sodium sulfate. The product was isolated by filtration from  $Na_2SO_4$ . The product (12.7 g, 84% yield) was obtained as a colorless liquid. Analytical data were consistent with those reported in the literature.<sup>[93],[165]</sup>

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 3.39 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 1.86 – 1.77 (m, 2H), 1.53 – 1.37 (m, 2H), 0.91 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H).

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 50.1, 32.6, 19.7, 13.5.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 99.0796 found: 99.0799 ( $[M]^+$  detected)

### Synthesis of *S*-(9-(1-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)nonan-1thioacetate **165**



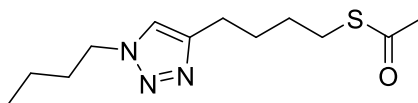
Chemical Formula:  $C_{17}H_{31}N_3OS$

To a 100 mL round-bottom flask, azidobutane **164** (0.66 g, 6.63 mmol, 1.5 equiv.) was dissolved in 10 mL EtOH, *S*-(undec-10-yn-1-yl) ethanethioate **2** (1 g, 4.42 mmol, 1 equiv.) was added and the flask was degassed with argon. In a separate flask, sodium ascorbate (0.219 g, 1.1 mmol, 0.25 equiv.) was dissolved in little water (5 mL), and copper (II) sulfate pentahydrate (0.276 g, 1.1 mmol, 0.25 equiv.) in little water (5 mL). After stirring to dissolve completely the two catalysts, these solutions were added to the former ones and stirred at room temperature for 24 h. After 24 h, water was added. The aqueous solution was extracted with dichloromethane, and the organic layer was dried over  $MgSO_4$ , filtered, and concentrated under low vacuo. The product (0.5 g, 34% yield) could be obtained as a solid after addition of pentane and filtration.

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.24 (s, 1H), 4.31 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.85 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 2.68 (dd,  $J = 16.1, 8.3$  Hz, 2H), 2.31 (s, 3H), 1.86 (dt,  $J = 13.0, 7.5$  Hz, 2H), 1.59 (ddd,  $J = 22.5, 14.5, 7.3$  Hz, 6H), 1.31 (dd,  $J = 15.5, 8.2$  Hz, 10H), 0.95 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H).

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 196.2, 68.2, 32.4, 30.8, 29.6, 29.5, 29.46, 29.43, 29.4, 29.33, 29.28, 29.19, 29.16, 28.9, 19.9, 13.6.

HRMS (ESI MS)  $m/z$ : theor: 326.2261 found: 326.2265 ( $[M+H]^+$  detected)

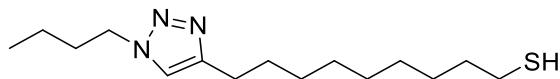
Synthesis of 4-(1-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)butan-1-thioacetate **166**Chemical Formula: C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>OS

To a 500 mL round-bottom flask the appropriate azidobutane **164** (2.08 g, 6.53 mmol, 1 equiv.) was dissolved into EtOH (5 mL), *S*-(hex-5-yn-1-yl) ethanethioate **83** (1.02 g, 6.53 mmol, 1 equiv.) was added and the flask degassed with argon. In a separate flask, sodium ascorbate (0.323 g, 1.63 mmol, 0.30 equiv.) was dissolved in water (2.5 mL), and copper (II) sulfate pentahydrate (0.136 g, 543  $\mu$ mol, 0.10 equiv.) was also dissolved in water (2.5 mL). After total dissolution, the two catalysts were added and stirred at 70°C for 12 h. Then, the reaction mixture was cooled to ambient temperature, and water was added. The aqueous solution was extracted with dichloromethane, and the organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated under low vacuo. The product (0.48 g, 34% yield) is obtained as an oil.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$ : 7.29 (s, 1H), 4.29 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.89 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.69 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.30 (d, *J* = 2.5 Hz, 3H), 1.87 – 1.82 (m, 2H), 1.76 – 1.67 (m, 2H), 1.67 – 1.57 (m, 2H), 1.33 (dq, *J* = 14.8, 7.4 Hz, 2H), 0.94 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$ : 196.1, 148.0, 121.2, 50.4, 32.9, 30.9, 29.7, 29.5, 29.3, 25.6, 20.3, 13.7.

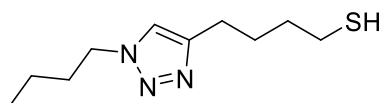
HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 256.1478 found: 256.1479 ([M+H]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 9-(1-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)nonane-1-thiol **167**Chemical Formula: C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>S

To a stirred solution of *S*-(4-(1-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)butan-1-thioacetate **165** (0.1 g, 0.31 mmol, 1 equiv.) in methanol (4 mL) under nitrogen at 23 °C was added sodium thiomethoxide (0.021 g, 0.31 mmol, 1 equiv. 1M solution in MeOH). The reaction mixture was stirred at room temperature for 30 minutes. The solution was then added to aqueous HCl (20 mL/0.1M). The aqueous solution was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated. The product (0.087 g, 100% yield) was obtained as an oil.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.23 (s, 1H), 4.30 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.75 – 2.67 (m, 2H), 2.51 (dd, *J* = 14.7, 7.4 Hz, 2H), 1.88 – 1.81 (m, 2H), 1.67 – 1.58 (m, 4H), 1.31 (dd, *J* = 14.1, 6.3 Hz, 13H), 0.94 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 284.2155 found: 284.2157 ([M+H]<sup>+</sup> detected)

Synthesis of 4-(1-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)butane-1-thiol **168**Chemical Formula: C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>S

## Partie expérimentale

To a stirred solution of *S*-(4-(1-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)butan-1-thioacetate **166** (0.285 g, 0.65 mmol, 1 equiv.) in methanol (8 mL) under nitrogen at 23 °C was added sodium thiomethoxide (0.045 g, 0.65 mmol, 1 equiv. 1M solution in MeOH). The reaction mixture was stirred at room temperature for 30 minutes. The solution was then added to an aqueous HCl (20 mL/0.1M) solution. The aqueous solution was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic layers were combined, washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under reduced pressure. The product (0.25 g, 97% yield) was obtained as an oil.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.31 (td, *J* = 7.3, 1.1 Hz, 2H), 2.72 (dd, *J* = 10.5, 4.3 Hz, 2H), 1.87 (dt, *J* = 15.0, 7.5 Hz, 2H), 1.82 – 1.75 (m, 2H), 1.69 – 1.58 (m, 4H), 1.37 – 1.25 (m, 4H), 0.95 (dd, *J* = 7.7, 7.1 Hz, 3H).

HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 398.1348 found: 398.1348 ([*M*+*H*]<sup>+</sup> detected)

---

Fabrication of **SAM 1**

A 1 mM solution of 11-undecynthioacetate **2** (typically 2.26 mg in 10 mL) in EtOH was bubbled for 5 min with Argon. Then, the substrate was immersed in the ethanolic solution. After letting 24 h at room temperature, the substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

Fabrication of **SAM 2**

A 1 mM solution of the molecule **Fc3** (typically 6 mg in 10 mL) in ethanol was bubbled for 5 min with Argon. Then the substrate was immersed in the ethanolic solution for 24 h at room temperature. The substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

Fabrication of **SAM 3**

A 1 mM solution of a mixture 50/50 of octanethiol and undecynthiol (typically 1.84 mg of undecynthiol and 1.146 mg of octanethiol in 20 mL) in ethanol was bubbled for 5 min with Argon. Then the substrate was immersed in the ethanolic solution for 24 h at room temperature. The substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

Fabrication of **SAM 4**

A 1mM total ethanolic solution of the 1-azidomethyl-1'-thioacetylmethylferrocene **22** (3.3 mg in 5 mL) and two aqueous solution of 0.1mM total of copper sulfate (typically 0.25 mg in 2.5 mL of water) and 0.1 mM total of sodium ascorbate (0.2 mg in 2.5 mL of water) were bubbled for 5 minutes with argon. All the three solutions are mixed to make ethanolic/water solution and bubbled again for 5 minutes. The substrate was immersed in the ethanolic/water solution. After letting the substrate reacting for 24 h at room temperature, the substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

Fabrication of **SAM 5**

## Partie expérimentale

A 1 mM solution of the molecule **22** (typically 3.3 mg in 10 mL) in ethanol was bubbled for 5 min with Argon. Then the substrate was immersed in the ethanolic solution for 24 h at room temperature. The substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

### Fabrication of SAM 6

A 1mM total ethanolic solution of the undecynthioacetate (2.3 mg in 5 mL) and two aqueous solution of 0.1mM total of copper sulfate (typically 0.25 mg in 2.5 mL of water) and 0.1 mM total of sodium ascorbate (0.2 mg in 2.5 mL of water) were bubbled for 5 minutes with argon. All the three solutions are mixed to make ethanolic/water solution and bubbled again for 5 minutes. The substrate was immersed in the ethanolic/water solution. After letting the substrate reacting for 24 h at room temperature, the substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

### Fabrication of SAM 7

A 1 mM solution of the molecule **Fc2** (typically 5.7 mg in 10 mL) in ethanol was bubbled for 5 min with Argon. Then, the substrate was immersed in the ethanolic solution for 24 h at room temperature. The substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

### Fabrication of SAM 8

A 1 mM solution of a mixture 50/50 of octanethiol and 11-azidoundecanethiol (typically 2.2 mg of 11-azidoundecanethiol and 1.46 mg of octanethiol in 20 mL) in ethanol was bubbled for 5 min with Argon. Then the substrate was immersed in the ethanolic solution for 24 h at room temperature. The substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

### Fabrication of SAM 9

A 1mM total ethanolic solution of the 1-ethynyl-1'-thioacetylmethylferrocene **22** (3 mg in 5 mL) and two aqueous solution of 0.1 mM total of copper sulfate (typically 0.25 mg in 2.5 mL of water) and 0.1 mM total of sodium ascorbate (0.2 mg in 2.5 mL of water) were bubbled for 5 minutes with argon. All the three solutions are mixed to make ethanolic/water solution and bubbled again for 5 minutes. The substrate was immersed in the ethanolic/water solution. After letting the substrate reacting for 24 h at room temperature, the substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

### Fabrication of SAM 10

A 1 mM solution of 1-(azidomethyl)-1'-((acetylthio)methyl)ferrocene **22** (typically 3 mg in 10 mL) in ethanol was bubbled for 5 min with Argon. Then the substrate was immersed in the ethanolic solution for 24 h at room temperature. The substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

#### Fabrication of **SAM 11**

A 1mM total ethanolic solution of the 11-azidoundecan-1-thioacetate (typically 2.7 mg in 5 mL) and two aqueous solution of 0.1 mM total of copper sulfate (typically 0.25 mg in 2.5 mL of water) and 0.1 mM total of sodium ascorbate (2 mg in 0.25 mL of water) were bubbled for 5 minutes with argon. All the three solutions are mixed to make ethanolic/water solution and bubbled again for 5 minutes. The substrate was immersed in the ethanolic/water solution. After letting the substrate reacting for 24 h at room temperature, the substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

#### Fabrication of **SAM 12**

A 1 mM solution of a mixture 50/50 of ethanethiol and hexyn-1-thiol (typically 0.6 mg of 11-ethanethiol and 1.14 mg of hexyn-1-thiooctanethiol in 20 mL) in ethanol was bubbled for 5 min with Argon. Then, the substrate was immersed in the ethanolic solution for 24 h at room temperature. The substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

#### Fabrication of **SAM 13**

A 1mM total ethanolic solution of the 1-(4-azidobutyl)-1'-(4-(acetylthio)butyl)ferrocene **67** (4 mg in 5 mL) and two aqueous solution of 0.1 mM total of copper sulfate (typically 0.25 mg in 2.5 mL of water) and 0.1 mM total of sodium ascorbate (0.2 mg in 2.5 mL of water) were bubbled for 5 minutes with argon. All the three solutions are mixed to make ethanolic/water solution and bubbled again for 5 minutes. The substrate was immersed in the ethanolic/water solution. After letting the substrate reacting for 24 h at room temperature, the substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

#### Fabrication of **SAM 14**

A 1 mM solution of 1-(4-azidobutyl)-1'-(4-(acetylthio)butyl)ferrocene **67** (typically 4 mg in 10 mL) in ethanol was bubbled for 5 min with Argon. Then the substrate was immersed in the ethanolic solution for 24 h at room temperature. The substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

#### Fabrication of **SAM 15**

A 1mM total ethanolic solution of the hexyn-1-thioacetate (typically 1.5 mg in 5 mL) and two aqueous solutions of 0.1 mM total of copper sulfate (typically 0.25 mg in 2.5 mL of water) and 0.1 mM total of sodium ascorbate (0.2 mg in 2.5 mL of water) were bubbled for 5 minutes with argon. All the three solutions are mixed to make ethanolic/water solution and bubbled again for 5 minutes. The substrate was immersed in the ethanolic/water solution After letting the substrate reacting for 24 h at room temperature, the substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---



---

#### Fabrication of SAM 16

A 1 mM solution of *S*-(4-(1-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)butan-1-thioacetate **166** (typically around 2.5 mg in 10 mL) in ethanol was bubbled for 5 min with Argon. Then the substrate was immersed in the ethanolic solution for 24 h at room temperature. The substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

#### Fabrication of SAM 17

A 1 mM solution of 11-(4-butyl-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)undecan-1-thioacetate **162** (typically around 3.5 mg in 10 mL) in ethanol was bubbled for 5 min with Argon. Then the substrate was immersed in the ethanolic solution for 24 h at room temperature. The substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

#### Fabrication of SAM 18

A 1 mM solution of undecynthiol (typically around 1.8 mg in 10 mL) in ethanol was bubbled for 5 min with Argon. Then the substrate was immersed in the ethanolic solution for 24 h at room temperature. The substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

#### Fabrication of SAM 20

A 1 mM solution of 1-(4-(4-(4-mercaptobutyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)butyl)ferrocene **97** (typically around 4 mg in 10 mL) in ethanol was bubbled for 5 min with Argon. Then the substrate was immersed in the ethanolic solution for 24 h at room temperature. The substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

#### Fabrication of SAM 21

A 1 mM solution of 2-((11-mercaptoundecyl)oxy)isoindoline-1,3-dione **128** (typically around 3.5 mg in 10 mL) in ethanol was bubbled for 5 min with Argon. Then the substrate was immersed in the ethanolic solution for 24 h at room temperature. The substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

#### Fabrication of SAM 22

A 1 mM solution of hydrazine hydrate (typically around 0.2 mL in 10 mL) in ethanol was bubbled for 5 min with Argon. Then the substrate was immersed in the ethanolic solution for 24 h at room temperature. The substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

#### Fabrication of SAM 23

A 1 mM solution of ferrocenecarboxyaldehyde **32** (typically around 2.1 mg in 10 mL) in ethanol was bubbled for 5 min with Argon. Then the substrate was immersed in the ethanolic solution for 24 h at

## Partie expérimentale

room temperature. The substrate was rinsed with copious amount of ethanol, dichloromethane, water and finally ethanol. The metal substrate was dried with argon.

---

## Bibliographie

- [1] De la récolte aux grains de café vert • La Fabrique du Café <https://www.lafabriqueducafe.fr/culture-cafe/lexique/production/> (accessed Mar 5, 2020).
- [2] ChocoClic. Le séchage des fèves de cacao [https://www.chococlic.com/Le-sechage-des-feves-de-cacao\\_a136.html](https://www.chococlic.com/Le-sechage-des-feves-de-cacao_a136.html) (accessed Mar 5, 2020).
- [3] Le fonctionnement d'une centrale solaire thermique <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-fonctionnement-d-une-centrale-solaire-thermique> (accessed Mar 5, 2020).
- [4] Hirst, L. C. 1.14 - Principles of Solar Energy Conversion. In *Comprehensive Renewable Energy*; Sayigh, A., Ed.; Elsevier: Oxford, 2012; pp 293–313. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087872-0.00115-3>.
- [5] Yamaguchi, M. 1.22 - Multiple Junction Solar Cells. In *Comprehensive Renewable Energy*; Sayigh, A., Ed.; Elsevier: Oxford, 2012; pp 497–514. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087872-0.00126-8>.
- [6] Glunz, S. W.; Preu, R.; Biro, D. 1.16 - Crystalline Silicon Solar Cells: State-of-the-Art and Future Developments. In *Comprehensive Renewable Energy*; Sayigh, A., Ed.; Elsevier: Oxford, 2012; pp 353–387. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087872-0.00117-7>.
- [7] Zeman, M.; Schropp, R. E. I. 1.17 - Thin-Film Silicon PV Technology. In *Comprehensive Renewable Energy*; Sayigh, A., Ed.; Elsevier: Oxford, 2012; pp 389–398. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087872-0.00119-0>.
- [8] Hagfeldt, A.; Cappel, U. B.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H.; Gibson, E. A. 1.21 - Mesoporous Dye-Sensitized Solar Cells. In *Comprehensive Renewable Energy*; Sayigh, A., Ed.; Elsevier: Oxford, 2012; pp 481–496. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087872-0.00123-2>.
- [9] Peng, H.; Sun, X.; Weng, W.; Fang, X. 5 - Energy Harvesting Based on Polymer. In *Polymer Materials for Energy and Electronic Applications*; Peng, H., Sun, X., Weng, W., Fang, X., Eds.; Academic Press, 2017; pp 151–196. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811091-1.00005-7>.
- [10] Sahoo, S. K.; Manoharan, B.; Sivakumar, N. Chapter 1 - Introduction: Why Perovskite and Perovskite Solar Cells? In *Perovskite Photovoltaics*; Thomas, S., Thankappan, A., Eds.; Academic Press, 2018; pp 1–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812915-9.00001-0>.
- [11] Perovskite Solar Cells | Photovoltaic Research | NREL <https://www.nrel.gov/pv/perovskite-solar-cells.html> (accessed Mar 5, 2020).
- [12] Nozik, A. J. Quantum Dot Solar Cells. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2002**, *14* (1), 115–120. [https://doi.org/10.1016/S1386-9477\(02\)00374-0](https://doi.org/10.1016/S1386-9477(02)00374-0).
- [13] Pillai, S.; Green, M. A. 1.30 - Plasmonics for Photovoltaics. In *Comprehensive Renewable Energy*; Sayigh, A., Ed.; Elsevier: Oxford, 2012; pp 641–656. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087872-0.00147-5>.
- [14] Best Research-Cell Efficiency Chart <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed Mar 5, 2020).
- [15] Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of P-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics* **1961**, *32* (3), 510–519. <https://doi.org/10.1063/1.1736034>.
- [16] Wave-particle duality <http://physics.bu.edu/py106/notes/Duality.html> (accessed Mar 5, 2020).
- [17] Brown, W. C.; Mims, J. R. The Microwave-Powered Helicopter System. *Journal of Microwave Power* **1967**, *2* (4), 111–122. <https://doi.org/10.1080/00222739.1967.11688660>.
- [18] Donchev, E.; Pang, J. S.; Gammon, P. M.; Centeno, A.; Xie, F.; Petrov, P. K.; Breeze, J. D.; Ryan, M. P.; Riley, D. J.; Alford, N. McN. The Rectenna Device: From Theory to Practice (a Review). *MRS Energy & Sustainability* **2014**, *1*, E1. <https://doi.org/10.1557/mre.2014.6>.
- [19] Bailey, R. L. A Proposed New Concept for a Solar-Energy Converter. *Journal of Engineering for Power* **1972**, *94* (2), 73–77. <https://doi.org/10.1115/1.3445660>.
- [20] Joshi, S.; Moddel, G. Efficiency Limits of Rectenna Solar Cells: Theory of Broadband Photon-Assisted Tunneling. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102* (8), 083901. <https://doi.org/10.1063/1.4793425>.
- [21] Jayaswal, G.; Belkadi, A.; Meredov, A.; Pelz, B.; Moddel, G.; Shamim, A. Optical Rectification through an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based MIM Passive Rectenna at 28.3 THz. *Materials Today Energy* **2018**, *7*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.11.002>.
- [22] Ward, D. R.; Hüser, F.; Pauly, F.; Cuevas, J. C.; Natelson, D. Optical Rectification and Field Enhancement in a Plasmonic Nanogap. *Nature Nanotechnology* **2010**, *5* (10), 732–736. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.176>.
- [23] Davids, P. S.; Jarecki, R. L.; Starbuck, A.; Burckel, D. B.; Kadlec, E. A.; Ribaud, T.; Shaner, E. A.; Peters, D. W. Infrared Rectification in a Nanoantenna-Coupled Metal-Oxide-Semiconductor Tunnel Diode. *Nature Nanotechnology* **2015**, *10* (12), 1033–1038. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.216>.
- [24] Sharma, A.; Singh, V.; Bougher, T. L.; Cola, B. A. A Carbon Nanotube Optical Rectenna. *Nature Nanotechnology* **2015**, *10* (12), 1027–1032. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.220>.
- [25] Reynaud, C. A.; Duché, D.; Le Rouzo, J.; Nasser, A.; Nony, L.; Pourcin, F.; Margeat, O.; Ackermann, J.; Berginc, G.; Nijhuis, C. A.; et al. Enhancing Reproducibility and Nonlocal Effects in Film-Coupled Nanoantennas. *Advanced Optical Materials* **2018**, *6* (23), 1801177. <https://doi.org/10.1002/adom.201801177>.

- [26] Deeb, C.; Bachelot, R.; Plain, J.; Baudrion, A.-L.; Jradi, S.; Bouhelier, A.; Soppera, O.; Jain, P. K.; Huang, L.; Ecoffet, C.; Balan, L.; Royer, P. Quantitative Analysis of Localized Surface Plasmons Based on Molecular Probing. *ACS Nano* **2010**, *4* (8), 4579–4586. <https://doi.org/10.1021/nn101017b>.
- [27] Gou, J.; Zhang, T.; Wang, J.; Jiang, Y. Spiral Antenna-Coupled Microbridge Structures for THz Application. *Nanoscale Research Letters* **2017**, *12* (1), 91. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1857-7>.
- [28] Gruber, C. M.; Herrmann, L. O.; Olziersky, A.; Puebla-Hellmann, G. F.; Drechsler, U.; Arx, T. von; Bachmann, M.; Koch, M.; Lapin, Z. J.; Venkatesan, K.; Novotny, L.; Lörtscher, E. Fabrication of Bow-Tie Antennas with Mechanically Tunable Gap Sizes below 5 Nm for Single-Molecule Emission and Raman Scattering. In *2015 IEEE 15th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*; 2015; pp 20–24. <https://doi.org/10.1109/NANO.2015.7388978>.
- [29] Ivan S. Maksymov; Isabelle Staude; Andrey E. Miroshnichenko; Yuri S. Kivshar. Optical Yagi-Uda Nanoantennas. *Nanophotonics* **2012**, *1* (1), 65–81. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2012-0005>.
- [30] Dregely, D.; Taubert, R.; Dorfmueller, J.; Vogelgesang, R.; Kern, K.; Giessen, H. 3D Optical Yagi-Uda Nanoantenna Array. *Nature Communications* **2011**, *2* (1), 267. <https://doi.org/10.1038/ncomms1268>.
- [31] Farhang, A.; Siegfried, T.; Ekinici, Y.; Sigg, H. C.; Martin, O. J. F. Large-Scale Sub-100 Nm Compound Plasmonic Grating Arrays to Control the Interaction between Localized and Propagating Plasmons. *Journal of Nanophotonics* **2014**, *8* (1), 1 – 10. <https://doi.org/10.1117/1.JNP.8.083897>.
- [32] Chakrabarty, A.; Wang, F.; Minkowski, F.; Sun, K.; Wei, Q.-H. Cavity Modes and Their Excitations in Elliptical Plasmonic Patch Nanoantennas. *Opt. Express* **2012**, *20* (11), 11615–11624. <https://doi.org/10.1364/OE.20.011615>.
- [33] Hoang, T. B.; Mikkelsen, M. H. Broad Electrical Tuning of Plasmonic Nanoantennas at Visible Frequencies. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108* (18), 183107. <https://doi.org/10.1063/1.4948588>.
- [34] Lin, Q.-Y.; Li, Z.; Brown, K. A.; O'Brien, M. N.; Ross, M. B.; Zhou, Y.; Butun, S.; Chen, P.-C.; Schatz, G. C.; Dravid, V. P.; et al. Strong Coupling between Plasmonic Gap Modes and Photonic Lattice Modes in DNA-Assembled Gold Nanocube Arrays. *Nano Lett.* **2015**, *15* (7), 4699–4703. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01548>.
- [35] Clément Reynaud. Nanoantennes rectifiantes pour la conversion de lumière en électricité. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Aix-Marseille Université (AMU), 2019. Français. <tel:02556627>.
- [36] Liang, S.; Fang, Y.; Xing, D.; Zhang, Z.; Wang, J.; Guo, H.; Zhang, L.; Gu, G.; Feng, Z. GaN Planar Schottky Barrier Diode with Cut-off Frequency of 902 GHz. *Electronics Letters* **2016**, *52* (16), 1408–1410. <https://doi.org/10.1049/el.2016.1937>.
- [37] Grover, S.; Moddel, G. Engineering the Current–Voltage Characteristics of Metal–Insulator–Metal Diodes Using Double-Insulator Tunnel Barriers. *Solid-State Electronics* **2012**, *67* (1), 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2011.09.004>.
- [38] Jayaswal, G.; Belkadi, A.; Meredov, A.; Pelz, B.; Moddel, G.; Shamim, A. Optical Rectification through an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based MIM Passive Rectenna at 28.3 THz. *Materials Today Energy* **2018**, *7*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.11.002>.
- [39] Shah, E. H.; Brown, B.; Cola, B. A. A Study of Electrical Resistance in Carbon Nanotube–Insulator–Metal Diode Arrays for Optical Rectenna. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **2017**, *16* (2), 230–238. <https://doi.org/10.1109/TNANO.2017.2656066>.
- [40] Zhu, Z.; Joshi, S.; Grover, S.; Moddel, G. Graphene Geometric Diodes for Terahertz Rectennas. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2013**, *46* (18), 185101. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/18/185101>.
- [41] Aviram, A.; Ratner, M. A. Molecular Rectifiers. *Chemical Physics Letters* **1974**, *29* (2), 277–283. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85031-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85031-1).
- [42] Perepichka, D. F.; Bryce, M. R.; McInnes, E. J. L.; Zhao, J. P. The First Tetrathiafulvalene– $\Sigma$ –Polynitrofluorene Diads: Low HOMO–LUMO Gap, Amphoteric Redox Behavior, and Charge Transfer Properties. *Org. Lett.* **2001**, *3* (10), 1431–1434. <https://doi.org/10.1021/ol015581r>.
- [43] Dumur, F.; Guégano, X.; Gautier, N.; Liu, S.-X.; Neels, A.; Decurtins, S.; Hudhomme, P. Approaches to Fused Tetrathiafulvalene/Tetracyanoquinodimethane Systems. *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, *2009* (36), 6341–6354. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200900985>.
- [44] Jayamurugan, G.; Gowri, V.; Hernández, D.; Martin, S.; González-Orive, A.; Dengiz, C.; Dumele, O.; Pérez-Murano, F.; Gisselbrecht, J.-P.; Boudon, C.; et al. Design and Synthesis of Aviram–Ratner-Type Dyads and Rectification Studies in Langmuir–Blodgett (LB) Films. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22* (30), 10539–10547. <https://doi.org/10.1002/chem.201505216>.
- [45] Perepichka, D. F.; Bryce, M. R.; Pearson, C.; Petty, M. C.; McInnes, E. J. L.; Zhao, J. P. A Covalent Tetrathiafulvalene–Tetracyanoquinodimethane Diad: Extremely Low HOMO–LUMO Gap, Thermoexcited Electron Transfer, and High-Quality Langmuir–Blodgett Films. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (38), 4636–4639. <https://doi.org/10.1002/anie.200351876>.
- [46] Metzger, R. M. Unimolecular Electrical Rectifiers. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (9), 3803–3834. <https://doi.org/10.1021/cr020413d>.

- <sup>[47]</sup> Perepichka, D. F.; Bryce, M. R.; McInnes, E. J. L.; Zhao, J. P. The First Tetrathiafulvalene- $\Sigma$ -Polynitrofluorene Diads: Low HOMO-LUMO Gap, Amphoteric Redox Behavior, and Charge Transfer Properties. *Org. Lett.* **2001**, *3* (10), 1431–1434. <https://doi.org/10.1021/ol1015581r>.
- <sup>[48]</sup> Jayamurugan, G.; Gowri, V.; Hernández, D.; Martín, S.; González-Orive, A.; Dengiz, C.; Dumele, O.; Pérez-Murano, F.; Gisselbrecht, J.-P.; Boudon, C.; et al. Design and Synthesis of Aviram-Ratner-Type Dyads and Rectification Studies in Langmuir-Blodgett (LB) Films. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22* (30), 10539–10547. <https://doi.org/10.1002/chem.201505216>.
- <sup>[49]</sup> Perepichka, D. F.; Bryce, M. R.; Pearson, C.; Petty, M. C.; McInnes, E. J. L.; Zhao, J. P. A Covalent Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane Diad: Extremely Low HOMO-LUMO Gap, Thermoexcited Electron Transfer, and High-Quality Langmuir-Blodgett Films. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (38), 4636–4639. <https://doi.org/10.1002/anie.200351876>.
- <sup>[50]</sup> Perrin, M. L.; Galán, E.; Eelkema, R.; Thijssen, J. M.; Grozema, F.; van der Zant, H. S. J. A Gate-Tunable Single-Molecule Diode. *Nanoscale* **2016**, *8* (16), 8919–8923. <https://doi.org/10.1039/C6NR00735J>.
- <sup>[51]</sup> Díez-Pérez, I.; Hihath, J.; Lee, Y.; Yu, L.; Adamska, L.; Kozhushner, M. A.; Oleynik, I. I.; Tao, N. Rectification and Stability of a Single Molecular Diode with Controlled Orientation. *Nature Chemistry* **2009**, *1* (8), 635–641. <https://doi.org/10.1038/nchem.392>.
- <sup>[52]</sup> Chen, X.; Roemer, M.; Yuan, L.; Du, W.; Thompson, D.; del Barco, E.; Nijhuis, C. A. Molecular Diodes with Rectification Ratios Exceeding 105 Driven by Electrostatic Interactions. *Nature Nanotechnology* **2017**, *12* (8), 797–803. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.110>.
- <sup>[53]</sup> Thuo, M. M.; Reus, W. F.; Nijhuis, C. A.; Barber, J. R.; Kim, C.; Schulz, M. D.; Whitesides, G. M. Odd-Even Effects in Charge Transport across Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (9), 2962–2975. <https://doi.org/10.1021/ja1090436>.
- <sup>[54]</sup> Wang, S.; Wei, M.-Z.; Hu, G.-C.; Wang, C.-K.; Zhang, G.-P. Mechanisms of the Odd-Even Effect and Its Reversal in Rectifying Performance of Ferrocenyl-*n*-Alkanethiolate Molecular Diodes. *Organic Electronics* **2017**, *49*, 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.06.025>.
- <sup>[55]</sup> Nerngchamnong, N.; Yuan, L.; Qi, D.-C.; Li, J.; Thompson, D.; Nijhuis, C. A. The Role of van Der Waals Forces in the Performance of Molecular Diodes. *Nature Nanotechnology* **2013**, *8* (2), 113–118. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.238>.
- <sup>[56]</sup> Yuan, L.; Nerngchamnong, N.; Cao, L.; Hamoudi, H.; del Barco, E.; Roemer, M.; Sriramula, R. K.; Thompson, D.; Nijhuis, C. A. Controlling the Direction of Rectification in a Molecular Diode. *Nature Communications* **2015**, *6*, 6324. <https://doi.org/10.1038/ncomms7324>.
- <sup>[57]</sup> Wang, D.; Fracasso, D.; Nurbawono, A.; Annadata, H. V.; Sangeeth, C. S. S.; Yuan, L.; Nijhuis, C. A. Tuning the Tunneling Rate and Dielectric Response of SAM-Based Junctions via a Single Polarizable Atom. *Advanced Materials* **2015**, *27* (42), 6689–6695. <https://doi.org/10.1002/adma.201502968>.
- <sup>[58]</sup> Yuan, L.; Wang, L.; Garrigues, A. R.; Jiang, L.; Annadata, H. V.; Antonana, M. A.; Barco, E.; Nijhuis, C. A. Transition from Direct to Inverted Charge Transport Marcus Regions in Molecular Junctions via Molecular Orbital Gating. *Nature Nanotechnology* **2018**, *13* (4), 322. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0068-4>.
- <sup>[59]</sup> Jiang, L.; Yuan, L.; Cao, L.; Nijhuis, C. A. Controlling Leakage Currents: The Role of the Binding Group and Purity of the Precursors for Self-Assembled Monolayers in the Performance of Molecular Diodes. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (5), 1982–1991. <https://doi.org/10.1021/ja411116n>.
- <sup>[60]</sup> Trasobares, J.; Vuillaume, D.; Théron, D.; Clément, N. A 17 GHz Molecular Rectifier. *Nature Communications* **2016**, *7* (1), 12850. <https://doi.org/10.1038/ncomms12850>.
- <sup>[61]</sup> Nijhuis, C. A.; Reus, W. F.; Whitesides, G. M. Mechanism of Rectification in Tunneling Junctions Based on Molecules with Asymmetric Potential Drops. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (51), 18386–18401. <https://doi.org/10.1021/ja108311j>.
- <sup>[62]</sup> Valkenier, H.; Huisman, E. H.; van Hal, P. A.; de Leeuw, D. M.; Chiechi, R. C.; Hummelen, J. C. Formation of High-Quality Self-Assembled Monolayers of Conjugated Dithiols on Gold: Base Matters. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (13), 4930–4939. <https://doi.org/10.1021/ja110358t>.
- <sup>[63]</sup> Metzger, R. M.; Chen, B.; Höpfner, U.; Lakshmikantham, M. V.; Vuillaume, D.; Kawai, T.; Wu, X.; Tachibana, H.; Hughes, T. V.; Sakurai, H.; et al. Unimolecular Electrical Rectification in Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (43), 10455–10466. <https://doi.org/10.1021/ja971811e>.
- <sup>[64]</sup> Hussain, S. A.; Dey, B.; Bhattacharjee, D.; Mehta, N. Unique Supramolecular Assembly through Langmuir-Blodgett (LB) Technique. *Heliyon* **2018**, *4* (12), e01038. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e01038>.
- <sup>[65]</sup> Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Self-Assembled Monolayers of Thiols and Dithiols on Gold: New Challenges for a Well-Known System. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (5), 1805–1834. <https://doi.org/10.1039/B907301A>.
- <sup>[66]</sup> Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 1103–1170. <https://doi.org/10.1021/cr0300789>.



- [67] Truong Khoa Tran. Systèmes Conjugués Linéaires Immobilisés sur Or pour l'Electronique Moléculaire. Autre. Université d'Angers, 2006. Français. <tel:00338039>
- [68] Godin, M.; Tabard-Cossa, V.; Miyahara, Y.; Monga, T.; Williams, P. J.; Beaulieu, L. Y.; Bruce Lennox, R.; Grutter, P. Cantilever-Based Sensing: The Origin of Surface Stress and Optimization Strategies. *Nanotechnology* **2010**, *21* (7), 075501. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/7/075501>.
- [69] Jans, K.; Bonroy, K.; De Palma, R.; Reekmans, G.; Jans, H.; Laureyn, W.; Smet, M.; Borghs, G.; Maes, G. Stability of Mixed PEO–Thiol SAMs for Biosensing Applications. *Langmuir* **2008**, *24* (8), 3949–3954. <https://doi.org/10.1021/la703718t>.
- [70] Delamarche, Emmanuel.; Michel, Bruno.; Biebuyck, H. A.; Gerber, C. Golden Interfaces: The Surface of Self-Assembled Monolayers. *Advanced Materials* **1996**, *8* (9), 719–729. <https://doi.org/10.1002/adma.19960080903>.
- [71] Tour, J. M.; Jones, L.; Pearson, D. L.; Lamba, J. J. S.; Burgin, T. P.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Parikh, A. N.; Atre, S. Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Conjugated Thiols, .Alpha.,.Omega.-Dithiols, and Thioacetyl-Containing Adsorbates. Understanding Attachments between Potential Molecular Wires and Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (37), 9529–9534. <https://doi.org/10.1021/ja00142a021>.
- [72] Kang, Y.; Won, D.-J.; Kim, S. R.; Seo, K.; Choi, H.-S.; Lee, G.; Noh, Z.; Lee, T. S.; Lee, C. Self-Assembled Monolayer of the Aromatic Thioacetate on the Gold Surface. *Materials Science and Engineering: C* **2004**, *24* (1), 43–46. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2003.09.042>.
- [73] Béthencourt, M. I.; Srisombat, L.; Chinwangso, P.; Lee, T. R. SAMs on Gold Derived from the Direct Adsorption of Alkanethioacetates Are Inferior to Those Derived from the Direct Adsorption of Alkanethiols. *Langmuir* **2009**, *25* (3), 1265–1271. <https://doi.org/10.1021/la803179q>.
- [74] Lau, K. H. A.; Huang, C.; Yakovlev, N.; Chen, Z. K.; O'Shea, S. J. Direct Adsorption and Monolayer Self-Assembly of Acetyl-Protected Dithiols. *Langmuir* **2006**, *22* (7), 2968–2971. <https://doi.org/10.1021/la053248g>.
- [75] Ciszek, J. W.; Stewart, M. P.; Tour, J. M. Spontaneous Assembly of Organic Thiocyanates on Gold Surfaces. Alternative Precursors for Gold Thiolate Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (41), 13172–13173. <https://doi.org/10.1021/ja0472477>.
- [76] Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (11), 2004–2021. [https://doi.org/10.1002/1522-3773\(20010601\)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1522-3773(20010601)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5).
- [77] Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41* (14), 2596–2599. [https://doi.org/10.1002/1522-3773\(20020715\)41:14<2596::AID-ANIE2596>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1522-3773(20020715)41:14<2596::AID-ANIE2596>3.0.CO;2-4).
- [78] Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (9), 3057–3064. <https://doi.org/10.1021/jo011148j>.
- [79] Srinivasan, R.; Tan, L. P.; Wu, H.; Yang, P.-Y.; Kalesh, K. A.; Yao, S. Q. High-Throughput Synthesis of Azide Libraries Suitable for Direct “Click” Chemistry and in Situ Screening. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7* (9), 1821–1828. <https://doi.org/10.1039/B902338K>.
- [80] Moses, J. E.; Moorhouse, A. D. The Growing Applications of Click Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (8), 1249–1262. <https://doi.org/10.1039/B613014N>.
- [81] Worrell, B. T.; Malik, J. A.; Fokin, V. V. Direct Evidence of a Dinuclear Copper Intermediate in Cu(I)-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloadditions. *Science* **2013**, *340* (6131), 457–460. <https://doi.org/10.1126/science.1229506>.
- [82] Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V. V.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (1), 210–216. <https://doi.org/10.1021/ja0471525>.
- [83] Click Chemistry, a newer approach to the synthesis of drug-like molecules <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/technology-spotlights/click.html> (accessed Mar 9, 2020).
- [84] Click Chemistry <https://www.tcichemicals.com/en/ru/product/pick/click-chemistry.html> (accessed Mar 9, 2020).
- [85] Van der Meer, S. B.; Loza, K.; Wey, K.; Heggen, M.; Beuck, C.; Bayer, P.; Epple, M. Click Chemistry on the Surface of Ultrasmall Gold Nanoparticles (2 Nm) for Covalent Ligand Attachment Followed by NMR Spectroscopy. *Langmuir* **2019**, *35* (22), 7191–7204. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00295>.
- [86] Cesbron, M.; Levillain, E.; Breton, T.; Gautier, C. Click Chemistry: A Versatile Method for Tuning the Composition of Mixed Organic Layers Obtained by Reduction of Diazonium Cations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (44), 37779–37782. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16954>.

- <sup>[87]</sup> Chelmowski, R.; Käfer, D.; Köster, S. D.; Klasen, T.; Winkler, T.; Terfort, A.; Metzler-Nolte, N.; Wöll, C. Postformation Modification of SAMs: Using Click Chemistry to Functionalize Organic Surfaces. *Langmuir* **2009**, *25* (19), 11480–11485. <https://doi.org/10.1021/la9012813>.
- <sup>[88]</sup> Park, S.; Yousaf, M. N. An Interfacial Oxime Reaction To Immobilize Ligands and Cells in Patterns and Gradients to Photoactive Surfaces. *Langmuir* **2008**, *24* (12), 6201–6207. <https://doi.org/10.1021/la8005663>.
- <sup>[89]</sup> Collman, J. P.; Devaraj, N. K.; Chidsey, C. E. D. “Clicking” Functionality onto Electrode Surfaces. *Langmuir* **2004**, *20* (4), 1051–1053. <https://doi.org/10.1021/la0362977>.
- <sup>[90]</sup> Ciampi, S.; Eggers, P. K.; Le Saux, G.; James, M.; Harper, J. B.; Gooding, J. J. Silicon (100) Electrodes Resistant to Oxidation in Aqueous Solutions: An Unexpected Benefit of Surface Acetylene Moieties. *Langmuir* **2009**, *25* (4), 2530–2539. <https://doi.org/10.1021/la803710d>.
- <sup>[91]</sup> Collman, J. P.; Devaraj, N. K.; Eberspacher, T. P. A.; Chidsey, C. E. D. Mixed Azide-Terminated Monolayers: A Platform for Modifying Electrode Surfaces. *Langmuir* **2006**, *22* (6), 2457–2464. <https://doi.org/10.1021/la052947q>.
- <sup>[92]</sup> Lee, J. K.; Chi, Y. S.; Choi, I. S. Reactivity of Acetylenyl-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold: Triazole Formation. *Langmuir* **2004**, *20* (10), 3844–3847. <https://doi.org/10.1021/la049748b>.
- <sup>[93]</sup> Ciampi, S.; Böcking, T.; Kilian, K. A.; James, M.; Harper, J. B.; Gooding, J. J. Functionalization of Acetylene-Terminated Monolayers on Si(100) Surfaces: A Click Chemistry Approach. *Langmuir* **2007**, *23* (18), 9320–9329. <https://doi.org/10.1021/la701035g>.
- <sup>[94]</sup> Ciampi, S.; Eggers, P. K.; Le Saux, G.; James, M.; Harper, J. B.; Gooding, J. J. Silicon (100) Electrodes Resistant to Oxidation in Aqueous Solutions: An Unexpected Benefit of Surface Acetylene Moieties. *Langmuir* **2009**, *25* (4), 2530–2539. <https://doi.org/10.1021/la803710d>.
- <sup>[95]</sup> Ciampi, S.; Le Saux, G.; Harper, J. B.; Gooding, J. J. Optimization of Click Chemistry of Ferrocene Derivatives on Acetylene-Functionalized Silicon(100) Surfaces. *Electroanalysis* **2008**, *20* (14), 1513–1519. <https://doi.org/10.1002/elan.200804241>.
- <sup>[96]</sup> Escorihuela, J.; Marcelis, A. T. M.; Zuilhof, H. Metal-Free Click Chemistry Reactions on Surfaces. *Advanced Materials Interfaces* **2** (13), 1500135. <https://doi.org/10.1002/admi.201500135>.
- <sup>[97]</sup> Boncheva, M.; Scheibler, L.; Lincoln, P.; Vogel, H.; Åkerman, B. Design of Oligonucleotide Arrays at Interfaces. *Langmuir* **1999**, *15* (13), 4317–4320. <https://doi.org/10.1021/la981702t>.
- <sup>[98]</sup> Park, S.; Yousaf, M. N. An Interfacial Oxime Reaction To Immobilize Ligands and Cells in Patterns and Gradients to Photoactive Surfaces. *Langmuir* **2008**, *24* (12), 6201–6207. <https://doi.org/10.1021/la8005663>.
- <sup>[99]</sup> KEALY, T. J.; PAUSON, P. L. A New Type of Organo-Iron Compound. *Nature* **1951**, *168* (4285), 1039–1040. <https://doi.org/10.1038/1681039b0>.
- <sup>[100]</sup> Miller, S. A.; Tebboth, J. A.; Tremaine, J. F. 114. Dicyclopentadienyliron. *J. Chem. Soc.* **1952**, No. 0, 632–635. <https://doi.org/10.1039/JR9520000632>.
- <sup>[101]</sup> Fischer E. O.; Pfab W. Cyclopentadien-Metallkomplexe, Ein Neuer Typ Metallorganischer Verbindungen. *znb* **2014**, *7* (7), 377. <https://doi.org/10.1515/znb-1952-0701>.
- <sup>[102]</sup> Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B. THE STRUCTURE OF IRON BIS-CYCLOPENTADIENYL. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74* (8), 2125–2126. <https://doi.org/10.1021/ja01128a527>.
- <sup>[103]</sup> Astruc, D. Why Is Ferrocene so Exceptional? *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, *2017* (1), 6–29. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600983>.
- <sup>[104]</sup> Amer, W. A.; Wang, L.; Amin, A. M.; Ma, L.; Yu, H. Recent Progress in the Synthesis and Applications of Some Ferrocene Derivatives and Ferrocene-Based Polymers. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2010**, *20* (4), 605–615. <https://doi.org/10.1007/s10904-010-9373-6>.
- <sup>[105]</sup> Pietschnig, R. Polymers with Pendant Ferrocenes. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (19), 5216–5231. <https://doi.org/10.1039/C6CS00196C>.
- <sup>[106]</sup> Floris, B. Ferrocene in Agriculture: From Agrochemicals and Soil Remediation to Selective Chemosensors. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture* **2015**, *2* (1), 15. <https://doi.org/10.1186/s40538-015-0038-0>.
- <sup>[107]</sup> Gómez Arrayás, R.; Adrio, J.; Carretero, J. C. Recent Applications of Chiral Ferrocene Ligands in Asymmetric Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (46), 7674–7715. <https://doi.org/10.1002/anie.200602482>.
- <sup>[108]</sup> Plazuk, D.; Zakrzewski, J. Friedel–Craft Type Reaction of Ferrocene with  $\beta$ -Ketoesters. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (24), 8672–8674. <https://doi.org/10.1021/jo025717e>.
- <sup>[109]</sup> Zhou, W.; Wang, L.; Yu, H.; Zain-ul-Abdin; Yang, X.; Chen, Q.; Wang, J. Synthesis of a Novel Ferrocene-Based Epoxy Compound and Its Burning Rate Catalytic Property. *RSC Adv.* **2016**, *6* (59), 53679–53687. <https://doi.org/10.1039/C6RA07616E>.
- <sup>[110]</sup> Bejblová-Voláková, M.; Vlk, J.; Procházková, D. Acylation of Ferrocene with Adamantoyl Chloride and Cinnamoyl Chloride. *Topics in Catalysis* **2010**, *53* (19), 1411–1418. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9601-x>.
- <sup>[111]</sup> Plazuk, D.; Zakrzewski, J. Friedel–Craft Acylation of Ferrocene with Alkynoic Acids. *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694* (12), 1802–1806. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.01.007>.



- [112] Bozak, R. E. Acetylation of Ferrocene: A Chromatography Experiment for Elementary Organic Laboratory. *J. Chem. Educ.* **1966**, *43* (2), 73. <https://doi.org/10.1021/ed043p73>.
- [113] Kelly, W. J.; Belabassi, Y.; Gouault-Bironneau, S.; Montchamp, J.-L. 1,1'-Bis(Diphenylphosphino)Ferrocene. In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; American Cancer Society, 2006. <https://doi.org/10.1002/047084289X.rb161.pub2>.
- [114] Broussier, R.; Abdulla, A.; Gautheron, B. Synthèse de Ferrocènes Hétérodisubstitués à Ancrage Soufre Ou Sélénium via Un Précurseur Original Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>ELi)<sub>2</sub>,2THF (E= S, Se). Nouvelle Préparation Des Ferrocènes 1,1'-Dithiol et -Disélenol. *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, *332* (1), 165–173. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(87\)85135-5](https://doi.org/10.1016/0022-328X(87)85135-5).
- [115] Balavoine, G. G. A.; Doisneau, G.; Fillebeen-Khan, T. An Improved Synthesis of Ferrocene-1,1'-Dicarbaldehyde. *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *412* (3), 381–382. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(91\)86082-2](https://doi.org/10.1016/0022-328X(91)86082-2).
- [116] Erb, W.; Levanen, G.; Roisnel, T.; Dorcet, V. Application of the Curtius Rearrangement to the Synthesis of 1'-Aminoferrocene-1-Carboxylic Acid Derivatives. *New J. Chem.* **2018**, *42* (5), 3808–3818. <https://doi.org/10.1039/C7NJ05020H>.
- [117] Inkpen, M. S.; Du, S.; Driver, M.; Albrecht, T.; Long, N. J. Oxidative Purification of Halogenated Ferrocenes. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (8), 2813–2816. <https://doi.org/10.1039/C2DT32779A>.
- [118] Rebiere, F.; Samuel, O.; Kagan, H. B. A Convenient Method for the Preparation of Monolithioferrocene. *Tetrahedron Letters* **1990**, *31* (22), 3121–3124. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)94710-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)94710-5).
- [119] Rausch, M. D.; Ciappenelli, D. J. Organometallic  $\pi$ -Complexes XII. The Metalation of Benzene and Ferrocene by n-Butyllithium-N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine. *Journal of Organometallic Chemistry* **1967**, *10* (1), 127–136. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)81725-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)81725-8).
- [120] Rausch, M. D.; Moser, G. A.; Meade, C. F. The Isolation, Characterization and Synthetic Utility of Several Solid Organolithium Compounds. *Journal of Organometallic Chemistry* **1973**, *51*, 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)93496-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)93496-X).
- [121] Lai, L.-L.; Dong, T.-Y. A Novel Method to Synthesize Unsymmetrical Disubstituted Ferrocenes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, No. 20, 2347–2348. <https://doi.org/10.1039/C39940002347>.
- [122] Misterkiewicz, B.; Dabard, R.; Patin, H. Substitution Electrophile Du Ferrocene et Du Dimethylferrocene Par Les Derives Carbonyles Protones: II. Influence Des Effets Stériques et Consistentationnels Lors de La Synthèse Des  $\alpha$ -Ferrocénylcarbinols. *Tetrahedron* **1985**, *41* (9), 1685–1692. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)96482-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)96482-8).
- [123] Ratajczak, A.; Misterkiewicz, B. Thiomethylation of Ferrocene. *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, *179* (2), 181–185. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)95220-3](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)95220-3).
- [124] Casas-Solvas, J. M.; Vargas-Berenguel, A.; Capitán-Vallvey, L. F.; Santoyo-González, F. Convenient Methods for the Synthesis of Ferrocene–Carbohydrate Conjugates. *Org. Lett.* **2004**, *6* (21), 3687–3690. <https://doi.org/10.1021/ol048665j>.
- [125] Misterkiewicz, B.; Dabard, R.; Darchen, A.; Patin, H. Méthode générale de synthèse à partir d' $\alpha$ -ferrocénylcarbinols de nouveaux thiols, thioesters et thioéthers  $\alpha$ -ferrocényles. *Comptes rendus de l'académie des sciences de Paris, tome 309. Série II.* 1989, pp 875–880.
- [126] Delavaux-Nicot, B.; Guari, Y.; Mathieu, R. [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)] as a Promoter for the Synthesis of the 1,2-Disubstituted Ferrocenyl Aldehydes [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(1,2-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(CHO)(CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>))] and [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe{1,2-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(CHO)CH<sub>2</sub>NMe(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH=CH<sub>2</sub>}]. *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *489* (1), C87–C89. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(94\)05326-7](https://doi.org/10.1016/0022-328X(94)05326-7).
- [127] Iftime, G.; Moreau-Bossuet, C.; Manoury, E.; Balavoine, G. G. A. Selective Functionalization of the 1'-Position in Ferrocenecarbaldehyde. *Chem. Commun.* **1996**, No. 4, 527–528. <https://doi.org/10.1039/CC9960000527>.
- [128] Hildebrandt, A.; Al Khalyfeh, K.; Schaarschmidt, D.; Korb, M. Multi-Functionalized Ferrocenes: –Synthesis and Characterization –. *Journal of Organometallic Chemistry* **2016**, *804*, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.12.027>.
- [129] Butler, I. R. 1,2,3,4,5-Pentabromoferrocene and Related Compounds: A Simple Synthesis of Useful Precursors. *Inorganic Chemistry Communications* **2008**, *11* (5), 484–486. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2008.01.015>.
- [130] Tazi, M.; Hedidi, M.; Erb, W.; Halauko, Y. S.; Ivashkevich, O. A.; Matulis, V. E.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Bentabed-Ababsa, G.; Mongin, F. Fluoro- and Chloroferrocene: From 2- to 3-Substituted Derivatives. *Organometallics* **2018**, *37* (14), 2207–2211. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00384>.
- [131] Ganesh, V.; Sudhir, V. S.; Kundu, T.; Chandrasekaran, S. 10 Years of Click Chemistry: Synthesis and Applications of Ferrocene-Derived Triazoles. *Chemistry – An Asian Journal* **2011**, *6* (10), 2670–2694. <https://doi.org/10.1002/asia.201100408>.
- [132] Wu, K.-Q.; Guo, J.; Yan, J.-F.; Xie, L.; Xu, F.-B.; Bai, S.; Nockemann, P.; Yuan, Y.-F. Alkynyl-Bridged Ruthenium(II) 4'-Diferrocenyl-2,2':6',2''-Terpyridine Electron Transfer Complexes: Synthesis, Structures, and

- Electrochemical and Spectroscopic Studies. *Organometallics* **2011**, *30* (13), 3504–3511. <https://doi.org/10.1021/om200113d>.
- [133] Shafir, A.; Power, M. P.; Whitener, G. D.; Arnold, J. Synthesis, Structure, and Properties of 1,1'-Diamino- and 1,1'-Diazidoferrocene. *Organometallics* **2000**, *19* (19), 3978–3982. <https://doi.org/10.1021/om0004085>.
- [134] Shafir, A.; Power, M. P.; Whitener, G. D.; Arnold, J.; Miller, P. W.; Long, N. J. 1,1'-Diaminoferrocene. In *Inorganic Syntheses: Volume 36*; John Wiley & Sons, Ltd, 2014; pp 65–72. <https://doi.org/10.1002/9781118744994.ch14>.
- [135] Pauly, A. C.; Varnado Jr, C. D.; Bielawski, C. W.; Theato, P. Electrochromic Poly(Acetylene)s with Switchable Visible/Near-IR Absorption Characteristics. *Macromolecular Rapid Communications* **2014**, *35* (2), 210–213. <https://doi.org/10.1002/marc.201300530>.
- [136] Kleoff, M.; Schwan, J.; Boeser, L.; Hartmayer, B.; Christmann, M.; Sarkar, B.; Heretsch, P. Scalable Synthesis of Functionalized Ferrocenyl Azides and Amines Enabled by Flow Chemistry. *Org. Lett.* **2020**, *22* (3), 902–907. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b04450>.
- [137] Dolci, M.; Bryche, J.-F.; Leuvre, C.; Zafeiratos, S.; Gree, S.; Begin-Colin, S.; Barbillon, G.; Pichon, B. P. Robust Clicked Assembly Based on Iron Oxide Nanoparticles for a New Type of SPR Biosensor. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (34), 9102–9110. <https://doi.org/10.1039/C8TC01166D>.
- [138] Toulemon, D.; Pichon, B. P.; Cattoën, X.; Man, M. W. C.; Begin-Colin, S. 2D Assembly of Non-Interacting Magnetic Iron Oxide Nanoparticles via “Click” Chemistry. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (43), 11954–11956. <https://doi.org/10.1039/C1CC14661K>.
- [139] Liu, X.; Wang, Y.; Chen, C.; Tintaru, A.; Cao, Y.; Liu, J.; Ziarelli, F.; Tang, J.; Guo, H.; Rosas, R.; Giorgio, S.; Charles, L.; Rocchi, P.; Peng, L. A Fluorinated Bola-Amphiphilic Dendrimer for On-Demand Delivery of siRNA, via Specific Response to Reactive Oxygen Species. *Advanced Functional Materials* **2016**, *26* (47), 8594–8603. <https://doi.org/10.1002/adfm.201604192>.
- [140] Schottenberger, H.; Lukasser, J.; Reichel, E.; Müller, A. G.; Steiner, G.; Kopacka, H.; Wurst, K.; Ongania, K. H.; Kirchner, K. Semimasked 1,1'-Diethynylferrocenes: Synthetic Concepts, Preparations, and Reactions. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *637–639*, 558–576. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(01\)00975-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(01)00975-5).
- [141] 夏熠; 林伟; 张燕华; 陈迷迷; 李梦垚. A Kind of Bola Types Ribavirin Glycoside Compound and Its Preparation Method and Application. CN106749056A, May 31, 2017.
- [142] Wallace, O. B.; Springer, D. M. Mild, Selective Deprotection of Thioacetates Using Sodium Thiomethoxide. *Tetrahedron Letters* **1998**, *39* (18), 2693–2694. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(98\)00421-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(98)00421-3).
- [143] Rausch, M. D. Metallocene chemistry—a decade of progress. *Can. J. Chem.* **1963**, *41* (5), 1289–1314. <https://doi.org/10.1139/v63-182>.
- [144] Abdullah, R.; Chung, K.; Kim, Y.-W.; Hong, I. S. An Efficient Synthesis of Mono-Substituted Benzyl Ferrocene Derivatives. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2015**, *36* (1), 32–35. <https://doi.org/10.1002/bkcs.10005>.
- [145] Teimuri-Mofrad, R.; Mirzaei, F.; Abbasi, H.; D. Safa, K. Synthesis of New Binuclear Ferrocenyl Compounds by Hydrosilylation Reactions. *Comptes Rendus Chimie* **2017**, *20* (2), 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.06.011>.
- [146] Zheng, T.-C.; Burkart, M.; Richardson, D. E. A General and Mild Synthesis of Thioesters and Thiols from Halides. *Tetrahedron Letters* **1999**, *40* (4), 603–606. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(98\)02545-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(98)02545-3).
- [147] Swetha, M.; Ramana, P. V.; Shirodkar, S. G. Simple and Efficient Method for the Synthesis of Azides in Water-THF Solvent System. *Organic Preparations and Procedures International* **2011**, *43* (4), 348–353. <https://doi.org/10.1080/00304948.2011.594002>.
- [148] Liu, Y.-H.; Li, P.-X.; Yao, Q.-J.; Zhang, Z.-Z.; Huang, D.-Y.; Le, M. D.; Song, H.; Liu, L.; Shi, B.-F. Cp\*Co(III)/MPAA-Catalyzed Enantioselective Amidation of Ferrocenes Directed by Thioamides under Mild Conditions. *Org. Lett.* **2019**, *21* (6), 1895–1899. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b00511>.
- [149] Arthurs, R. A.; Richards, C. J. Multiple Acetylation of Pentaphenylferrocene – Synthesis and Asymmetric Reduction of 1-Acetyl-1',2',3',4',5'-Penta(Para-Acetylphenyl)Ferrocene. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, *2018* (15), 1655–1659. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800129>.
- [150] Moore, H. J.; Colorado, R.; Lee, H. J.; Jamison, A. C.; Lee, T. R. Synthesis, Characterization, and Relative Stabilities of Self-Assembled Monolayers on Gold Generated from Bidentate n-Alkyl Xanthic Acids. *Langmuir* **2013**, *29* (34), 10674–10683. <https://doi.org/10.1021/la401098x>.
- [151] Castro, J.; Moyano, A.; Pericàs, M. A.; Riera, A. A Convenient Laboratory Preparation of Propargylthiol and Its Derivatives. *Synthesis* **1997**, *1997* (05), 518–520. <https://doi.org/10.1055/s-1997-1220>.
- [152] Maricic, S.; Frejd, T. Synthesis and Consistent Analysis of Optically Active Ferrocene Containing Macrocyclic Peptides. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (22), 7600–7606. <https://doi.org/10.1021/jo202353b>.
- [153] Martínez-Montero, I.; Bruña, S.; González-Vadillo, A. M.; Cuadrado, I. Thiol–Ene Chemistry of Vinylferrocene: A Simple and Versatile Access Route to Novel Electroactive Sulfur- and Ferrocene-Containing

- Model Compounds and Polysiloxanes. *Macromolecules* **2014**, *47* (4), 1301–1315. <https://doi.org/10.1021/ma4025202>.
- <sup>[154]</sup> Yuan, L.; Breuer, R.; Jiang, L.; Schmittel, M.; Nijhuis, C. A. A Molecular Diode with a Statistically Robust Rectification Ratio of Three Orders of Magnitude. *Nano Lett.* **2015**, *15* (8), 5506–5512. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02014>.
- <sup>[155]</sup> Rausch, M. D. Ferrocene and related organometallic  $\pi$ -complexes. iii. an unequivocal synthesis of biferrocenyli<sub>1,2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82* (8), 2080–2081. <https://doi.org/10.1021/ja01493a064>.
- <sup>[156]</sup> Han, C. D.; Huang, W. United States Patent Application: 0120035330 - molecule-based magnetic polymers and methods. 20120035330, A1.
- <sup>[157]</sup> Xiang, D.; Jeong, H.; Lee, T.; Mayer, D. Mechanically Controllable Break Junctions for Molecular Electronics. *Advanced Materials* **2013**, *25* (35), 4845–4867. <https://doi.org/10.1002/adma.201301589>.
- <sup>[158]</sup> Karimi, M. A.; Bahoosh, S. G.; Herz, M.; Hayakawa, R.; Pauly, F.; Scheer, E. Shot Noise of 1,4-Benzenedithiol Single-Molecule Junctions. *Nano Lett.* **2016**, *16* (3), 1803–1807. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04848>.
- <sup>[159]</sup> Sendler, T.; Luka-Guth, K.; Wieser, M.; Lokamani; Wolf, J.; Helm, M.; Gemming, S.; Kerbusch, J.; Scheer, E.; Huhn, T.; Erbe, A. Light-Induced Switching of Tunable Single-Molecule Junctions. *Advanced Science* **2015**, *2* (5), 1500017. <https://doi.org/10.1002/advs.201500017>.
- <sup>[160]</sup> Nijhuis, C. A.; Reus, W. F.; Whitesides, G. M. Molecular Rectification in Metal–SAM–Metal Oxide–Metal Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (49), 17814–17827. <https://doi.org/10.1021/ja9048898>.
- <sup>[161]</sup> Carlotti, M.; Degen, M.; Zhang, Y.; Chiechi, R. C. Pronounced Environmental Effects on Injection Currents in EGaIn Tunneling Junctions Comprising Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (36), 20437–20445. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07089>.
- <sup>[162]</sup> Chen, X.; Hu, H.; Trasobares, J.; Nijhuis, C. A. Rectification Ratio and Tunneling Decay Coefficient Depend on the Contact Geometry Revealed by in Situ Imaging of the Formation of EGaIn Junctions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (23), 21018–21029. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b02033>.
- <sup>[163]</sup> Gold Coated Glass Slides | amsbio <http://www.amsbio.com/gold-coated-substrates-slides.aspx> (accessed May 26, 2020).
- <sup>[164]</sup> Broadnax, A. D.; Lampion, Z. A.; Scharmann, B.; Jurchescu, O. D.; Welker, M. E. Ferrocenealkylsilane Molecular Rectifiers. *Journal of Organometallic Chemistry* **2018**, *856*, 23–26. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.12.019>.
- <sup>[165]</sup> Swetha, M.; Ramana, P. V.; Shirodkar, S. G. Simple and Efficient Method for the Synthesis of Azides in Water-THF Solvent System. *Organic Preparations and Procedures International* **2011**, *43* (4), 348–353. <https://doi.org/10.1080/00304948.2011.594002>.
- <sup>[166]</sup> Gagne, R. R.; Koval, C. A.; Lisensky, G. C. Ferrocene as an Internal Standard for Electrochemical Measurements. *Inorg. Chem.* **1980**, *19* (9), 2854–2855. <https://doi.org/10.1021/ic50211a080>.
- <sup>[167]</sup> Nerngchamngong, N.; Thompson, D.; Cao, L.; Yuan, L.; Jiang, L.; Roemer, M.; Nijhuis, C. A. Nonideal Electrochemical Behavior of Ferrocenyl–Alkanethiolate SAMs Maps the Microenvironment of the Redox Unit. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (38), 21978–21991. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05137>.
- <sup>[168]</sup> Devaraj, N. K.; Collman, J. P. Copper Catalyzed Azide-Alkyne Cycloadditions on Solid Surfaces: Applications and Future Directions. *QSAR & Combinatorial Science* **2007**, *26* (11-12), 1253–1260. <https://doi.org/10.1002/qsar.200740121>.
- <sup>[169]</sup> Chen, S.; Li, L.; Boozer, C. L.; Jiang, S. Controlled Chemical and Structural Properties of Mixed Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Au(111). *Langmuir* **2000**, *16* (24), 9287–9293. <https://doi.org/10.1021/la000417i>.
- <sup>[170]</sup> Ramin, M. A.; Le Bourdon, G.; Daugey, N.; Bennetau, B.; Vellutini, L.; Buffeteau, T. PM-IRRAS Investigation of Self-Assembled Monolayers Grafted onto SiO<sub>2</sub>/Au Substrates. *Langmuir* **2011**, *27* (10), 6076–6084. <https://doi.org/10.1021/la2006293>.
- <sup>[171]</sup> Elzein, T.; Fahs, A.; Brogly, M.; Elhiri, A.; Lepoittevin, B.; Roger, P.; Planchot, V. Adsorption of Alkanethiols on Gold Surfaces: PM-IRRAS Study of the Influence of Terminal Functionality on Alkyl Chain Orientation. *The Journal of Adhesion* **2013**, *89* (5), 416–432. <https://doi.org/10.1080/00218464.2013.757521>.
- <sup>[172]</sup> Qingwen, L.; Hong, G.; Yiming, W.; Guoan, L.; Jie, M. Studies on Self-Assembly Monolayers of Cysteine on Gold by XPS, QCM, and Electrochemical Techniques. *Electroanalysis* **2001**, *13* (16), 1342–1346. [https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200111\)13:16<1342::AID-ELAN1342>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200111)13:16<1342::AID-ELAN1342>3.0.CO;2-B).
- <sup>[173]</sup> Song, P.; Yuan, L.; Roemer, M.; Jiang, L.; Nijhuis, C. A. Supramolecular vs Electronic Structure: The Effect of the Tilt Angle of the Active Group in the Performance of a Molecular Diode. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (18), 5769–5772. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b02208>.
- <sup>[174]</sup> Vanderah, D. J.; Gates, R. S.; Silin, V.; Zeiger, D. N.; Woodward, J. T.; Meuse, C. W.; Valincius, G.; Nickel, B. Isostructural Self-Assembled Monolayers. 1. Octadecyl 1-Thiaoligo(Ethylene Oxides). *Langmuir* **2003**, *19* (7), 2612–2620. <https://doi.org/10.1021/la026990e>.



- [175] Yoon, H. J.; Liao, K.-C.; Lockett, M. R.; Kwok, S. W.; Baghbanzadeh, M.; Whitesides, G. M. Rectification in Tunneling Junctions: 2,2'-Bipyridyl-Terminated n-Alkanethiolates. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (49), 17155–17162. <https://doi.org/10.1021/ja509110a>.
- [176] Elbing, M.; Ochs, R.; Koentopp, M.; Fischer, M.; von Hänisch, C.; Weigend, F.; Evers, F.; Weber, H. B.; Mayor, M. A Single-Molecule Diode. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2005**, *102* (25), 8815–8820. <https://doi.org/10.1073/pnas.0408888102>.
- [177] Kong, G. D.; Kim, M.; Cho, S. J.; Yoon, H. J. Gradients of Rectification: Tuning Molecular Electronic Devices by the Controlled Use of Different-Sized Diluents in Heterogeneous Self-Assembled Monolayers. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (35), 10307–10311. <https://doi.org/10.1002/anie.201604748>.
- [178] de la Llave, E.; Clarenc, R.; Schiffrin, D. J.; Williams, F. J. Organization of Alkane Amines on a Gold Surface: Structure, Surface Dipole, and Electron Transfer. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (1), 468–475. <https://doi.org/10.1021/jp410086b>.
- [179] Buffeteau, T.; Desbat, B.; Turllet, J. M. Polarization Modulation FT-IR Spectroscopy of Surfaces and Ultra-Thin Films: Experimental Procedure and Quantitative Analysis. *Appl. Spectrosc.* **1991**, *45* (3), 380–389.
- [180] Buffeteau, T.; Desbat, B.; Blaudez, D.; Turllet, J. M. Calibration Procedure to Derive IRRAS Spectra from PM-IRRAS Spectra. *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54* (11), 1646–1650.
- [181] Abelès, Florin. Sur La Propagation Des Ondes Électromagnétiques Dans Les Milieux Stratifiés. *Ann. Phys.* **1948**, *12* (3), 504–520. <https://doi.org/10.1051/anphys/194812030504>.
- [182] Buffeteau, T.; Desbat, B. Thin-Film Optical Constants Determined from Infrared Reflectance and Transmittance Measurements. *Appl. Spectrosc.* **1989**, *43* (6), 1027–1032.
- [183] Yamamoto, K.; Ishida, H. Interpretation of Reflection and Transmission Spectra for Thin Films: Reflection. *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48* (7), 775–787.
- [184] Dignam, M. J.; Mamiche-Afara, S. Determination of the Spectra of the Optical Constants of Bulk Phases via Fourier Transform ATR. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1988**, *44* (12), 1435–1442. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(88\)80195-8](https://doi.org/10.1016/0584-8539(88)80195-8).
- [185] Decuyper, E.; Bernard, S.; Feng, M.; Porte, K.; Riomet, M.; Thuéry, P.; Audisio, D.; Taran, F. Copper-Catalyzed Aza-Iminosydnone-Alkyne Cycloaddition Reaction Discovered by Screening. *ACS Catal.* **2018**, *8* (12), 11882–11888. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03492>.
- [186] Záborský, M.; Císařová, I.; Štěpnička, P. Synthesis of Two Isomeric Ferrocene Phosphanylcarboxylic Acids and Their PdII Complexes with and without Auxiliary Ortho-Metalated C,E-Ligands (E = N and S). *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, *2017* (19), 2557–2572. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700167>.
- [187] Sommer, W. J.; Weck, M. Facile Functionalization of Gold Nanoparticles via Microwave-Assisted 1,3 Dipolar Cycloaddition. *Langmuir* **2007**, *23* (24), 11991–11995. <https://doi.org/10.1021/la7018742>.
- [188] Vecchi, A.; Erickson, N. R.; Sabin, J. R.; Floris, B.; Conte, V.; Venanzi, M.; Galloni, P.; Nemykin, V. N. Electronic Properties of Mono-Substituted Tetraferrocenyl Porphyrins in Solution and on a Gold Surface: Assessment of the Influencing Factors for Photoelectrochemical Applications. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21* (1), 269–279. <https://doi.org/10.1002/chem.201404457>.
- [189] Lin, Y.-Y.; Tsai, S.-C.; Yu, S. J. Highly Efficient and Recyclable Au Nanoparticle-Supported Palladium(II) Interphase Catalysts and Microwave-Assisted Alkyne Cyclotrimerization Reactions in Ionic Liquids. *J. Org. Chem.* **2008**, *73* (13), 4920–4928. <https://doi.org/10.1021/jo800524h>.
- [190] Dogan, Ö.; Şenol, V.; Zeytinci, S.; Koyuncu, H.; Bulut, A. Efficient Synthesis of Ferrocenylenones by Friedel–Crafts Acylation with EtAlCl<sub>2</sub>–Me<sub>3</sub>Al. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690* (2), 430–434. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.09.055>.
- [191] Wang, R.; Hong, X.; Shan, Z. A Novel, Convenient Access to Acylferrocenes: Acylation of Ferrocene with Acyl Chlorides in the Presence of Zinc Oxide. *Tetrahedron Letters* **2008**, *49* (4), 636–639. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.11.119>.
- [192] Cheung, F. K.; Hayes, A. M.; Morris, D. J.; Wills, M. The Use of a [4 + 2] Cycloaddition Reaction for the Preparation of a Series of ‘Tethered’ Ru(II)–Diamine and Aminoalcohol Complexes. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5* (7), 1093–1103. <https://doi.org/10.1039/B700744B>.
- [193] Zelenay, B.; Munton, P.; Tian, X.; Díez-González, S. A Commercially Available and User-Friendly Catalyst for Hydroamination Reactions under Technical Conditions. *European Journal of Organic Chemistry* **2019**, *2019* (29), 4725–4730. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201900701>.
- [194] Yamamoto, Y.; Nakanishi, Y.; Yamada, K.; Tomioka, K. Aminolithiation–Arylation Consecutive Cyclization of N-(2-Fluorophenyl)Methylaminoalkylstyryls Giving Aryl-Substituted Pyrido[1,2-b]Isoquinolines. *Tetrahedron* **2018**, *74* (38), 5309–5318. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.05.085>.
- [195] Patwardhan, A. P.; Thompson, D. H. Novel Flexible and Rigid Tetraether Acyclic and Macrocyclic Bisphosphocholines: Synthesis and Monolayer Properties. *Langmuir* **2000**, *16* (26), 10340–10350. <https://doi.org/10.1021/la001104q>.
- [196] McGuigan, C.; Yarnold, C. J.; Jones, G.; Velázquez, S.; Barucki, H.; Brancale, A.; Andrei, G.; Snoeck, R.; De Clercq, E.; Balzarini, J. Potent and Selective Inhibition of Varicella-Zoster Virus (VZV) by Nucleoside

- Analogues with an Unusual Bicyclic Base. *J. Med. Chem.* **1999**, *42* (22), 4479–4484. <https://doi.org/10.1021/jm990346o>.
- <sup>[197]</sup> Horváth, P.; Šebej, P.; Šolomek, T.; Klán, P. Small-Molecule Fluorophores with Large Stokes Shifts: 9-Iminopyronin Analogues as Clickable Tags. *J. Org. Chem.* **2015**, *80* (3), 1299–1311. <https://doi.org/10.1021/jo502213t>.
- <sup>[198]</sup> Benati, L.; Calestani, G.; Leardini, R.; Minozzi, M.; Nanni, D.; Spagnolo, P.; Strazzari, S. Generation and Intramolecular Reactivity of Acyl Radicals from Alkynylthiol Esters under Reducing Tin-Free Conditions. *Org. Lett.* **2003**, *5* (8), 1313–1316. <https://doi.org/10.1021/ol034252r>.
- <sup>[199]</sup> Capobianco, M. L.; Marchesi, E.; Perrone, D.; Navacchia, M. L. Labeling Deoxyadenosine for the Preparation of Functional Conjugated Oligonucleotides. *Bioconjugate Chem.* **2013**, *24* (8), 1398–1407. <https://doi.org/10.1021/bc400243q>.
- <sup>[200]</sup> Ng, A.; Ciampi, S.; James, M.; Harper, J. B.; Gooding, J. J. Comparing the Reactivity of Alkynes and Alkenes on Silicon (100) Surfaces. *Langmuir* **2009**, *25* (24), 13934–13941. <https://doi.org/10.1021/a901526e>.
- <sup>[201]</sup> Kenfack, G. T.; Schinkovitz, A.; Babu, S.; Elouarzaki, K.; Dias, M.; Derbré, S.; Helesbeux, J.-J.; Levillain, E.; Richomme, P.; Séraphin, D. Triazolobithiophene Light Absorbing Self-Assembled Monolayers: Synthesis and Mass Spectrometry Applications. *Molecules* **2011**, *16* (10), 8758–8774. <https://doi.org/10.3390/molecules16108758>.
- <sup>[202]</sup> Gharib, B.; Hirsch, A. Synthesis and Characterization of New Ferrocene-Containing Ionic Liquids. *European Journal of Organic Chemistry* **2014**, *2014* (19), 4123–4136. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201400061>.
- <sup>[203]</sup> Khair, N.; Werner, S.; Mallouk, S.; Lieder, F.; Alcludia, A.; Fernández, I. Enantiopure Sulforaphane Analogues with Various Substituents at the Sulfinyl Sulfur: Asymmetric Synthesis and Biological Activities. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (16), 6002–6009. <https://doi.org/10.1021/jo9007749>.
- <sup>[204]</sup> Naik, P. U.; Nara, S. J.; Harjani, J. R.; Salunkhe, M. M. Ionic Liquid Anchored Substrate for Enzyme Catalysed Kinetic Resolution. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2007**, *44* (3), 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2006.09.004>.
- <sup>[205]</sup> Krim, J.; Taourirte, M.; Engels, J. W. Synthesis of 1,4-Disubstituted Mono and Bis-Triazolocarbo-Acylonucleoside Analogues of 9-(4-Hydroxybutyl)Guanine by Cu(I)-Catalyzed Click Azide-Alkyne Cycloaddition. *Molecules* **2012**, *17* (1), 179–190. <https://doi.org/10.3390/molecules17010179>.
- <sup>[206]</sup> Dendane, N.; Hoang, A.; Guillard, L.; Defrancq, E.; Vinet, F.; Dumy, P. Efficient Surface Patterning of Oligonucleotides Inside a Glass Capillary through Oxime Bond Formation. *Bioconjugate Chem.* **2007**, *18* (3), 671–676. <https://doi.org/10.1021/bc060254v>.
- <sup>[207]</sup> Carvalho, A. M.; Teixeira, R.; Novoa-Carballal, R.; Pires, R. A.; Reis, R. L.; Pashkuleva, I. Redox-Responsive Micellar Nanoparticles from Glycosaminoglycans for CD44 Targeted Drug Delivery. *Biomacromolecules* **2018**, *19* (7), 2991–2999. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b00561>.
- <sup>[208]</sup> Capela, M. dF.; Mosey, N. J.; Xing, L.; Wang, R.; Petitjean, A. Amine Exchange in Formamidines: An Experimental and Theoretical Study. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17* (16), 4598–4612. <https://doi.org/10.1002/chem.201002389>.
- <sup>[209]</sup> van den Berg, O.; Dispinar, T.; Hommez, B.; Du Prez, F. E. Renewable Sulfur-Containing Thermoplastics via AB-Type Thiol-Ene Polyaddition. *European Polymer Journal* **2013**, *49* (4), 804–812. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.12.007>.
- <sup>[210]</sup> Hisatome, Masao.; Yoshihashi, Masamichi.; Masuzoe, Kenji.; Yamakawa, Koji.; Iitaka, Yoichi. Organometallic Compounds. 41. [2]Metacyclo[2](1,1')Ferrocenophane. *Organometallics* **1987**, *6* (7), 1498–1502. <https://doi.org/10.1021/om00150a022>.
- <sup>[211]</sup> Liu, Y.; Bergès, J.; Zaid, Y.; Chahdi, F. O.; Van Der Lee, A.; Harakat, D.; Clot, E.; Jaroschik, F.; Taillefer, M. Aerobic and Ligand-Free Manganese-Catalyzed Homocoupling of Arenes or Aryl Halides via in Situ Formation of Aryllithiums. *J. Org. Chem.* **2019**, *84* (7), 4413–4420. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b02834>.

The sun is an unlimited source of power and seems to be a perfect solution for the fight against global warming and reduction of fossil fuel. However, this last years, the efficiencies associated to the photovoltaic technologies are moderate ( $< 50\%$ ) and to stabilize. Considering the wave-particle duality, it is possible to use the wave properties of the light in order to produce electricity. Such object called rectenna solar cells was described theoretically in the 70s. The rectenna consists in the association of an antenna with a diode. Experimental realisation of rectenna was impossible at the beginning, since the technologies of 70s could not permit reproducible fabrication of nanometric antenna and nanometric diode, able of rectifying very high frequencies (more than hundreds of THz). Recently innovative design of rectenna solar cells at IM2NP was developed, where antenna was deeply studied. On the contrary, the diode element in such design was not deeply studied. The subject of this PhD is the synthesis and characterisation of these diodes. It is ferrocene based molecular diodes, so where the molecules act as a diode. They are pioneering since it is possible to anchor them to two different metal surfaces in controlled way. Such control is done by a reaction on the metal surface. The reaction chosen belongs to the click chemistry. The subject of this PhD is to synthesize the molecular diode and then to build the diode on surface in controlled way. First by describing the rectenna and their components. Secondly describing the tools used in the project to realize the diode. Then the different synthesis of the new ferrocene based molecular diode will be presented. Finally, the characterisation and the fabrication of the diode on real devices will be discussed. This PhD has a multidisciplinary aspect where chemists, electrochemists and physicists work together in order to create an object in technological rupture in technology of production of electricity.

Keys-words : Rectenna, rectification, click chemistry, ferrocene

Le soleil est une source d'énergie inépuisable qui représente une parfaite solution dans la lutte contre le changement climatique et la réduction des énergies fossiles. Néanmoins, ces dernières années, les rendements associés à la technologie photovoltaïque restent modérés ( $< 50\%$ ) et semblent même se stabiliser. En reprenant la dualité onde-corpuscule, il est alors possible d'utiliser la lumière comme une onde électromagnétique afin de produire de l'électricité. Un tel outil, nommé rectenna solaire a été décrit théoriquement dès les années 1970. Les rectennas sont constituées d'une antenne et d'une diode. La fabrication physique de ces rectennas était impossible, car les technologies de l'époque ne permettaient pas de fabriquer de manière reproductible des antennes de taille nanométriques et des diodes de taille nanométrique, capable de rectifier des fréquences très importantes, de l'ordre de la centaine de THz. Récemment, une conception innovante de rectenna issue de l'IM2NP a été développée, où l'élément antenne avait été étudié profondément. L'élément diode de ce dispositif n'avait pas été profondément étudié. L'objectif de cette thèse est de synthétiser et caractériser ces diodes. Il s'agit de diodes moléculaires à base de ferrocène, où la molécule se comporte comme une diode. Elles sont novatrices, car elles peuvent s'accrocher à deux surfaces métalliques différentes, et ce, de manière contrôlée. Ce contrôle se réalise grâce à une réaction chimique de surface nommée chimie click. L'objet de cette thèse est de synthétiser puis de construire nos diodes de manière contrôlée. En détaillant en premier lieu l'objet rectenna et les différents éléments le constituant, puis les outils qui nous serviront à la réalisation de cette diode. Ensuite, les synthèses permettant d'obtenir de nouveaux composés à base ferrocène seront présentées. Pour finir la caractérisation et la mise en œuvre de ses diodes sur un dispositif réel seront abordées. Cette thèse dispose d'un aspect multidisciplinaire où chimistes, électrochimistes et physiciens travaillent ensemble pour la réalisation d'un objet en rupture technologique dans la technologie de production d'énergie à partir de lumière.

Mots-clés : Nano-antennes, rectification, chimie click, ferrocène