



HAL
open science

Monocouches mixtes auto-assemblées électroactives : transduction électrochimique en l'absence de lien covalent entre l'unité redox et l'entité complexante

Pierre-Yves Blanchard

► **To cite this version:**

Pierre-Yves Blanchard. Monocouches mixtes auto-assemblées électroactives : transduction électrochimique en l'absence de lien covalent entre l'unité redox et l'entité complexante. Génie chimique. Université d'Angers, 2013. Français. NNT : . tel-01064371

HAL Id: tel-01064371

<https://theses.hal.science/tel-01064371>

Submitted on 16 Sep 2014

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.

Thèse de Doctorat

Pierre-Yves BLANCHARD

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université d'Angers
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : 3MPL

Discipline : CHIMIE

Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE

Unité de recherche : *MOLTECH ANJOU UMR 6200*

Soutenue le 12 décembre 2013

Thèse N° : 1352

Monocouches mixtes auto-assemblées électroactives : transduction électrochimique en l'absence de lien covalent entre l'unité redox et l'entité complexante

JURY

Président :	Philippe BLANCHARD	Directeur de recherche	Université d'Angers
Rapporteur :	Yves LE MEST	Directeur de recherche	Université de Brest
Rapporteur :	Bernd SCHÖLLHORN	Professeur	Université Paris Diderot
Examineur :	Joël LYSKAWA	Maître de Conférences	Université de Lille 1
Directeur de Thèse :	Eric LEVILLAIN	Directeur de recherche	Université d'Angers
Co-encadrant de Thèse :	Christelle GAUTIER	Chargé de recherche	Université d'Angers

SOMMAIRE

SOMMAIRE	5
Introduction générale.....	13
Chapitre 1 : Introduction bibliographique	17
I) Introduction	19
II) Fonctionnalisation de surface : monocouches auto-assemblées	19
1) Monocouches auto-assemblées sur or.....	19
2) SAM mixte.....	23
III) Transduction électrochimique d'une complexation.....	27
1) Complexation en solution	27
2) Complexation sur monocouches auto-assemblées.....	31
IV) Communication intermoléculaire sur surface.....	34
Chapitre 2 : Transduction électrochimique de dérivés aminoxyles	37
I) Introduction	39
II) Cibles sonde redox/entité complexante.....	40
1) Choix des cibles	40
2) Caractérisation électrochimique des cibles	41
III) Etude de la complexation de cations.....	43
1) Caractérisation de la complexation par spectroscopie UV-visible	44
2) Caractérisation de la complexation par voltampérométrie cyclique	48
IV) Conclusion.....	51
Chapitre 3 : Monocouches auto-assemblées - Synthèse et caractérisation..	53
I) Introduction	55
II) Design et caractérisation des molécules cibles	56
1) Aspect général.....	56
2) Unités électroactives	57
3) Unité complexante	60
III) Elaboration des SAMs	60
1) Protocole d'élaboration.....	60
2) Substrat.....	62

IV) Caractérisation	64
1) Aspect cinétique	64
2) Caractérisation électrochimique des SAMs électroactives	68
3) Détermination du taux de recouvrement maximal	72
V) Conclusion	76
Chapitre 4 : SAMs mixtes - relations structure/propriétés.....	77
I) Introduction	79
II) SAMs mixtes sonde redox/alcanethiol et modèle généralisé des interactions latérales	80
1) SAMs mixtes TEMPO/alcanethiol.....	80
2) SAMs mixtes ferrocène/alcanethiol	89
III) SAMs mixtes sonde redox/éther couronne	93
1) SAMs mixtes TEMPO/éther couronne	93
2) SAMs mixtes ferrocène/éther couronne.....	95
IV) Conclusion	98
Chapitre 5 : SAMs mixtes - Relations structure/réactivité	99
I) Introduction	101
II) Réactivité de SAMs mixtes sonde redox/éther couronne	101
1) Réactivité de SAMs mixtes ferrocène/éther couronne.....	102
2) Influence de la composition de la SAM sur la transduction électrochimique	105
3) Influence du cation.....	106
4) Influence de la longueur de l'espaceur de la sonde redox	108
5) Influence de la fonction d'accroche	109
6) Effet du protocole d'élaboration	110
7) Influence de la sonde redox	110
III) Discussion et interprétations	112
1) Modèle généralisé dans le cas d'un diluant non-innocent	112
2) Adéquation entre résultats expérimentaux et modèle	114
IV) Conclusion	115
Conclusion générale	117

PARTIE EXPERIMENTALE	121
I) Techniques de caractérisation.....	123
1) Résonance magnétique nucléaire	123
2) Points de fusion	123
3) Spectrométrie de masse.....	123
4) Chromatographie.....	123
II) Synthèse des molécules.....	124
1) Synthèse des cibles TEMPO/éther couronne	124
2) Synthèse des C15TSS et C15TSH	127
3) Synthèse des C15FcSS et C15FcSH	130
4) Synthèse de C11ECSH.....	133
I) Voltampérométrie cyclique	137
1) Principe et montage.....	137
2) Etude de complexation de cations.....	137
3) Caractérisation des SAMs par voltampérométrie cyclique.....	138
II) Spectroscopie UV-visible.....	140
III) Microbalance à cristal de quartz (QCM)	140
1) Principe et mode opératoire	140
2) Caractérisation cinétique de la formation d'une SAM suivie par QCM.....	141
ANNEXE	145
I) Calcul des constantes de complexation	147

Symboles et abréviations

ΔE_p : différence entre le potentiel du pic d'oxydation et le potentiel du pic de réduction

CH_2Cl_2 : dichlorométhane

CH_3CN : acétonitrile

DCC : N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide

DMAP : 4-diméthylaminopyridine

Fc : ferrocène

HOBt : Hydroxybenzotriazole

MeOH : méthanol

NHS : N-Hydroxysuccinimide

Py : pyridine

RMN : résonance magnétique nucléaire

RPE : résonance paramagnétique électronique

SAM : monocouche auto-assemblée (Self-Assembled Monolayer)

TBAPF₆ ou nBu₄NPF₆ : tétrabutylammonium hexafluorophosphate

THF : tétrahydrofurane

TTF : tétrathiafulvalène

Introduction générale

Introduction générale

Ce travail de thèse s'intègre dans l'élaboration et la caractérisation de nanomatériaux auto-organisés. La caractérisation d'édifice à cette échelle et l'influence de leur structure sur les propriétés macroscopiques ont donné lieu à de nombreuses études depuis les années 1990. Dans ce contexte scientifique, le travail s'est axé sur le comportement électrochimique de monocouches auto-assemblées (SAMs) électroactives dans le cadre d'une complexation de cations.

L'étude des SAMs sur un substrat métallique a débuté en 1983 à partir des travaux de Nuzzo et Allara. Les SAMs présentent l'avantage de former des surfaces simples, organisées et reproductibles. De ce fait elles sont utilisées dans de multiples applications (protection contre la corrosion, capteurs chimiques, électrocatalyse,...). La réactivité interfaciale est généralement faible en raison de l'encombrement stérique induit par l'auto-assemblage des groupements fonctionnels de la couche organique. Une bonne alternative pour exalter les propriétés visées est de diluer les groupements d'intérêt par un motif innocent tel qu'un alcanethiol. Cependant, l'efficacité induite par la dilution dépend de la structure de ces nouveaux matériaux, appelés SAMs mixtes, et la caractérisation de la distribution des deux motifs sur la surface revêt alors un intérêt primordial pour maîtriser la réactivité interfaciale.

L'influence de la structure des SAMs mixtes sur leur réactivité est étudiée ici dans le cas de la transduction électrochimique vue sous l'angle de la reconnaissance d'ions. En général, elle est abordée dans la littérature *via* des SAMs mixtes composées d'un édifice moléculaire comportant à la fois une sonde redox et une entité complexante puis d'un diluant innocent.

L'originalité de notre démarche repose sur une approche non covalente. L'enjeu consiste à observer une transduction électrochimique en l'absence de lien covalent entre la sonde redox et l'entité complexante. Pour cela, la stratégie choisie consiste à immobiliser sur surface une sonde redox (*i.e.* Ferrocène ou TEMPO) d'une part et une entité complexante (*i.e.* éther couronne) d'autre part et d'étudier les propriétés électroniques de la sonde redox lors de la formation d'un complexe hôte/invité.

L'objectif de ce travail peut se résumer à deux questions :

- *Peut-on observer une transduction électrochimique en l'absence de lien covalent entre une sonde redox et une unité complexante au sein d'une SAM mixte ?*
- *Cette transduction est-elle dépendante de l'organisation surfacique du matériau ?*

Pour répondre à ces problématiques, ce manuscrit est composé de 5 chapitres.

Le chapitre 1 positionne l'objectif de cette étude par rapport à la littérature. Il présente le principe des monocouches auto-assemblées ainsi que la transduction électrochimique d'une complexation.

Le chapitre 2 propose une étude électrochimique en solution qui a pour but de déterminer l'impact de l'augmentation de la distance sonde redox/éther couronne sur l'efficacité de la transduction électrochimique et de poser les bases utiles à l'observation d'un tel phénomène en milieu confiné.

Les chapitres suivants sont dédiés à l'élaboration et à la caractérisation des matériaux. Dans le chapitre 3, les unités redox et les unités complexantes sont immobilisés de manière indépendante (*i.e.* SAMs non mixtes) sur substrat d'or afin de tester les protocoles d'élaboration, de déterminer les paramètres cinétiques et thermodynamiques des matériaux élaborés.

Dans le chapitre 4, cette démarche est reprise pour la fonctionnalisation de surface d'or *via* des SAMs mixtes sonde redox/éther couronne.

Abordant le thème central de cette thèse, le chapitre 5 présente l'étude électrochimique des SAMs mixtes sonde redox/éther couronne dans le cadre d'une complexation de cations. Ce chapitre tente de rationaliser le phénomène de transduction électrochimique *via* une extension du "modèle généralisé des interactions latérales".

Chapitre 1 : Introduction bibliographique

Chapitre 1 : Introduction bibliographique

I) Introduction

Ce chapitre bibliographique s'articule en trois parties. La première partie concerne la fonctionnalisation de surface et plus particulièrement l'élaboration et la caractérisation des monocouches auto-assemblées (SAM) sur or. Etant donné que de nombreuses revues détaillent les différents principes et techniques de caractérisation des SAMs,^{1,2,3,4,5} cette partie ne présente que les notions importantes et se focalise sur les monocouches auto-assemblées mixtes. La deuxième partie aborde le concept de la transduction électrochimique en solution et dans le cas de monocouches auto-assemblées. Enfin, la dernière partie présente quelques exemples de monocouches mixtes composées de deux entités présentant chacune une réactivité.

II) Fonctionnalisation de surface : monocouches auto-assemblées

1) *Monocouches auto-assemblées sur or*

(a) Généralités

Depuis les travaux de Nuzzo et Allara⁶ en 1983, les monocouches auto-assemblées sur or ont été largement étudiées en raison de leurs multiples domaines d'applications (capteurs,⁷ électrocatalyse,⁸...). Ce type de fonctionnalisation conduit à la formation spontanée d'une monocouche sur un substrat avec un haut degré d'organisation.⁹ L'or est un substrat idéal car, d'une part il est inerte à l'oxygène et ne possède pas d'oxydes stables,¹⁰ et d'autre part de tels substrats sont facilement obtenus par évaporation sous vide (PVD).

¹ Schreiber, F., *Progress in Surface Science* **2000**, 65 (5–8), 151-257.

² Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M., *Chemical Reviews* **2005**, 105 (4), 1103-1170.

³ Ulman, A., *Chemical Reviews* **1996**, 96 (4), 1533-1554.

⁴ Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C., *Chemical Society Reviews* **2010**, 39 (5), 1805-1834.

⁵ Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films*; Academic Press: Boston, **1991**.

⁶ Nuzzo, R. G.; Allara, D. L., *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105 (13), 4481-4483.

⁷ Flink, S.; van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N., *Sensors Update* **2000**, 8 (1), 3-19.

⁸ Kazakevičienė, B.; Valincius, G.; Niaura, G.; Talaikytė, Z.; Kazemėkaitė, M.; Razumas, V.; Plaušinitis, D.; Teišerskienė, A.; Lisauskas, V., *Langmuir* **2007**, 23 (9), 4965-4971.

⁹ Finklea, H. O., Self-Assembled Monolayers on Electrodes. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd: **2006**.

¹⁰ Somorjai, G. A., *Chemistry in Two Dimensions-Surfaces*; Cornell, University Press: Ithaca, NY, **1982**.

Par définition une SAM correspond à un édifice moléculaire formé à partir d'entités organiques greffées sur une surface. Elle est qualifiée d'auto-assemblée car le dérivé organique s'adsorbe et s'organise spontanément sur le substrat. Pour cela, les précurseurs de SAMs doivent posséder différents groupements ; chacun assurant un rôle au sein de la monocouche :

- La fonction d'accroche : c'est la fonction chimique permettant l'adsorption de la molécule organique sur le substrat (thiol, disulfure, dialkylsulfure, dithiol, acide thioctique,...)
- L'espaceur : il est généralement constitué d'une chaîne alkyle d'une dizaine de carbones permettant l'organisation par des interactions de Van der Waals.
- Le groupement fonctionnel : c'est l'entité qui détermine les propriétés physico-chimique de la couche. La stratégie de synthèse des précurseurs permet une grande variabilité des groupements fonctionnels modulant les propriétés physiques et chimiques de la surface.

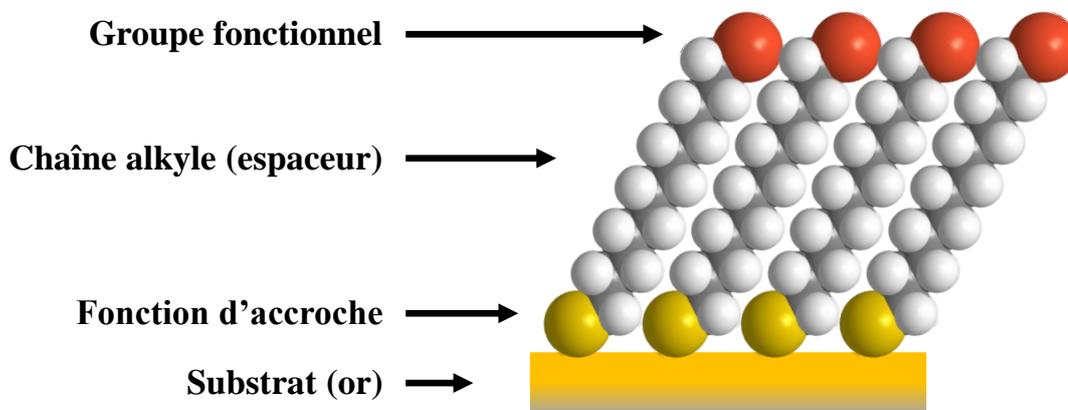
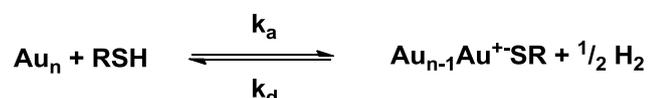


Figure 1 : Schéma d'une monocouche auto-assemblée

(b) Formation des SAMs

Le mécanisme classiquement admis pour la réalisation de monocouches auto-assemblées est une addition oxydante du thiol sur l'or selon la réaction :



Des incertitudes subsistent sur le mécanisme exact et sur la nature du dérivé adsorbé (radical, ion, espèces différentes). Les quantités de dihydrogène libéré sont trop faibles pour être détectées et confirmer le clivage de la liaison S-H. La réaction permet la formation d'une liaison S-Au d'une énergie de 40-45 kcal.mol⁻¹ (170 kJ.mol⁻¹).^{11,12} Cette énergie est environ deux fois plus faible que celle obtenue pour une liaison carbone-carbone (350 kJ.mol⁻¹) ce qui confère à la liaison S-Au un caractère labile et permet la désorption de la molécule et donc une possible réorganisation de la SAM.

(i) Mode d'élaboration des SAMs

L'élaboration des SAMs en solution est la technique la plus utilisée. Elle consiste à immerger une électrode recouverte d'or dans une solution contenant un précurseur sulfuré. Les molécules en solution vont alors s'adsorber de manière spontanée sur le substrat. Ce mode d'élaboration permet une fonctionnalisation aisée avec l'utilisation d'une faible quantité de produit. La formation de la SAM est gouvernée par un certain nombre de facteurs comme la température, la propreté du substrat et de l'adsorbat, la concentration de l'adsorbat, le temps d'immersion, le solvant, la concentration en oxygène dans la solution et la longueur de l'espaceur.² Tous ces paramètres doivent être contrôlés afin d'obtenir des SAMs organisées et reproductibles.

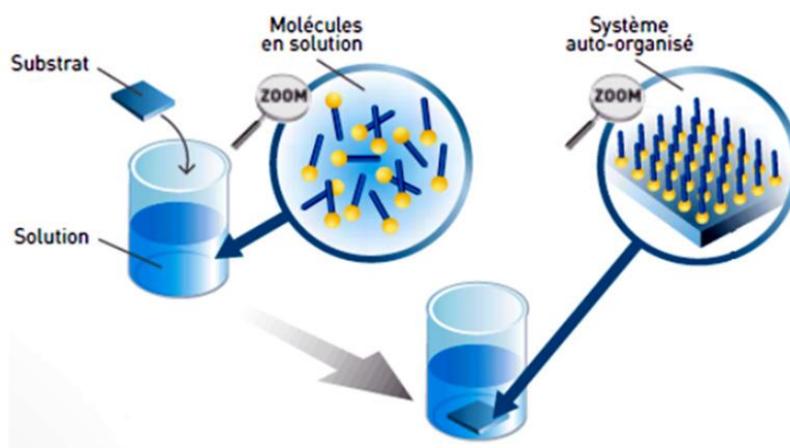


Schéma 1 : Elaboration d'une monocouche auto-assemblée par immersion d'un substrat d'or dans une solution contenant un dérivé sulfuré

¹¹ Dubois, L. H.; Zegarski, B. R.; Nuzzo, R. G., *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1987**, 84 (14), 4739-4742.

¹² Nuzzo, R. G.; Zegarski, B. R.; Dubois, L. H., *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109 (3), 733-740.

(ii) *Cinétique de formation*

Bain *et coll.* ont étudié la cinétique de formation de SAMs sur or par mesure d'angle de contact.¹³ Ils déduisent que la formation d'une SAM s'effectue en deux étapes. Une première rapide qui permet l'obtention d'une surface possédant un haut taux de recouvrement en adsorbat ; cette étape varie de la seconde à la minute. La deuxième étape correspond à une lente réorganisation de la couche qui permet une augmentation de la compacité de la SAM et une diminution des défauts. Blanchard *et coll.* ont étudié la cinétique de formation des SAMs à l'aide d'une microbalance à cristal de quartz.¹⁴ Ces études ont permis de déterminer les constantes cinétiques de formation des SAMs et ont montré que l'immobilisation des dérivés pouvait être approximée à une isotherme de Langmuir.

(c) Caractérisation des monocouches

La fonctionnalisation de surface s'est développée dans les années 1980 en particulier grâce à l'apport des techniques de caractérisation telles que les microscopies à champ proche (AFM, STM). De nombreuses techniques spectroscopiques (XPS, GIXD, SHG,...) et physiques permettent également la caractérisation des monocouches auto-assemblées. L'ensemble de ces techniques et les informations extraites ont été décrites dans de nombreux ouvrages.^{15,16}

Les méthodes d'analyses permettant d'obtenir des informations macroscopiques ont été utilisées en raison du faible coût de ces équipements. Par exemple, l'étude de la mouillabilité de surface par mesure de l'angle de contact¹⁷ permet d'obtenir des informations sur les tensions de surface des substrats fonctionnalisés. Les techniques électrochimiques ont aussi été utilisées. La spectroscopie d'impédance électrochimique donne accès la résistance de la

¹³ Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G., *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111* (1), 321-335.

¹⁴ Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J., *Langmuir* **1994**, *10* (9), 3315-3322.

¹⁵ Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G. A.; Gago, J. A. M.; Torrelles, X.; Salvarezza, R. C., *J Phys-Condens Mat* **2006**, *18* (48), R867-R900.

¹⁶ Poirier, G. E., *Chemical Reviews* **1997**, *97* (4), 1117-1128.

¹⁷ Whitesides, G. M.; Laibinis, P. E., *Langmuir* **1990**, *6* (1), 87-96.

couche formée et les défauts de fonctionnalisation.¹⁸ L'étude de la désorption électrochimique d'une SAM permet d'obtenir le taux de recouvrement.¹⁹

(d) Structure et organisation des SAMs

La qualité du substrat est un paramètre indispensable dans la réalisation de SAMs reproductibles.²⁰ Les substrats d'or utilisés présentent généralement une structure cristallographique de type (111) ce qui correspond à l'état thermodynamiquement le plus stable. L'organisation des SAMs présente une structure cristalline de type hexagonal compact^{21,22} avec une maille de type $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Les chaînes alkyles sont toutes en position *trans* et parallèles les unes par rapport aux autres avec un angle d'environ 30° par rapport à la normale à la surface.²³

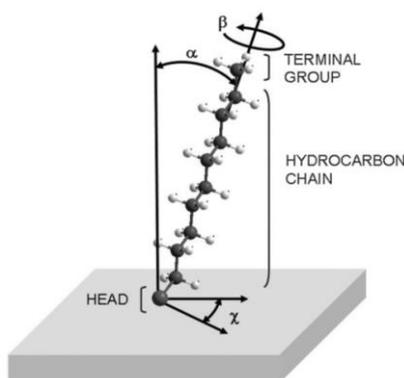


Figure 2 : Représentation d'un dérivé soufré adsorbé sur or

2) SAM mixte

Dans certain cas, la structure compacte de la SAM est telle que la réactivité du groupement fonctionnel est atténuée. La réalisation de SAMs mixtes permet d'éviter cette

¹⁸ Diao, P.; Jiang, D.; Cui, X.; Gu, D.; Tong, R.; Zhong, B., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 464 (1), 61-67.

¹⁹ Walczak, M. M.; Popenoe, D. D.; Deinhammer, R. S.; Lamp, B. D.; Chung, C.; Porter, M. D., *Langmuir* **1991**, 7 (11), 2687-2693.

²⁰ Tian, H.; Dai, Y.; Shao, H.; Yu, H.-Z., *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117 (2), 1006-1012.

²¹ Strong, L.; Whitesides, G. M., *Langmuir* **1988**, 4 (3), 546-558.

²² Nuzzo, R. G.; Zegarski, B. R.; Dubois, L. H., *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109 (3), 733-740.

²³ Chidsey, C. E. D.; Loiacono, D. N., *Langmuir* **1990**, 6 (3), 682-691.

atténuation par dilution du groupement fonctionnel sur la surface. En effet, la diminution du nombre de molécules d'intérêt sur la surface permet de diminuer les gênes stériques de ces molécules et augmente l'accessibilité de celles-ci. Cette dilution peut conduire dans certain cas à une augmentation de la réactivité interfaciale de la molécule adsorbée.^{24,25}

Les monocouches mixtes sont obtenues par immobilisation de deux entités distinctes sur une surface. Le motif d'intérêt est dilué par une molécule ne présentant pas d'activité spécifique et classiquement les diluants utilisés sont des dérivés alcanethiols. La dilution par ces dérivés permet de conserver l'organisation des SAMs en maintenant les interactions de Van der Waals entre les chaînes alkyles.

(a) Formation des SAMs mixtes

Il existe plusieurs modes d'élaboration pour réaliser des monocouches mixtes. L'immobilisation de molécules dissymétriques telles que les dialkyldisulfures ou dialkylsulfures (RSSR' ou RSR') permet de greffer deux groupements différents sur la surface.²⁶ L'inconvénient majeur de ce type d'adsorption est le manque de modularité des deux entités car la molécule dissymétrique s'adsorbe avec un rapport de 50% des deux groupements fonctionnels sur la surface.

Dans la littérature, la coadsorption, c'est-à-dire l'adsorption compétitive de deux molécules présentes en solution, est le mode d'élaboration le plus utilisé. La variation du rapport des deux entités en solution module le ratio des deux entités sur la surface. Il est à noter que la fraction molaire en solution n'est pas conservée en milieu confiné car il est nécessaire de prendre en compte les cinétiques et les constantes d'adsorption des deux espèces.²⁷

Un autre mode d'élaboration possible consiste à immerger successivement un substrat dans deux solutions contenant chacune un précurseur.²⁸ Le substrat est dans un premier temps immergé dans une solution contenant un premier dérivé soufré formant ainsi une SAM compacte non mixte. Cette électrode est ensuite immergée dans un deuxième bain contenant l'autre entité à greffer. La liaison S-Au étant labile, un échange se produit alors entre la

²⁴ Alevéque, O.; Seladji, F.; Gautier, C.; Dias, M.; Breton, T.; Levillain, E., *Chemphyschem* **2009**, *10* (14), 2401-2404.

²⁵ Houseman, B. T.; Mrksich, M., *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38* (6), 782-785.

²⁶ Troughton, E. B.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G.; Allara, D. L.; Porter, M. D., *Langmuir* **1988**, *4* (2), 365-385.

²⁷ Collman, J. P.; Devaraj, N. K.; Eberspacher, T. P. A.; Chidsey, C. E. D., *Langmuir* **2006**, *22* (6), 2457-2464.

²⁸ Bain, C. D.; Whitesides, G. M., *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110* (19), 6560-6561.

première entité greffée et l'entité en solution. La variation du temps d'immersion dans la deuxième solution permet de faire varier le rapport des deux entités sur la surface.

(b) Caractérisation des SAMs mixtes

Afin de maîtriser la réactivité de la molécule diluée, il est nécessaire de définir l'organisation surfacique de la monocouche mixte. En effet, l'immobilisation de deux entités différentes sur une surface peut engendrer différentes structures. Les motifs peuvent être répartis de manières aléatoire ou ségréguée sur la surface (Schéma 2). La difficulté majeure des SAMs mixtes réside dans la détermination de cette organisation surfacique de la couche.



Schéma 2 : Représentation de SAM avec une répartition aléatoire (gauche) et ségréguée (droite)

Les techniques microscopiques classiques (MEB, AFM) ne possèdent pas une résolution suffisante pour définir la structure des monocouches mixtes. La caractérisation est généralement obtenue soit à partir de techniques possédant une haute résolution (STM, HRXPS), soit en couplant les méthodes d'analyse.²⁹

Des images STM de SAMs mixtes C12SH/C8SH élaborées par coadsorption montrent une répartition ségréguée des entités sur la surface.³⁰ Ces études ont également montré que la ségrégation de phase était favorisée lorsque les chaînes alcanethiols présentaient une différence de plus de quatre carbones.

La détermination de la structure par ces techniques donne accès à une réponse locale de la surface et ne donne pas une vue globale de la structure de la SAM. Pour cela, des études permettant d'obtenir des informations macroscopiques de la surface ont été mises en œuvre. Par exemple, les mesures d'angle de contact couplées à l'ellipsométrie ont montré que les longues chaînes s'adsorbaient préférentiellement par rapport aux chaînes plus courtes.³¹ Il a

²⁹ Laibinis, P. E.; Fox, M. A.; Folkers, J. P.; Whitesides, G. M., *Langmuir* **1991**, *7* (12), 3167-3173.

³⁰ Chen, S. F.; Li, L. Y.; Boozer, C. L.; Jiang, S. Y., *Langmuir* **2000**, *16* (24), 9287-9293.

³¹ Bain, C. D.; Whitesides, G. M., *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111* (18), 7164-7175.

été également montré que les dérivés thiols s'adsorbent plus facilement que les dérivés disulfures.³²

Des analyses XPS ont permis de déterminer l'organisation surfacique de SAMs mixtes composées d'un dérivé ferrocène comportant une chaîne alkyle de onze carbones (C11FcSH) dilué par des molécules de décanethiol (C10SH).³³ L'analyse du signal du Fe 2p_{3/2} donne accès à la distribution des entités sur la surface : l'immersion successive conduit à une répartition aléatoire des entités tandis que la coadsorption engendre une ségrégation de phase. Les techniques électrochimiques ont été employées car elles donnent une réponse globale de la surface. Des SAMs mixtes ferrocène/alcanethiol³⁴ ont été analysées par voltampérométrie cyclique. L'allure du pic électrochimique des SAMs mixtes présente une distribution de potentiels attribuable à deux environnements des entités ferrocène sur la surface : une population isolée et une population ségréguée s'oxydant à des potentiels supérieurs. Le modèle généralisé des interactions latérales permet également de déterminer l'organisation surfacique de SAMs mixtes électroactives à partir de l'étude des paramètres électrochimiques (i_p, E_p et FWHM). Le modèle est basé sur une extension du modèle des interactions latérales développé par Laviron³⁵ qui tient compte des interactions entre les espèces électroactives. Il a été élaboré à partir de l'étude des réponses électrochimiques de SAMs mixtes composées d'un dérivé TEMPO dilué par un dérivé alcanethiol.³⁶ Les SAMs élaborées par coadsorption ou immersions successives conduisent à des paramètres électrochimiques différents. Il a été montré que l'immersion successive engendre une répartition aléatoire des espèces tandis que la coadsorption provoque des ségrégations de phase.

Au bilan, la structure de la monocouche mixte dépend de nombreux paramètres. La majorité des études montre que lorsque les longueurs des dérivés thiols sont similaires l'immersion successive engendre une répartition aléatoire des entités sur la surface alors que la coadsorption provoque des ségrégations de phase. A l'inverse, une grande différence de longueur des chaînes alkyles utilisées tend à la formation d'agrégats sur la surface.³⁰ D'autres paramètres interviennent dans l'organisation des SAMs mixtes tels que l'hétérogénéité de la

³² Bain, C. D.; Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M., *Langmuir* **1989**, 5 (3), 723-727.

³³ Watcharinyanon, S.; Moons, E.; Johansson, L. S. O., *the Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113 (5), 1972-1979.

³⁴ Lee, L. Y. S.; Sutherland, T. C.; Rucareanu, S.; Lennox, R. B., *Langmuir* **2006**, 22 (9), 4438-4444.

³⁵ Laviron, E., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1974**, 52 (3), 395-402.

³⁶ Aleveque, O.; Blanchard, P. Y.; Gautier, C.; Dias, M.; Breton, T.; Levillain, E., *Electrochemistry Communications* **2010**, 12 (11), 1462-1466.

surface,³⁷ la température,³⁸ la structure du précurseur de SAMs^{39,40} (longueur du bras espaceur, solubilité des précurseurs, fonction d'accroche, groupement fonctionnel).

III) Transduction électrochimique d'une complexation

1) Complexation en solution

La synthèse et l'étude de dérivés, permettant la capture de molécules *via* la création de liaisons faibles, s'est développée avec les travaux de Pedersen⁴¹ dans les années 70 suivis par les travaux de Cram⁴² et Lehn⁴³ (Prix Nobel de Chimie en 1987).

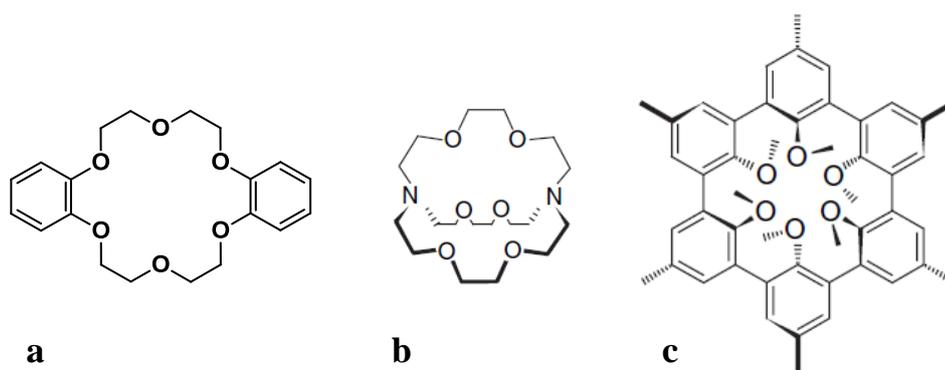


Schéma 3 : Molécule complexante (a) dibenzo[18]crown-6 (Pedersen) (b) [2,2,2]cryptand (Lehn) (c) sphérand (Cram)

La détection de la formation d'un complexe hôte/invité peut être observée à partir de mesures électrochimiques. Pour cela, les molécules utilisées comportent une entité redox liée à une entité complexante. La transduction électrochimique est définie par la modification des propriétés électroniques de la sonde redox lors de la complexation (Schéma 4).^{44,45,46}

³⁷ Lüssem, B.; Müller-Meskamp, L.; Karthäuser, S.; Waser, R.; Homberger, M.; Simon, U., *Langmuir* **2006**, 22 (7), 3021-3027.

³⁸ Yamada, R.; Wano, H.; Uosaki, K., *Langmuir* **2000**, 16 (13), 5523-5525.

³⁹ Bain, C. D.; Evall, J.; Whitesides, G. M., *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111 (18), 7155-7164.

⁴⁰ Bain, C. D.; Whitesides, G. M., *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111 (18), 7164-7175.

⁴¹ Pedersen, C. J., *Journal of the American Chemical Society* **1967**, 89 (26), 7017-7036.

⁴² Cram, D. J., *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, 27 (8), 1009-1020.

⁴³ Lehn, J.-M., *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, 27 (1), 89-112.

⁴⁴ Beer, P. D., *Chemical Society Reviews* **1989**, 18 (0), 409-450.

⁴⁵ Beer, P. D.; Gale, P. A.; Chen, G. Z., *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, 185-186 (0), 3-36.

⁴⁶ D. Beer, P.; A. Gale, P.; Z. Chen, G., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 0 (12), 1897-1910.

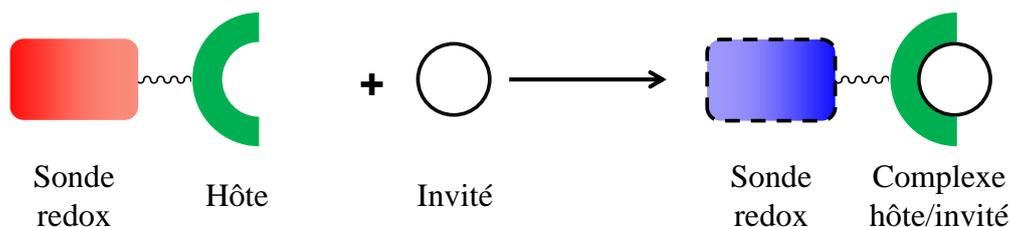


Schéma 4 : Transduction électrochimique lors de la formation d'un complexe hôte/invité

(a) Equilibre thermodynamique

Le concept de la transduction électrochimique d'une complexation de cations est présenté ici à partir d'une molécule constituée d'un motif éther couronne et d'une sonde ferrocène **Fc-EC**.⁴⁷ L'entité complexante présente une affinité pour les cations sodium. Le schéma ci-dessous représente les différents états thermodynamiques de la molécule redox/entité complexante lors de la complexation (cycle de Hess).

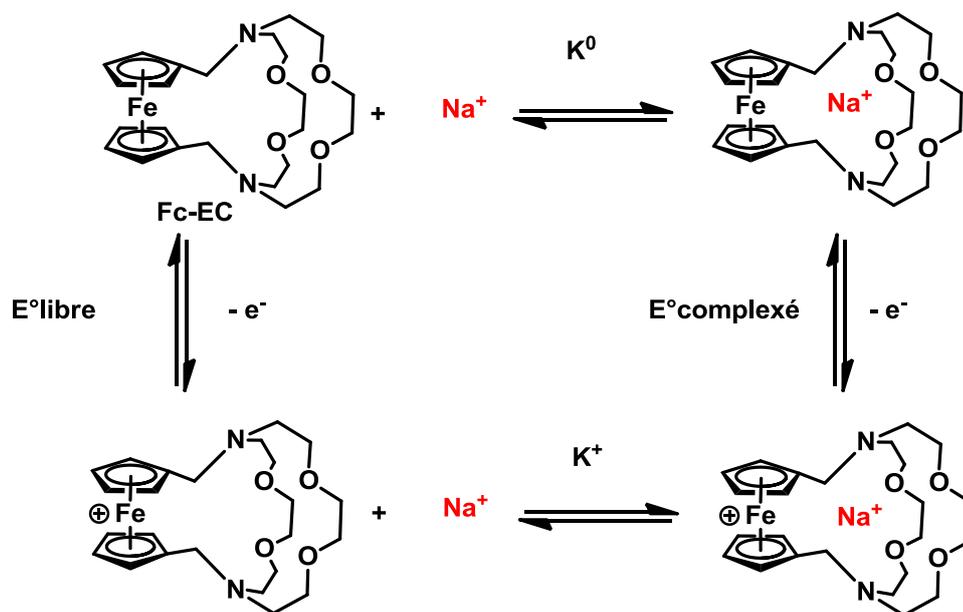


Schéma 5 : Cycle de Hess de la complexation de cations d'un dérivé de ferrocène

Les réactions horizontales correspondent aux réactions de complexation de la molécule par le cation sodium à l'état réduit (en haut) et à l'état oxydé (en bas). Les réactions verticales

⁴⁷ Medina, J. C.; Goodnow, T. T.; Bott, S.; Atwood, J. L.; Kaifer, A. E.; Gokel, G. W., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1991**, (5), 290-292.

correspondent aux réactions redox du couple ferricinium/ferrocène à l'état non complexé (à gauche) et à l'état complexé (à droite).

Dans le cas de transferts électroniques infiniment rapides, l'écart (ΔE) entre le potentiel E°_{libre} et $E^\circ_{\text{complexé}}$ peut être défini par la relation suivante :

$$\Delta E = E^\circ_{\text{complexé}} - E^\circ_{\text{libre}} = RT \ln \frac{K^\circ}{K^+} \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} E^\circ_{\text{libre}} : \text{potentiel standard de la molécule} \\ \text{à l'état libre} \\ E^\circ_{\text{complexé}} : \text{potentiel standard de la} \\ \text{molécule à l'état complexé} \\ K^\circ : \text{constante de complexation à l'état} \\ \text{neutre} \\ K^+ : \text{constante de complexation à l'état} \\ \text{oxydé} \end{array} \right. \quad (1)$$

Les techniques d'analyse les plus fréquemment utilisées pour déterminer les constantes de complexation (K°) sont la spectroscopie UV-visible⁴⁸ ou de fluorescence,⁴⁹ la RMN ^1H ,⁵⁰ la microcalorimétrie⁵¹ (ITC isothermalcalorimetry). Le ΔE ($E^\circ_{\text{complexé}} - E^\circ_{\text{libre}}$) quant à lui est obtenu à partir de mesures électrochimiques.

Les voltampérogrammes ci-dessous représentent les réponses électrochimiques de la molécule **Fc-EC** en fonction de la quantité de cations sodium ajoutée.

⁴⁸ Le Derf, F.; Mazari, M.; Mercier, N.; Levillain, E.; Trippe, G.; Riou, A.; Richomme, P.; Becher, J.; Garin, J.; Orduna, J.; Gallego-Planas, N.; Gorgues, A.; Salle, M., *Chem-Eur J* **2001**, 7 (2), 447-455.

⁴⁹ Pearson, A. J.; Hwang, J. J.; Ignatov, M. E., *Tetrahedron Letters* **2001**, 42 (21), 3537-3540.

⁵⁰ Oton, F.; Tarraga, A.; Velasco, M. D.; Molina, P., *Dalton Transactions* **2005**, (7), 1159-1161.

⁵¹ Nielsen, K. A.; Cho, W.-S.; Lyskawa, J.; Levillain, E.; Lynch, V. M.; Sessler, J. L.; Jeppesen, J. O., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128 (7), 2444-2451.

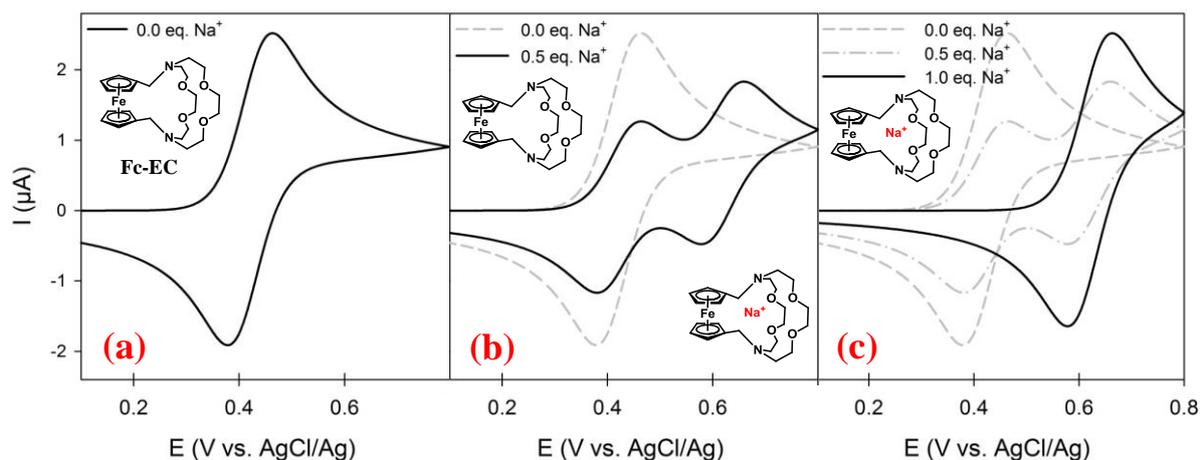


Figure 3 : Voltampérogrammes du dérivé ferrocène/éther couronne pour différents ajouts de cations sodium (a) 0 eq de Na^+ , (b) 0.5 eq, (c) 1 eq

En l'absence de cations sodium en solution, le voltampérogramme présente l'oxydation mono-électronique et réversible du ferrocène en ion ferricinium au potentiel E°_{libre} .

A 0,5 équivalent de Na^+ en solution, deux systèmes redox réversibles séparés de 180 mV sont observés. Ils correspondent à l'oxydation de la molécule non complexée et à l'oxydation de la molécule complexée. Le ΔE positif indique que l'oxydation est plus difficile à l'état complexé qu'à l'état neutre ($E^{\circ}_{\text{libre}} < E^{\circ}_{\text{complexé}}$). La complexation est donc favorisée sous la forme neutre du ferrocène ($K^+ < K^{\circ}$). Les interactions électrostatiques entre le ferricinium et le cation complexé par l'éther couronne rendent le système thermodynamiquement défavorable.

Après ajout d'un équivalent de cations sodium en solution, la vague d'oxydation du système non complexé disparaît complètement et une augmentation du signal correspondant au système complexé est observée.

La transduction électrochimique a été également observée à partir d'autres sondes oxydables telles que le tétrathiafulvalène (TTF)⁵² et le *para*-phénylène diamine.⁵³ Ces deux sondes oxydables présentent deux vagues d'oxydation monoélectroniques et réversibles. Le passage de la sonde redox en dication augmente les répulsions coulombiennes et engendre une décomplexation du cation.

⁵² (a) Le Derf, F.; Mazari, M.; Mercier, N.; Levillain, E.; Richomme, P.; Becher, J.; Garin, J.; Orduna, J.; Gorgues, A.; Salle, M., *Chemical Communications* **1999**, (15), 1417-1418. (b) Hansen, T. K.; Joergensen, T.; Stein, P. C.; Becher, J., *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, 57 (24), 6403-6409.

⁵³ Pearson, A. J.; Hwang, J. J., *Tetrahedron Letters* **2001**, 42 (21), 3541-3543.

La transduction de la complexation de cations est également possible à partir de sondes réductibles (nitrobenzène,⁵⁴ naphtoquinone⁵⁵ et anthraquinone⁵⁶). La formation d'une paire d'ions entre la sonde redox réduite et le cation complexé facilite la réduction de l'entité redox ($\Delta E < 0$ et $K^{\circ} < K^+$).

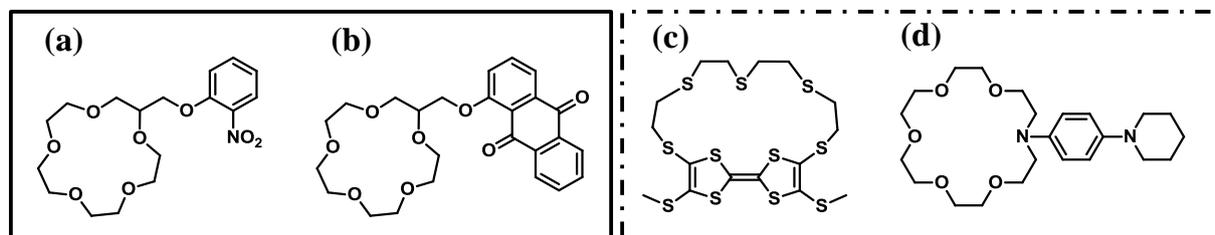


Schéma 6 : Exemples de molécules possédant une sonde redox liée à un éther couronne (gauche) sondes réductibles : (a) dérivé du nitrobenzène⁵⁴ (b) dérivé de l'anthraquinone⁵⁶ (droite) sondes oxydables : (c) dérivé du TTF^{52a} (d) dérivé du *p*-phenylènediamine⁵³

2) Complexation sur monocouches auto-assemblées

A partir des années 1990, la capture de cations sur surface détectée par voie électrochimique a été étudiée *via* des monocouches auto-assemblées notamment grâce aux travaux de Reinhoudt,⁵⁷ Echegoyen⁵⁸ et Beer.⁵⁹ La transduction électrochimique d'une complexation peut être obtenue selon deux techniques :

- Par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS),
- Par voltampérométrie cyclique.

⁵⁴ (a) Miller, S. R.; Gustowski, D. A.; Chen, Z. H.; Gokel, G. W.; Echegoyen, L.; Kaifer, A. E., *Analytical Chemistry* **1988**, 60 (19), 2021-2024 (b) Medina, J. C.; Goodnow, T. T.; Bott, S.; Atwood, J. L.; Kaifer, A. E.; Gokel, G. W., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1991**, (5), 290-292.

⁵⁵ Bock, H.; Hierholzer, B.; Vögtle, F.; Hollmann, G., *Angewandte Chemie International Edition in English* **1984**, 23 (1), 57-58.

⁵⁶ Echegoyen, L.; Gustowski, D. A.; Gatto, V. J.; Gokel, G. W., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1986**, (3), 220-223.

⁵⁷ Flink, S.; van Veggel, F.; Reinhoudt, D. N., *Advanced Materials* **2000**, 12 (18), 1315-1328.

⁵⁸ Zhang, S.; Cardona, C. M.; Echegoyen, L., *Chemical Communications* **2006**, (43), 4461-4473.

⁵⁹ Evans, N.; Rahman, H.; Davis, J.; Beer, P., *Anal Bioanal Chem* **2012**, 402 (5), 1739-1748.

(a) Complexation caractérisée par EIS

La majorité des travaux se sont portés sur l'élaboration de SAMs comportant des entités complexantes composées de dérivés éthers couronnes⁶⁰ ou éthylènes glycols.⁶¹ La détection du cation est obtenue par spectroscopie d'impédance électrochimique. Dans le cas des études de complexation réalisées à partir du couple $\text{Ru}(\text{NH}_3)^{2+/3+}$ placé en solution, la complexation des cations par l'éther couronne provoque une répulsion électrostatique entre le cation et les molécules de $\text{Ru}(\text{NH}_3)^{2+/3+}$ augmentant ainsi la résistance au transfert de charge (R_{CT}). L'ajout de quantités croissantes de cations augmente la capacité de la monocouche jusqu'à atteindre l'équilibre de complexation (Figure 4). La constante de complexation a été déterminée à partir d'une estimation basée sur une isotherme de Langmuir.⁶²

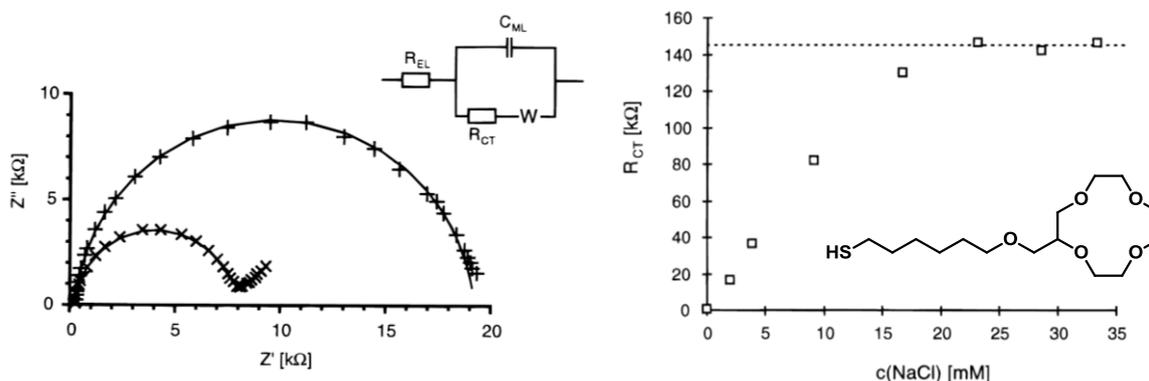


Figure 4 : (gauche) Spectre d'impédance d'une SAM élaboré à partir d'un dérivé 12-crown-4 avec et sans sodium en solution (droite) Evolution de la resistance au transfert de charge d'une SAM de 12-crown-4 en fonction de la concentration de sodium.⁶³

Ces études ont montré que la réalisation de SAM avec une haute densité d'éther couronne induisait une complexation de type sandwich (deux éthers couronnes pour un cation). La dilution de l'entité complexante permet de diminuer la formation du complexe de type sandwich (2:1) au profit de complexe équimolaire (1:1)⁶³ et conduit ainsi à une modulation de la sélectivité.

⁶⁰ Flink, S.; Schonherr, H.; Vancso, G. J.; Geurts, F. A. J.; Leerdam, K. G. C. v.; Veggel, F. C. J. M. v.; Reinhoudt, D. N., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **2000**, (10), 2141-2146.

⁶¹ (a) Bandyopadhyay, K.; Liu, H.; Liu, S. G.; Echegoyen, L., *Chemical Communications* **2000**, (2), 141-142. (b) Colonna, B.; Echegoyen, L., *Chemical Communications* **2001**, (12), 1104-1105.

⁶² Flink, S.; van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N., *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (31), 6515-6520.

⁶³ Flink, S.; Boukamp, B. A.; van den Berg, A.; van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N., *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120* (19), 4652-4657.

(b) Complexation caractérisée par voltampérométrie cyclique

Les premières études de complexation détectées par voltampérométrie cyclique ont été obtenues à partir de la complexation d'entités électroactives (Cu^{2+} , CrO_4^{2-} , Cd^{2+} ...).^{64,65} Le premier exemple d'un tel système a été observé par Steinberg dans le cas de la complexation de cuivre II par un ligand tétradentate.⁶⁶ L'apparition d'un signal électrochimique permet de confirmer la complexation du cation Cu^{2+} .

Un autre moyen d'observer une transduction électrochimique consiste à immobiliser une sonde redox couplée à une entité cryptante. Le principe est alors identique à la transduction électrochimique en solution. La formation du complexe hôte/invité sur surface modifie les propriétés électroniques de la sonde redox (Schéma 7).

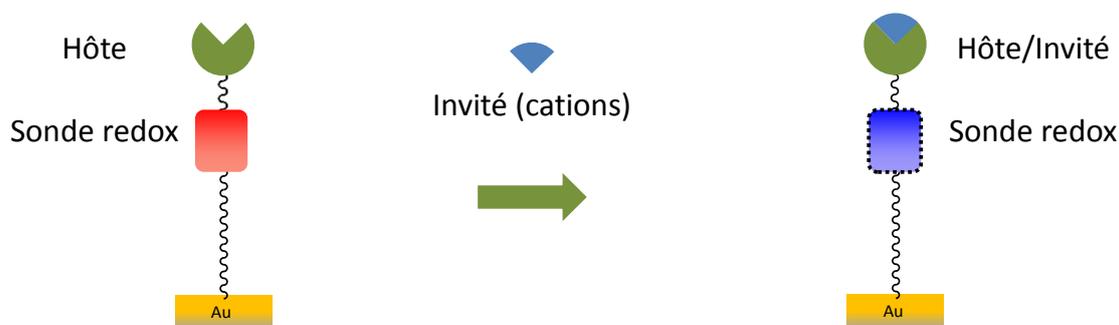


Schéma 7 : Transduction électrochimique de la complexation de cations sur surface

Le premier exemple d'une transduction *via* des monocouches auto-assemblées a été observé par Bryce en 1998⁶⁷ à partir de dérivé de TTF fonctionnalisé par un éther couronne. La complexation du cation Ag^+ par l'entité éther couronne engendre un décalage de potentiel de la première vague d'oxydation du TTF. De nombreux exemples de SAMs incorporant des composés à base de TTF ont été publiés notamment par Bryce,⁶⁸ Echegoyen,⁶⁹ et Sallé.⁷⁰

⁶⁴ Turyan, I.; Mandler, D., *Analytical Chemistry* **1997**, 69 (5), 894-897.

⁶⁵ Turyan, I.; Mandler, D., *Analytical Chemistry* **1994**, 66 (1), 58-63.

⁶⁶ Steinberg, S.; Tor, Y.; Sabatani, E.; Rubinstein, I., *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113 (14), 5176-5182.

⁶⁷ Moore, A. J.; Goldenberg, L. M.; Bryce, M. R.; Petty, M. C.; Monkman, A. P.; Marenco, C.; Yarwood, J.; Joyce, M. J.; Port, S. N., *Advanced Materials* **1998**, 10 (5), 395-398.

⁶⁸ Moore, A. J.; Goldenberg, L. M.; Bryce, M. R.; Petty, M. C.; Moloney, J.; Howard, J. A. K.; Joyce, M. J.; Port, S. N., *J Org Chem* **2000**, 65 (24), 8269-8276.

⁶⁹ (a) Liu, S. G.; Liu, H. Y.; Bandyopadhyay, K.; Gao, Z. Q.; Echegoyen, L., *J Org Chem* **2000**, 65 (11), 3292-3298.

(b) Herranz, M. A.; Colonna, B.; Echegoyen, L., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2002**, 99 (8), 5040-5047. (c) Herranz, M. A.; Colonna, B.; Echegoyen, L., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2002**, 99 (8), 5040-5047.

D'autres exemples de transduction électrochimique d'une complexation ont également été recensés à partir de différentes sondes redox greffées (*p*-phenylène diamine,⁷¹ quaterthiophène,⁷² ...).

L'ensemble de ces travaux présente une transduction électrochimique à partir d'une approche covalente : espèce redox liée à l'entité complexante. L'objectif de la thèse consiste à observer une transduction électrochimique par une approche non-covalente c'est-à-dire en l'absence de lien covalent entre la sonde redox et l'entité complexante. En d'autres termes, le projet revient à savoir si une communication est possible entre une sonde redox et un complexe hôte/invité. Aucun exemple dans la littérature ne reporte ce type d'approche dans le cadre de la complexation. Dans ce contexte, la partie suivante aborde les quelques travaux présentant une communication intermoléculaire entre deux entités greffées sur une surface.

IV) Communication intermoléculaire sur surface

Peu de travaux présentent l'immobilisation de deux entités ayant chacune une réactivité différente.⁷³ Les exemples suivants présentent des SAMs mixtes comportant une sonde redox diluée par une entité non-innocente.

Lennox et *al.* ont élaboré des SAMs mixtes constituées d'entités électroactives (ferrocène) et de molécules présentant une activité acide/base.⁷⁴ Ils ont étudié l'influence du pH sur la réponse électrochimique de la sonde redox immobilisée.

⁷⁰ (a) Lyskawa, J.; Ocafrain, M.; Trippé, G.; Le Derf, F.; Sallé, M.; Viel, P.; Palacin, S., *Tetrahedron* **2006**, 62 (18), 4419-4425. (b) Trippé, G.; Ocafrain, M.; Besbes, M.; Monroche, V.; Lyskawa, J.; Le Derf, F.; Salle, M.; Becher, J.; Colonna, B.; Echegoyen, L., *New J Chem* **2002**, 26 (10), 1320-1323.

⁷¹ Amatore, C.; Genovese, D.; Maisonhaute, E.; Raouafi, N.; Schöllhorn, B., *Angewandte Chemie - International Edition* **2008**, 47 (28), 5211-5214.

⁷² Tran, T. K.; Smaali, K.; Hardouin, M.; Bricaud, Q.; Ocafrain, M.; Blanchard, P.; Lenfant, S.; Godey, S.; Roncali, J.; Vuillaume, D., *Advanced Materials* **2013**, 25 (3), 427-431.

⁷³ Hsu, S.-H.; Reinhoudt, D. N.; Huskens, J.; Velders, A. H., *J Mater Chem* **2011**, 21 (8), 2428-2444.

⁷⁴ Lee, L. Y. S.; Sutherland, T. C.; Rucareanu, S.; Lennox, R. B., *Langmuir* **2006**, 22 (9), 4438-4444.

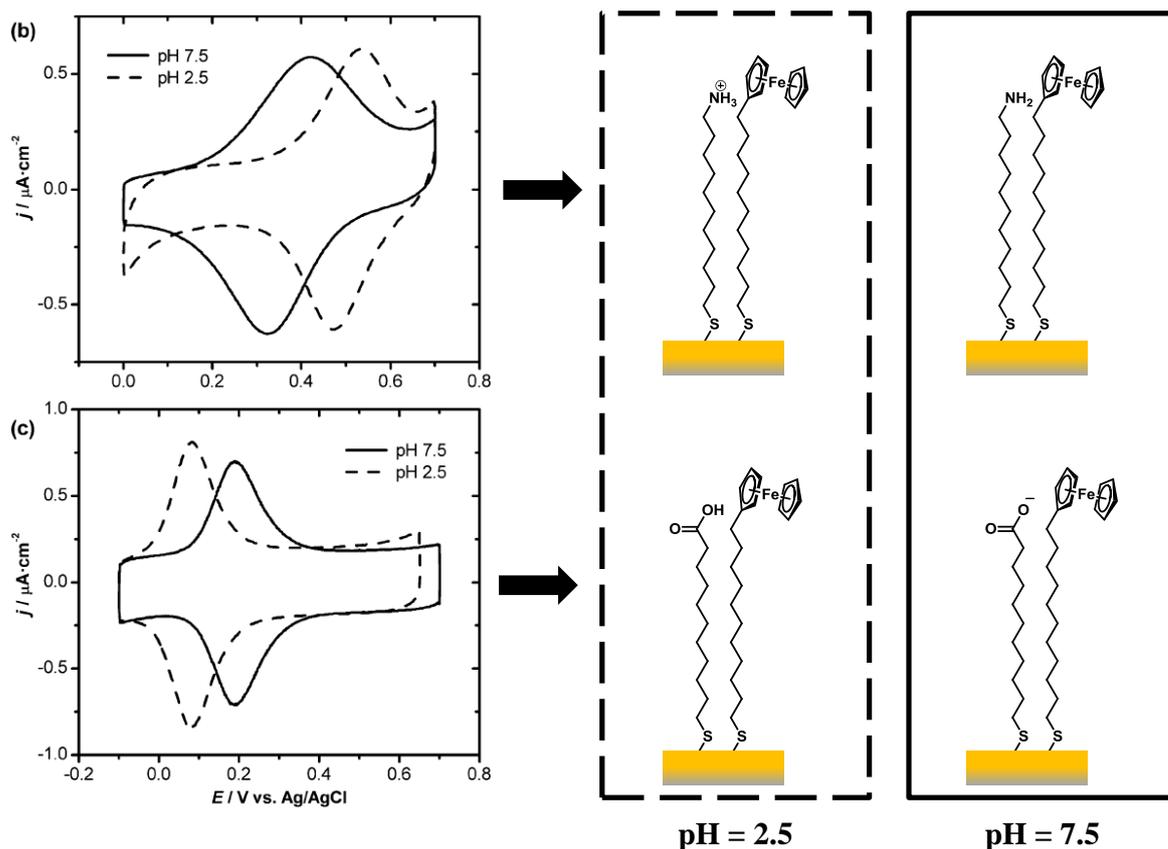


Figure 5 : Voltampérogramme de SAMs mixtes (haut) C12FcSH/C11NH₂SH (bas) C12FcSH/C11COOHSH (trait plein) pH 7,5, (tiret) pH= 2,5

Ainsi, des SAMs de ferrocène dilués par des amines ou par des acides carboxyliques ont été réalisées. Le pH modifie l'allure des voltampérogrammes. Lorsque l'amine est protonnée (pH= 2,5), l'oxydation du ferrocène s'effectue à des potentiels plus élevés à cause des interactions électrostatiques entre le cation ammonium et le cation ferricinium. Lorsque l'acide carboxylique est sous la forme carboxylate (pH= 7,5), l'oxydation s'effectue à des potentiels inférieurs à cause de la formation de paires d'ions entre le carboxylate et le cation ferricinium. Des résultats similaires ont été obtenus précédemment par Reinhoudt sur des SAMs mixtes de dérivés de ferrocène dilués par des chaînes acides carboxyliques.⁷⁵ La variation du pH dans le milieu d'étude modifie les interactions entre les espèces adsorbées et démontre donc une communication entre les différentes unités.

⁷⁵ W. J. Beulen, M.; C. J. M. van Veggel, F.; N. Reinhoudt, D., *Chemical Communications* **1999**, (6), 503-504.

En 2011, Kim *et al.*⁷⁶ ont immobilisé par immersion successive un dérivé de calixarène et de ferrocène. L'oxydation du ferrocène en ferricinium engendre une complexation de celui-ci au sein de la cavité du calixarènes. Le cycle voltampérométrique suivant présente l'oxydation et la réduction du ferrocène complexé (Figure 6). Ce système présente un potentiel d'oxydation plus faible que le ferrocène libre en raison d'une meilleure stabilité du cation ferricinium à l'état complexé.

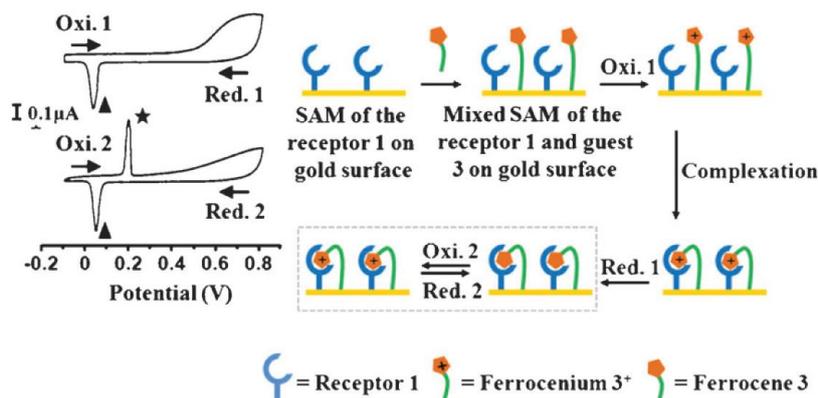


Figure 6 : (gauche) 1^{er} et 2^{ème} balayage électrochimique d'une SAM Fc/calixarene (droite) Schéma des mécanismes au cours des balayages électrochimiques de la SAM

Au bilan, le confinement de deux entités sur une surface autorise des interactions intermoléculaires fortes permettant une réactivité entre les dérivés immobilisés. Ces exemples confirment la possibilité d'observer une communication sur surface entre différentes unités.

⁷⁶ Ta, V.-T.; Nimse, S. B.; Song, K.-S.; Kim, J.; Sayyed, D. R.; Nguyen, V.-T.; Kim, T., *Chemical Communications* **2011**, 47 (40), 11261-11263.

Chapitre 2 : Transduction électrochimique de dérivés aminoxyles

Ce chapitre présente le premier exemple d'une transduction électrochimique à partir de dérivés aminoxyles *via* une complexation de cations en solution. Malgré l'absence volontaire de lien π -conjugué entre l'unité redox et l'unité complexante, nous avons observé une transduction qui décroît avec l'augmentation de la distance hôte/sonde redox. Ce résultat confirme une précédente étude menée avec le ferrocène comme sonde redox.

L'observation d'une transduction électrochimique, à "travers l'espace" en solution, pose les bases d'une éventuelle observation d'une transduction électrochimique sans lien covalent entre une sonde redox et un hôte immobilisés sur surface.

Chapitre 2 : Transduction électrochimique de dérivés aminoxyles

I) Introduction

De nombreuses études se sont penchées sur la complexation de cations par des éthers couronnes en solution.⁷⁷ Une attention particulière a été portée au suivi de la complexation par des dérivés électroactifs,⁷⁸ notamment lorsque cette complexation engendre une modification des propriétés électroniques de la sonde redox. La transduction électrochimique de la complexation de cations a été étudiée à partir de sondes oxydables (tétrathiafulvalène,⁷⁹ *p*-phenylènediamine,⁸⁰ ferrocène⁸¹, dérivé thiophénique⁸²) et réductibles (nitrobenzène,⁸³ anthraquinone⁸⁴). La plupart de ces systèmes présentent une forte proximité entre le site de complexation et l'entité électroactive. Dans ces cas, la modification des propriétés électroniques est possible si l'unité redox est directement incluse dans la sphère de coordination⁸⁵ ou liée par un lien conjugué à l'entité complexante.⁸⁶ Aucun exemple ne recense de transduction électrochimique d'une complexation de cations à partir de molécules sans système conjugué. Pour cela, différentes cibles comportant un dérivé aminoxyle couplé à une entité complexante ont été synthétisées et étudiées dans le cadre de la complexation de cations.

⁷⁷ (a) Pedersen, C. J., *Journal of the American Chemical Society* **1967**, 89 (26), 7017-7036.(b) Cram, D. J., *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, 27 (8), 1009-1020.(c) Lehn, J.-M., *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, 27 (1), 89-112.

⁷⁸ (a) Beer, P. D., *Chemical Society Reviews* **1989**, 18 (0), 409-450.(b) Gasnier, A. I.; Barbe, J.-M.; Bucher, C.; Duboc, C.; Moutet, J.-C.; Saint-Aman, E.; Terech, P.; Royal, G., *Inorg Chem* **2009**, 49 (6), 2592-2599.(c) Gasser, G.; Carr, J. D.; Coles, S. J.; Green, S. J.; Hursthouse, M. B.; Cafferkey, S. M.; Stoeckli-Evans, H.; Tucker, J. H. R., *J Organomet Chem* **2010**, 695 (2), 249-255.

⁷⁹ Hansen, T. K.; Joergensen, T.; Stein, P. C.; Becher, J., *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, 57 (24), 6403-6409.

⁸⁰ Sahli, R.; Raouafi, N.; Boujlel, K.; Maisonhaute, E.; Schollhorn, B.; Amatore, C., *New J Chem* **2011**, 35 (3), 709-715.

⁸¹ Medina, J. C.; Goodnow, T. T.; Rojas, M. T.; Atwood, J. L.; Lynn, B. C.; Kaifer, A. E.; Gokel, G. W., *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114 (26), 10583-10595.

⁸² Demeter, D.; Blanchard, P.; Allain, M.; Grosu, I.; Roncali, J., *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, 72 (14), 5285-5290.

⁸³ Miller, S. R.; Gustowski, D. A.; Chen, Z. H.; Gokel, G. W.; Echegoyen, L.; Kaifer, A. E., *Analytical Chemistry* **1988**, 60 (19), 2021-2024.

⁸⁴ Gustowski, D. A.; Delgado, M.; Gatto, V. J.; Echegoyen, L.; Gokel, G. W., *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108 (24), 7553-7560.

⁸⁵ Medina, J. C.; Goodnow, T. T.; Bott, S.; Atwood, J. L.; Kaifer, A. E.; Gokel, G. W., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1991**, (5), 290-292.

⁸⁶ Beer, P. D.; Kocian, O.; Mortimer, R. J.; Ridgway, C., *J Chem Soc Chem Comm* **1991**, (20), 1460-1463.

II) Cibles sonde redox/entité complexante

1) Choix des cibles

La synthèse des cibles pour l'étude de la complexation de cations s'est portée sur le dérivé aminoxyle TEMPO (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl) comme sonde redox. Cette molécule électroactive qui présente une activité redox à la fois dans les solvants organiques et les solvants aqueux a fait l'objet de nombreuses études au sein de l'équipe.⁸⁷ Elle possède un potentiel d'oxydation électrochimique facilement accessible ($E^\circ = 0,6 \text{ V vs Ag/AgCl}$ dans H_2O).^{88,89} Les difficultés de synthèse et l'instabilité des dérivés aminoxyles n'autorisent pas une conception aisée de molécules avec une forte proximité entre la sonde redox et l'entité complexante. Les radicaux aminoxyles doivent être complètement substitués en position α de l'azote afin d'éviter leur dimérisation.⁹⁰ C'est le cas pour le TEMPO dont la structure ne permet pas l'incorporation d'une liaison π -conjuguée entre le radical aminoxyle et l'entité complexante. Ce point semble être un défaut majeur au vu des résultats publiés par Beer *et al.* qui montrent une perte de la transduction électrochimique en remplaçant un lien π -conjugué par une liaison saturée.⁹¹ Dans le cas de la molécule TEMPO, seule la position 4 est fonctionnalisable, agrandissant de ce fait la distance entre le centre électroactif et l'entité cryptante. C'est par le biais de cette position que le motif cryptand a été introduit.

L'entité cryptante choisie est un dérivé éther couronne. Le choix s'est porté sur une molécule à six hétéroatomes : le 18-crown-6. Cette molécule possède une très bonne sélectivité vis-à-vis des cations calcium et baryum.⁹² Les éthers couronnes à cinq hétéroatomes généralement les plus utilisés n'ont pas été choisis car ils possèdent une très bonne sélectivité pour le cation sodium qui est fréquemment présent à l'état de traces dans beaucoup de milieux.⁹³

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'influence de la distance sonde redox/hôte sur la transduction électrochimique en l'absence de conjugaison entre les deux entités. Trois dérivés de TEMPO présentant des structures relativement flexibles dédiées à l'étude de la

⁸⁷ Aleveque, O.; Seladji, F.; Gautier, C.; Dias, M.; Breton, T.; Levillain, E., *Chemphyschem* **2009**, *10* (14), 2401-2404.

⁸⁸ Fish, J. R.; Swarts, S. G.; Sevilla, M. D.; Malinski, T., *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92* (13), 3745-3751.

⁸⁹ Krzyczmonik, P.; Scholl, H., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *335* (1-2), 233-251.

⁹⁰ Martinie-Hombrouck, J.; Rassat, A., *Tetrahedron* **1974**, *30* (3), 433-436.

⁹¹ Beer, P. D.; Blackburn, C.; McAleer, J. F.; Sikanyika, H., *Inorg Chem* **1990**, *29* (3), 378-381.

⁹² Lamb, J. D.; Izatt, R. M.; Swain, C. S.; Christensen, J. J., *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102* (2), 475-479.

⁹³ Sakamoto, H.; Kimura, K.; Koseki, Y.; Matsuo, M.; Shono, T., *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, *51* (25), 4974-4979.

complexation de cations ont été synthétisés (Schéma 4). La caractérisation et les modes opératoires concernant ces 3 synthèses sont détaillés en partie expérimentale (A.II.1).

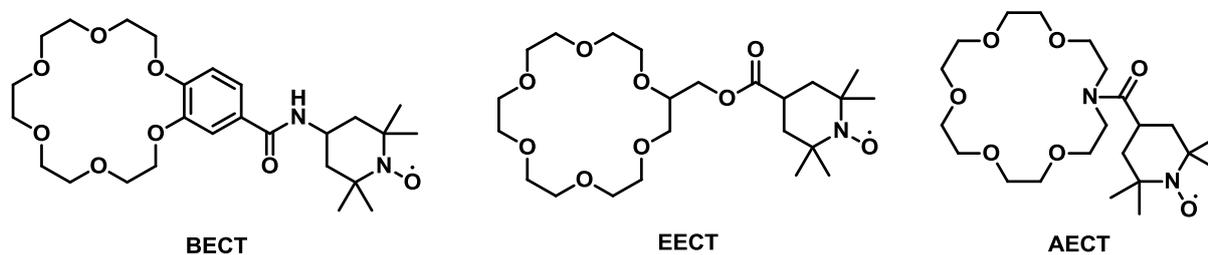


Schéma 8 : Structure des cibles pour la complexation de cations

2) Caractérisation électrochimique des cibles

Les trois molécules sont étudiées par voltampérométrie cyclique (Figure 7) dans l'acétonitrile (0,1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$) et comparées au TEMPO. L'acétonitrile a été choisi comme solvant car il permet la solubilisation des sels pour les études ultérieures de complexation.

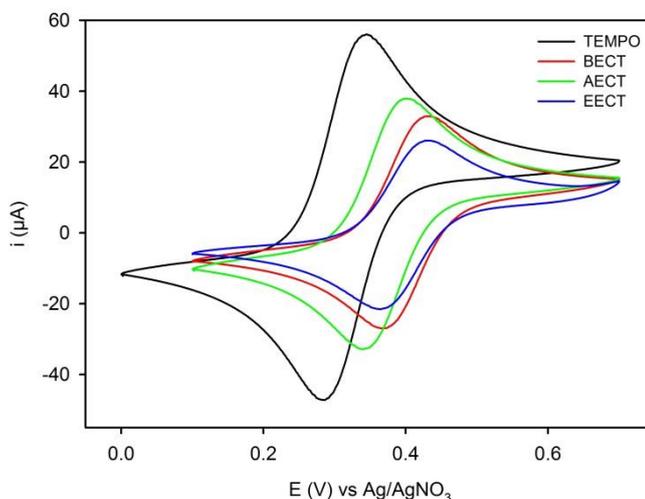


Figure 7 : Voltampérogrammes des molécules TEMPO-BECT-AECT-EECT à 2 mM dans l'acétonitrile ($n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M), $v= 100 \text{ mV.s}^{-1}$, électrode d'or $S= 0,22 \text{ cm}^2$

Quel que soit le dérivé du TEMPO étudié par voltampérométrie cyclique, une vague d'oxydation mono-électronique et réversible attribuable à l'oxydation du radical TEMPO en

cation oxoammonium est observée.⁹⁴ Le potentiel des sondes modifiées est plus élevé que celui de la molécule TEMPO non substituée en raison de l'effet attracteur des substituants. L'intensité des pics d'oxydation est liée aux coefficients de diffusion selon la relation de Randles-Sevcik dans le cas d'un système rapide :

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C^* \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} n : \text{nombre d'électrons échangés} \\ A : \text{surface de l'électrode (cm}^2\text{)} \\ D : \text{coefficient de diffusion de l'espèce (cm}^2\text{.s}^{-1}\text{)} \\ v : \text{vitesse de balayage (V.s}^{-1}\text{)} \\ C^* : \text{concentration de l'espèce à l'électrode} \end{array} \right. \quad (1)$$

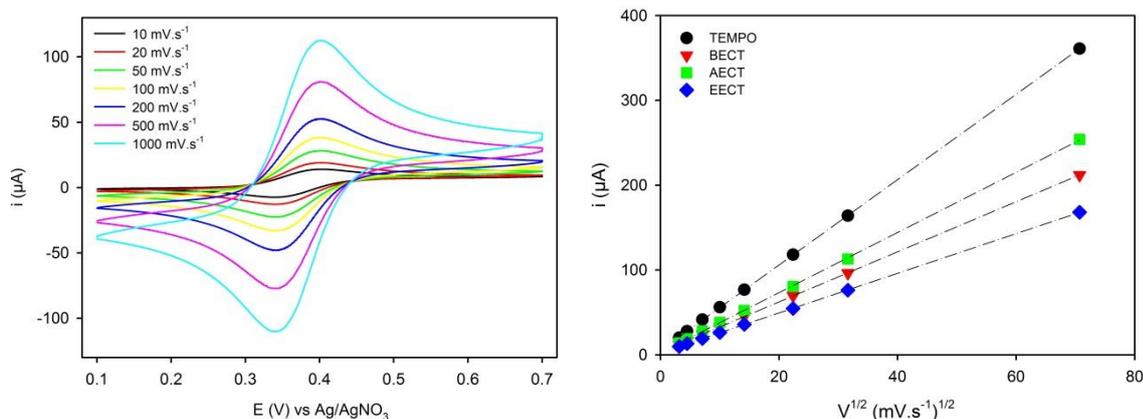


Figure 8 : (Gauche) Voltampérogrammes de AECT à 2 mM dans CH₃CN (0,1 M nBu₄NPF₆) à différentes vitesses de balayage (Droite) Représentation des intensités des vagues anodiques en fonction de $v^{1/2}$ pour les molécules de TEMPO / BECT / AECT et EECT. Les erreurs sur les courants de vagues sont masquées par les points du graphique.

Les molécules ont été étudiées à différentes vitesses de balayage (Figure 8). Les intensités des vagues d'oxydation des molécules sont proportionnelles à la racine carrée de la vitesse de balayage des potentiels indiquant des systèmes rapides limités par la diffusion de l'espèce en solution (Figure 8). Les coefficients de diffusion (D) sont déterminés grâce à la relation (1) et aux coefficients directeurs des droites $i_p = f(v^{1/2})$ (Tableau 1). Le transfert électronique peut être considéré comme quasi-rapide, l'écart entre le potentiel de la vague d'oxydation et le potentiel de la vague de réduction (ΔE_p) est proche de la valeur théorique de 56,5mV à 20°C.

⁹⁴ Baur, J. E.; Wang, S.; Brandt, M. C., *Analytical Chemistry* **1996**, 68 (21), 3815-3821.

Le Tableau 1 récapitule l'ensemble des caractéristiques électrochimiques de ces molécules.

Tableau 1 : Données électrochimiques des sondes en solution à 20°C (CH₃CN, 0,1 nBu₄NPF₆)

	E° (V) vs Ag/AgNO ₃	ΔE _p (mV)*	D (10 ⁻⁶ cm·s ⁻¹)
TEMPO	0,312 ± 0,002	61 ± 2	17,6 ± 0,1
BECT	0,374 ± 0,002	63 ± 2	6,1 ± 0,1
EECT	0,403 ± 0,002	65 ± 2	3,8 ± 0,1
AECT	0,373 ± 0,002	61 ± 2	8,7 ± 0,1

*100 mV.s⁻¹

III) Etude de la complexation de cations

La première partie de cette étude correspond à la mise en évidence du phénomène de complexation des cations par les dérivés TEMPO synthétisés. Classiquement la complexation de cations est observée par RMN. Cependant ici, les propriétés paramagnétiques du motif TEMPO empêchent une bonne résolution des signaux de RMN ¹H ce qui ne permet pas l'exploitation des spectres RMN des dérivés aminoxyles dans le cadre de la complexation de cations. Pour contourner ce problème, une solution possible est d'oxyder le TEMPO en cation oxoammonium et d'estimer la constante de complexation de la molécule oxydée (K⁺). Cependant la forte réactivité du cation oxoammonium rend l'expérience difficilement réalisable.

Les propriétés paramagnétiques des molécules synthétisées ont été étudiées par résonance paramagnétique électronique (RPE) (Figure 9).

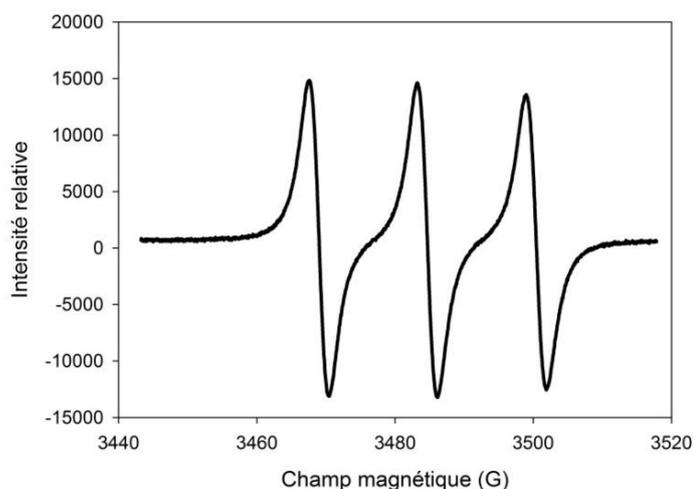


Figure 9 : Spectre RPE de la molécule BECT (1 mM CH₃CN) enregistré à température ambiante

Le signal obtenu présente une structure hyperfine triplet caractéristique des radicaux aminoxyles.⁹⁵ Cette structure est due à l'interaction entre le spin nucléaire de ^{14}N ($I=1$) et le spin de l'électron du radical libre ($s=1/2$).

A l'instar des résultats obtenus par Ziessel⁹⁶ et Keana,⁹⁷ la complexation de l'hôte par les cations n'engendre pas de modification du signal RPE. Cette observation s'explique par le fait que le radical doit directement intervenir dans la complexation de l'invité pour modifier le signal RPE. Une étude sur des dérivés de quinone directement impliqués dans la complexation de cations a permis d'obtenir une modification du signal RPE en présence de cations.⁹⁸

1) Caractérisation de la complexation par spectroscopie UV-visible

L'étude spectroscopique a été réalisée en injectant des cations dans une solution contenant les molécules **BECT**, **AECT** ou **EECT**. Les expériences de spectroscopie UV-visible ont été réalisées dans un milieu électrolytique identique à celui utilisé lors d'études électrochimiques ultérieures (acétonitrile, 0,1 M nBu_4NPF_6). Les mesures, centrées sur le maximum d'absorption du TEMPO dans le domaine du visible (463 nm), présentent un faible coefficient d'extinction molaire dans l'acétonitrile ($\epsilon=10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).^{88,95} De plus, un déplacement hypsochrome maximum de 5 nm est obtenu après l'addition d'un équivalent de Ba^{2+} . Cette observation met en évidence une faible modification du transfert électronique après complexation et laisse présager une faible transduction électrochimique par oxydation du TEMPO, après l'addition de cations.⁹⁹

Au regard du faible déplacement hypsochrome sur la bande d'absorption du radical TEMPO lors de l'ajout de cations, l'étude de complexation a été réalisée sur l'ensemble du spectre d'absorption de la molécule. Les deux maxima d'absorption à 256 nm et 288 nm observés sur le spectre de **BECT** et attribués au groupement phényle sont sensibles à l'injection de cations. La Figure 10 présente la superposition des spectres UV-visible obtenus après ajouts d'ions calcium dans une solution contenant la molécule **BECT**.

⁹⁵ Nakahara, K.; Iwasa, S.; Iriyama, J.; Morioka, Y.; Suguro, M.; Satoh, M.; Cairns, E. J., *Electrochimica Acta* **2006**, 52 (3), 921-927.

⁹⁶ Ulrich, G.; Stroh, C.; Ziessel, R., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* **2001**, 4 (2), 113-124.

⁹⁷ Keana, J. F. W.; Cuomo, J.; Lex, L.; Seyedrezai, S. E., *The Journal of Organic Chemistry* **1983**, 48 (16), 2647-2654.

⁹⁸ Wolf, R. E.; Cooper, S. R., *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106 (16), 4646-4647.

⁹⁹ Beer, P. D.; Sikanyika, H., *Polyhedron* **1990**, 9 (14), 1747-1749.

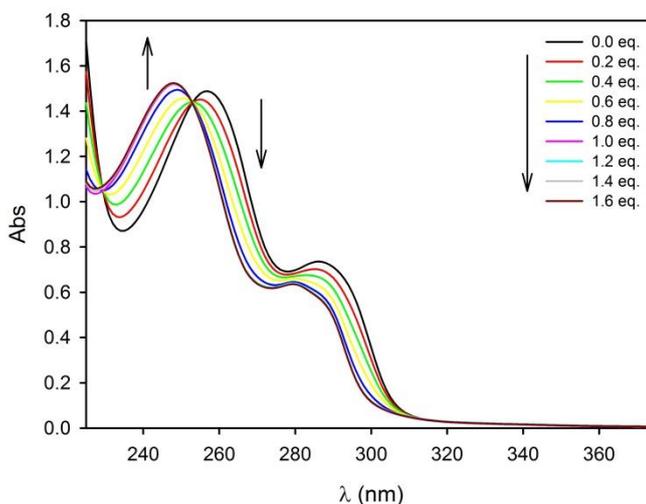


Figure 10 : Spectre UV-visible de BECT (10^{-4} M) pour différents ajouts de cations calcium (0,0 / 0,2 / 0,4 / 0,6 / 0,8 / 1,0 / 1,2 / 1,4 / 1,6 eq.) dans CH_3CN 0,1M nBu_4NPF_6

Un point isobestique caractéristique de la présence de deux espèces en solution est observé à 253 nm. L'absorbance à 247 nm correspondant à la molécule complexée augmente au fur et à mesure des ajouts et à l'inverse, l'absorbance à 256 nm correspondant à la molécule libre diminue. Après l'ajout d'un équivalent de cations, l'absorbance correspondant à la molécule libre disparaît totalement. L'ajout de plus d'un équivalent de cations calcium ne modifie pas le spectre et permet de supposer une stœchiométrie 1:1.

Des expériences avec Na^+ , Ba^{2+} , Li^+ et Ag^+ ont été réalisées selon les mêmes conditions. La variation de l'absorbance à 263 nm en fonction du nombre d'équivalents en différents cations est présentée sur la Figure 11.

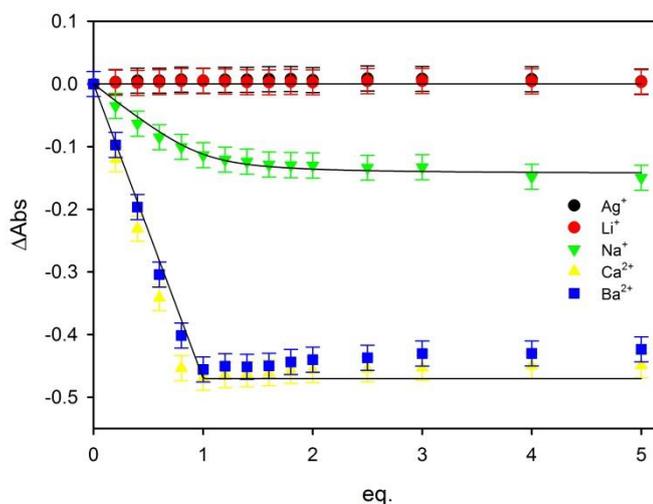


Figure 11 : Variation de l'absorbance de la molécule BECT à 263 nm en fonction des ajouts d'équivalents de cations

La complexation équimolaire observée précédemment avec l'ion calcium est confirmée par l'évolution du ΔA en fonction des ajouts de cations qui atteint une limite après 1 équivalent (Figure 11). L'évolution de la variation de l'absorbance à 263 nm lors de l'ajout de cations baryum présente une allure similaire aux résultats obtenus avec les cations calcium. Le sodium présente des variations d'absorbance plus faible.

L'évolution de l'absorbance en fonction du nombre d'équivalents de cations permet d'estimer les constantes de complexation. Les constantes de complexation ont été estimées à partir de la méthode littérale¹⁰⁰ (Tableau 2) détaillée en annexe (Annexe-I). Généralement, la méthode de Benesi-Hildebrand est utilisée pour le calcul des faibles constantes de complexation. Dans cette étude, les constantes de complexation étant très élevées, cette méthode ne peut être utilisée.¹⁰¹ Comme seul le spectre d'absorption de la molécule **BECT** est sensible à l'ajout de cations, les constantes de complexation ont été déterminées seulement pour ce composé.

Tableau 2 : Constantes de complexation obtenues pour la molécule BECT pour différents cations

	K° (L.mol ⁻¹)		
	Ag ⁺ /Li ⁺	Na ⁺	Ba ²⁺ /Ca ²⁺
BECT	0	1,6 10 ⁶ ± 0,6 10 ⁶	>10 ⁷

Les plus grandes constantes de complexation ont été obtenues pour les ions Ca²⁺ et Ba²⁺. L'éther couronne ne semble pas avoir d'affinité pour les cations lithium et argent. Cette étude spectroscopique confirme la complexation de cations par les molécules synthétisées. La sélectivité et la valeur des constantes de complexation sont en accord avec les résultats obtenus dans la littérature.¹⁰²

Afin de confirmer les résultats obtenus par spectroscopie UV-visible, les molécules ont été étudiées par spectrométrie de masse électro-spray couplée à un analyseur de type trappe ionique. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans le fait qu'elle n'est pas quantitative à l'inverse de la technique FAB par exemple.¹⁰³ Les spectres de masse

¹⁰⁰ Pistolis, G.; Malliaris, A., *Chemical Physics Letters* **1999**, 310 (5-6), 501-507.

¹⁰¹ Yang, C.; Liu, L.; Mu, T.-W.; Guo, Q.-X., *Analytical Sciences* **2000**, 16 (5), 537-539.

¹⁰² (a) Pearson, A. J.; Hwang, J. J., *Tetrahedron Letters* **2001**, 42 (21), 3541-3543. (b) Dmitrieva, S. N.; Churakova, M. V.; Kurchavov, N. A.; Vedernikov, A. I.; Freidzon, A. Y.; Basok, S. S.; Bagatur'yants, A. A.; Gromov, S. P., *Russ J Org Chem* **2011**, 47 (7), 1101-1114.

¹⁰³ Johnstone, R. A. W.; Rose, M. E., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, (21), 1268-1270.

correspondant à la complexation du **BECT** sont représentés sur la Figure 12 pour 0, 1 et 2 équivalents de cations baryum.

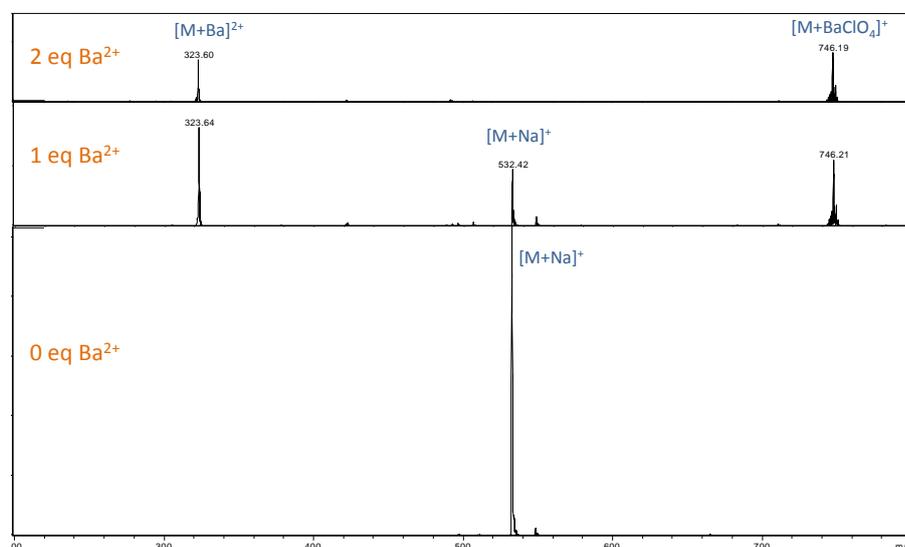


Figure 12 : Spectre de masse électrospray de BECT pour différents ajouts de cations baryum

Avant l'ajout de cations baryum en solution, seul un pic présentant l'adduit sodium ($[M+Na]^+$) de la molécule est observé. Après l'ajout d'un équivalent de cations baryum, deux pics apparaissent, attribuables à la molécule complexée par le baryum ainsi que le mono-perchlorate de baryum. L'adduit sodium est encore présent après l'ajout d'un équivalent. Après l'ajout de 2 équivalents de cations baryum, l'adduit sodium a complètement disparu au détriment des ions pseudo-moléculaires $[M+BaClO_4]^+$ et $[M+Ba]^{2+}$. Cette donnée montre que la complexation du cation baryum est favorisée vis-à-vis du cation sodium. Ces résultats confirment la formation d'un complexe hôte/invité précédemment observée lors des expériences de spectroscopie UV-visible.

La formation d'un complexe hôte/invité ayant été caractérisée, des études électrochimiques de complexation ont été effectuées sur les molécules **BECT**, **AECT** et **EECT**.

2) Caractérisation de la complexation par voltampérométrie cyclique

La transduction électrochimique correspond au mécanisme par lequel une sonde redox répond à l'influence d'un phénomène extérieur. Dans le cas d'une complexation de cations par une molécule comportant une sonde redox oxydable, un décalage positif du potentiel redox (ΔE) est obtenu lorsque la molécule se trouve à l'état complexé. Il est à noter que les constantes de complexation ne peuvent être calculées qu'à partir des données électrochimiques. La voltampérométrie cyclique donne seulement accès à la différence de potentiel entre l'état complexé et l'état libre et donc aux rapports entre les constantes de complexation à l'état neutre (K°) et complexé (K^+) selon l'équation :

$$\Delta E = E^\circ_{\text{complexé}} - E^\circ_{\text{libre}} = RT \ln \frac{K^\circ}{K^+} \quad (2)$$

$E^\circ_{\text{complexé}}$ et E°_{libre} sont respectivement le potentiel standard de la forme complexée et libre et K° et K^+ sont respectivement les constantes de complexation à l'état neutre et chargé.

Les voltampérogrammes cycliques présentés sur la Figure 13 correspondent à la réponse électrochimique de la molécule **AECT** (2mM) avant et après ajout d'un équivalent de cations baryum dans une solution électrolytique 0,1M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$. Les injections de cations sont effectuées à partir d'une solution mère de concentration élevée (0,1 M) afin de ne pas modifier le volume de la solution électrolytique (10 mL).

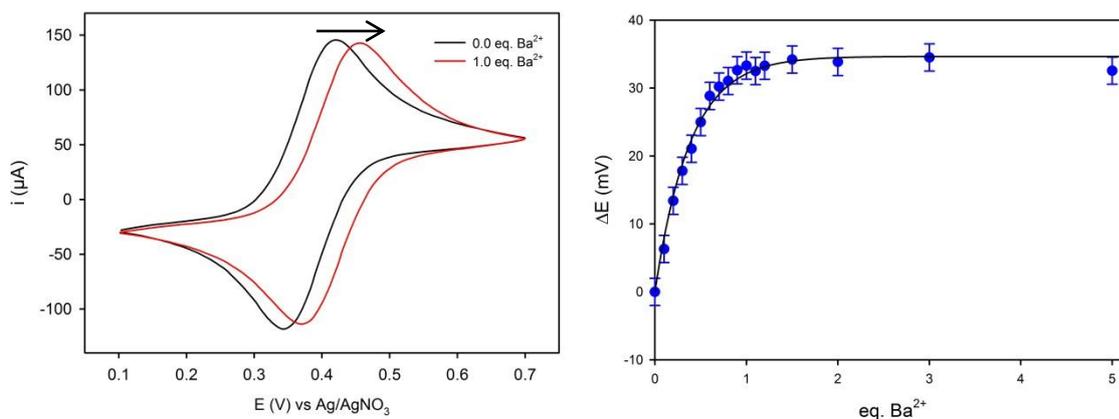


Figure 13 : (gauche) Voltampérogrammes de AECT à 2mM dans CH₃CN (nBu₄NPF₆, 0,1 M) ; rouge : 0 eq. de Ba²⁺ ; bleu : 1eq de Ba²⁺ (droite) Evolution du ΔE en fonction du nombre d'équivalent de cation

Les voltampérogrammes en rouge et en bleu correspondent respectivement à la réponse électrochimique avant et après ajout d'un équivalent de cations baryum en solution.

Premièrement, l'ajout de cations ne perturbe pas l'électroactivité du TEMPO. Deuxièmement, un déplacement positif d'environ +35 mV du potentiel d'oxydation de la sonde redox est observé. L'évolution du ΔE en fonction de la quantité injectée ainsi que l'absence de modification du voltampérogramme après l'ajout de plus d'un équivalent permet de confirmer une complexation équimolaire.

Cette variation de potentiel après ajout de cations correspond à la transduction électrochimique d'une complexation. Les interactions électrostatiques répulsives entre le cation baryum complexé par l'éther-couronne et le cation oxoammonium augmentent le potentiel d'oxydation du radical TEMPO.

Les propriétés de complexation de la molécule **AECT** ont été testées avec d'autres cations. La Figure 14 présente l'évolution du ΔE en fonction du nombre d'équivalents pour différents cations.

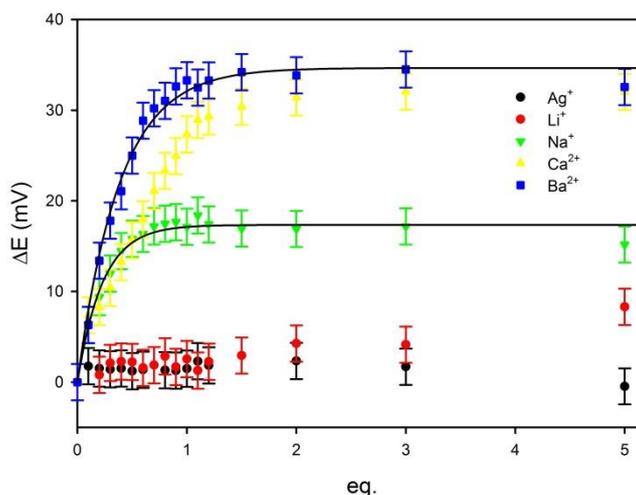


Figure 14 : Déplacement de potentiel (ΔE) en fonction du nombre d'équivalents de cations

Dans le cas des cations baryum, calcium et sodium, la différence de potentiel augmente entre 0 et 1 équivalent. Après l'ajout d'un équivalent de cations, la réponse électrochimique n'est pas modifiée. La complexation est donc équimolaire pour ces cations. Le calcium et le baryum présentent les déplacements de potentiels les plus grands avec des variations de plus de 30 mV. Comme observé par spectroscopie UV-visible, le sodium présente un résultat intermédiaire avec un déplacement plus faible d'environ 17mV. L'addition d'ions argent et

d'ions lithium n'induit pas de modification du voltampérogramme et donc pas de transduction électrochimique. L'ensemble de ces résultats est en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie UV-visible.

Les molécules **BECT** et **EECT** ont ensuite été testées selon le même mode opératoire. Le Tableau 3 présente l'ensemble des résultats pour les différents cations testés pour chaque molécule.

Tableau 3 : Données électrochimiques pour BECT, AECT et EECT dans CH₃CN (nBu₄NPF₆ 0,1M)

	ΔE (mV)			
	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Ag ⁺ / Li ⁺
BECT	11 ± 2	10 ± 2	5 ± 2	0 ± 2
AECT	34 ± 2	31 ± 2	17 ± 2	0 ± 2
EECT	13 ± 2	8 ± 2	6 ± 2	3/5 ± 2

La présence de l'azote ou du benzène au sein de l'unité éther couronne ne semble pas modifier la sélectivité vis-à-vis des différents cations.¹⁰⁴ Cependant il est possible que les constantes de complexation soient influencées par les différences structurales des éthers couronnes.

Afin d'évaluer l'efficacité de la transduction en fonction de la distance sonde redox/éther couronne, des analyses DFT¹⁰⁵ ont été effectuées afin de déterminer la distance entre le centre de l'éther couronne et l'oxygène de la liaison NO (Tableau 4).

¹⁰⁴ Dmitrieva, S. N.; Churakova, M. V.; Kurchavov, N. A.; Vedernikov, A. I.; Freidzon, A. Y.; Basok, S. S.; Bagatur'yants, A. A.; Gromov, S. P., *Russ J Org Chem* **2011**, 47 (7), 1101-1114.

¹⁰⁵ Les calculs de DFT (Density functional theory) ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN 03. La fonction hybride B3LYP a été utilisée pour obtenir une optimisation complète de la géométrie des molécules. La distance redox/hôte a été calculée à partir de la géométrie optimisée.

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. J. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, AIP, **1993**.

Tableau 4 : Distances sonde redox / hôte et transduction électrochimique des dérivés aminoxyles

	Distance (Å)	ΔE mV (Ba^{2+})
AECT	9,0	34 \pm 2
EECT	11,9	13 \pm 2
BECT	14,3	11 \pm 2

La molécule **AECT** présente la plus faible distance sonde redox/unité complexante et la plus grande valeur de transduction électrochimique. A l'inverse, les molécules **EECT** et **BECT** présentant des distances plus grandes possèdent des déplacements de potentiels nettement plus faibles. Dans les systèmes étudiés, la distance hôte/sonde redox joue donc un rôle primordial sur l'efficacité de la transduction électrochimique. Plus la sonde redox est proche de l'éther couronne, plus la transduction électrochimique sera importante. Ce résultat est en accord avec les travaux de Heinze *et al.*, qui ont remarqué un effet de la distance sur la transduction électrochimique. Ils ont montré une linéarité entre le déplacement électrochimique et la distance sonde redox/hôte à partir de dérivés de ferrocène.¹⁰⁶

IV) Conclusion

Ce chapitre a démontré la possibilité d'obtenir une transduction électrochimique de la complexation de cations par des dérivés aminoxyles. Malgré l'absence de lien π -conjugué entre l'unité redox et l'entité complexante, nous avons observé une transduction électrochimique qui décroît avec l'augmentation de la distance hôte/sonde redox.

Cette étude sur le TEMPO ainsi que l'étude de Heinze sur le dérivé ferrocène ont montré que l'augmentation de la distance diminuait l'efficacité de la transduction. L'observation d'une transduction électrochimique à « travers l'espace » pose les bases d'une éventuelle observation d'une transduction sans lien covalent entre une sonde redox et un hôte sur une surface.

¹⁰⁶ Plenio, H.; Yang, J.; Diodone, R.; Heinze, J., *Inorg Chem* **1994**, 33 (18), 4098-4104.

Chapitre 3 : Monocouches auto-assemblées - Synthèse et caractérisation

Ce chapitre présente l'élaboration de SAMs à partir de molécules incorporant soit une sonde redox (TEMPO ou ferrocène) soit une unité complexante (dérivé éther couronne). La cinétique de formation des SAMs a été caractérisée par microbalance à cristal de quartz. Les SAMs électroactives ont été étudiées par voltampérométrie cyclique. Les résultats obtenus par ces études ont permis la détermination des constantes cinétiques et thermodynamiques des couches formées. Les études gravimétriques et électrochimiques ont mis en évidence des différences significatives entre les monocouches élaborées à partir de molécules ayant comme fonction d'accroche le motif thiol ou le motif disulfure.

Chapitre 3 : Monocouches auto-assemblées - Synthèse et caractérisation

I) Introduction

Depuis les premiers travaux de Nuzzo et Allara en 1983,¹⁰⁷ l'attrait pour les monocouches auto-assemblées n'a cessé d'augmenter. Durant les vingt dernières années, un intérêt tout particulier a été porté à la réalisation et à la caractérisation de SAMs comportant une entité redox.¹⁰⁸ Des études se sont également intéressées à la reconnaissance moléculaire sur surface¹⁰⁹ avec notamment les nombreux travaux de Reinhoudt¹¹⁰ sur l'immobilisation de dérivés éthers couronnes.

L'objectif de ce travail est d'immobiliser sur surface, une sonde redox ou une entité complexante. La première partie de ce chapitre présente le design et la caractérisation des cibles utilisées dans l'élaboration de SAMs. Les sondes redox choisies sont le TEMPO¹¹¹ (chapitre 2) et le ferrocène¹¹² car, modifiées par une entité complexante, elles permettent l'observation d'une transduction électrochimique à travers l'espace. Le motif aza-18-crown-6 a été choisi comme entité complexante car il est connu pour former un complexe hôte/invité avec les cations Ca^{2+} et Ba^{2+} . La seconde partie présente le protocole d'élaboration des SAMs utilisé pour l'obtention de monocouches stables et reproductibles. La troisième et dernière partie est dédiée à l'étude cinétique de formation des SAMs ainsi qu'à leur caractérisation.

¹⁰⁷ Nuzzo, R. G.; Allara, D. L., *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105* (13), 4481-4483.

¹⁰⁸ Eckermann, A. L.; Feld, D. J.; Shaw, J. A.; Meade, T. J., *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254* (15-16), 1769-1802.

¹⁰⁹ Zhang, S.; Cardona, C. M.; Echegoyen, L., *Chemical Communications* **2006**, (43), 4461-4473.

¹¹⁰ Flink, S.; Boukamp, B. A.; van den Berg, A.; van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N., *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120* (19), 4652-4657.

¹¹¹ Blanchard, P.-Y.; Niebel, C.; Boisard, S.; Alevéque, O.; Sanguinet, L.; Dias, M.; Breton, T.; Gautier, C.; Levillain, E., *New J Chem* **2012**, *36* (3), 546-549.

¹¹² Moutet, J.-C.; Saint-Aman, E.; Ion, I., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *415* (1-2), 187-189.

II) Design et caractérisation des molécules cibles

1) Aspect général

L'immobilisation et l'auto-organisation de dérivés organiques sur un substrat d'or nécessitent la présence de trois groupements spécifiques :

- une fonction d'accroche : elle permet l'adsorption (chimisorption) du dérivé organique sur le substrat. Dans notre cas, les types d'accroche sont d'une part, la fonction thiol (R-SH) et d'autre part, la fonction disulfure (R-SS-R). Ces deux fonctions ont été choisies car ce sont les groupements d'accroche les plus représentés dans la littérature.

- un espaceur : il conduit à une auto-organisation des molécules *via* des interactions de type Van Der Waals. Ici le choix s'est porté sur des chaînes alkyles présentant plus de dix carbones (dix, onze et quinze) dans la mesure où il a été démontré que cette auto-organisation était optimale pour des longueurs de chaînes supérieures à dix carbones.¹¹³

- un groupement fonctionnel : il permet de moduler les propriétés physiques et chimiques de la surface. Lors de cette étude, les groupements fonctionnels ont soit des propriétés redox (TEMPO, Ferrocène) soit des propriétés de complexation (éther couronne).

Les molécules synthétisées sont présentées Schéma 9. Dans le cas des composés électroactifs, la longueur de chaîne ainsi que la fonction d'accroche ont été modulées. L'unité complexante a été synthétisée avec une fonction d'accroche thiol et un espaceur composé de onze carbones.

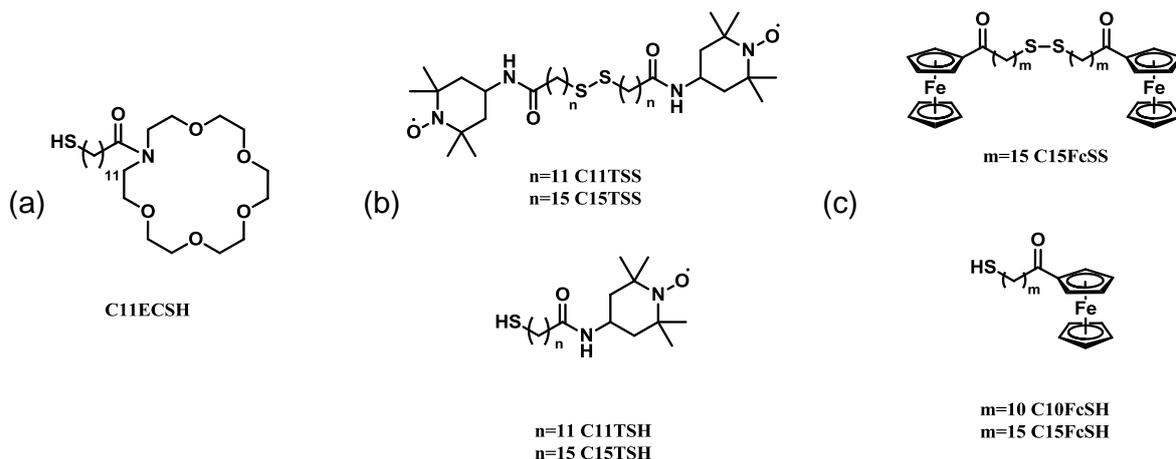


Schéma 9 : Cibles étudiées (a) dérivé éther couronne (b) dérivés TEMPO, (c) dérivés ferrocène

¹¹³ Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D., *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109 (12), 3559-3568.

2) Unités électroactives

(a) Dérivés du TEMPO

Les dérivés du TEMPO sont obtenus en trois étapes selon un protocole décrit dans la littérature.¹¹⁴ La dernière étape de cette séquence réactionnelle est la formation du motif thiol par déprotection du groupement thioacétate (*cf.* partie expérimentale Figure 51). Un mélange de dérivés thiol et disulfure est obtenu et séparé par chromatographie sur gel de silice. Les modes opératoires et les analyses de ces molécules sont détaillés en partie expérimentale (A-II-2).

Quatre dérivés du TEMPO ont été ainsi synthétisés à savoir le **C11TSH**, le **C11TSS**, le **C15TSH** et le **C15TSS** (Schéma 10).

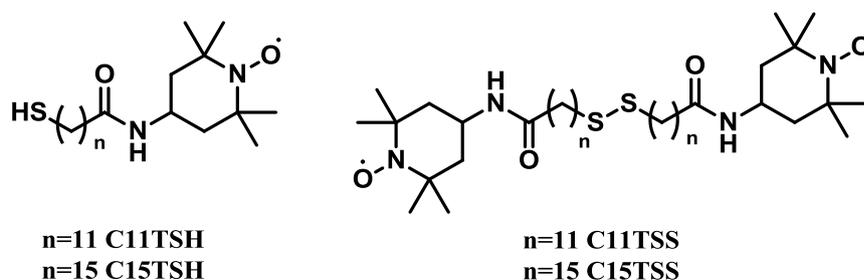


Schéma 10 : Structures des molécules cibles dérivées du TEMPO

(b) Dérivés du ferrocène

La synthèse des cibles ferrocène s'effectue en trois étapes selon un protocole décrit dans la littérature.¹¹⁵ L'étape clé repose sur une substitution électrophile aromatique entre le ferrocène et un chlorure d'acyle ω -bromé. Le Schéma 11 présente les trois dérivés ferrocène obtenus par cette stratégie de synthèse.

¹¹⁴ Aleveque, O.; Seladji, F.; Gautier, C.; Dias, M.; Breton, T.; Levillain, E., *Chemphyschem* **2009**, *10* (14), 2401-2404.

¹¹⁵ Creager, S. E.; Rowe, G. K., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *370* (1-2), 203-211.

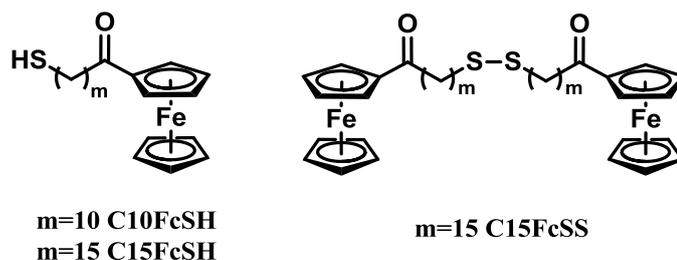


Schéma 11 : Structures des molécules cibles dérivées du ferrocène

(c) Caractérisation électrochimique des cibles en solution

Les molécules synthétisées dotées d'une unité électroactive ont été étudiées par voltampérométrie cyclique en solution. Pour éviter leur adsorption sur l'électrode de travail, il est nécessaire d'utiliser le dérivé protégé (forme thioacétate). Les voltampérogrammes de la molécule **C15FcSAc** et du ferrocène étudiés dans le dichlorométhane sont présentés Figure 15.

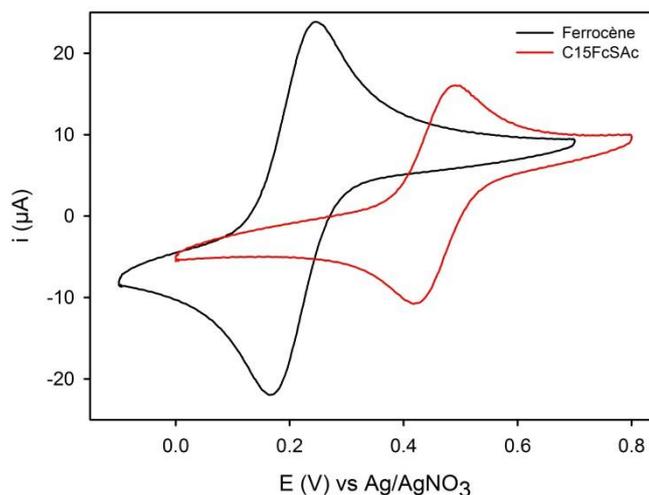


Figure 15 : Voltampérogrammes des molécules C15FcSAc et Fc (1mM, CH₂Cl₂) sur carbone vitreux (S= 0,071 cm²), 0,1 M nBu₄NPF₆/CH₂Cl₂, v= 100 mV.s⁻¹

Comme attendu, la fonctionnalisation du ferrocène par une chaîne alkyle n'altère pas les propriétés électroniques. L'oxydation du dérivé **C15FcSAc** s'effectue à des potentiels supérieurs par rapport au ferrocène non fonctionnalisé en raison de la présence du carbonyle qui engendre un effet attracteur (-I) rendant l'oxydation plus difficile. L'étude de l'intensité de la vague d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage de potentiel permet de déduire

un transfert électronique rapide et donne accès au coefficient de diffusion de l'espèce grâce à la relation de Randles-Sevcik (Figure 16, cf. chapitre 1 équation 1).

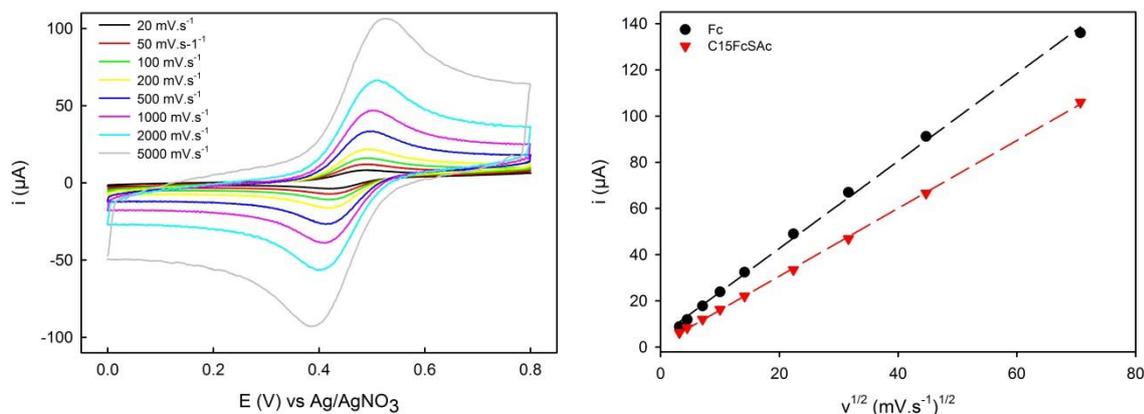


Figure 16 : (gauche) Voltampérogrammes du C15FcSAc à 1mM (0,1 M nBu₄NPF₆/CH₂Cl₂) à différentes vitesses de balayage (droite) Représentation des intensités des pics anodiques en fonction de $v^{1/2}$ pour les molécules de Fc et C15FcSAc. Les erreurs sur les courants de pics sont masquées par les points du graphique.

Le précurseur à base de TEMPO **C15TSAc** a été étudié selon le même protocole et comparés au TEMPO non fonctionnalisé. Les voltampérogrammes confirment l'oxydation mono-électronique et réversible du radical aminoxyle en cation oxoammonium. De même que le **C15FcSAc**, l'oxydation mono-électronique s'effectue à des potentiels supérieurs par rapport à l'unité électroactive non fonctionnalisée, ceci en raison de l'effet attracteur (-I) du groupement carbonyle de la chaîne.

Les données électrochimiques des cibles TEMPO et ferrocène sont récapitulées dans le Tableau 5.

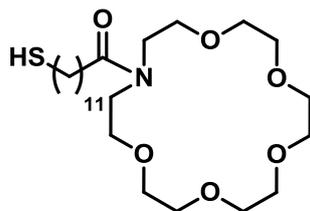
Tableau 5 : Données électrochimiques des sondes redox étudiées en solution (0,1 M nBu₄NPF₆/CH₂Cl₂)

	E° (V) vs Ag/AgNO ₃ (0,01M)	ΔE_p (mV)*	D (10 ⁻⁶ cm.s ⁻¹)
Fc	0,205 ± 0,002	77 ± 2	16,8 ± 0,1
C15FcSAc	0,456 ± 0,002	70 ± 2	7,1 ± 0,1
TEMPO	0,481 ± 0,002	88 ± 2	20,9 ± 0,1
C15TSAc	0,556 ± 0,002	76 ± 2	3,5 ± 0,1

*[sonde redox] = 1 mM / v = 100 mV.s⁻¹

3) *Unité complexante*

La synthèse du dérivé comportant une unité complexante a été réalisée selon un protocole décrit dans la littérature. Le dérivé thiol **C11ECSH** précédemment décrit dans la littérature¹¹⁶ est obtenu en trois étapes selon le même mode opératoire que celui utilisé pour la synthèse des dérivés TEMPO.



C11ECSH

Schéma 12 : Structure de la molécule cible dérivée de l'éther couronne

III) Elaboration des SAMs

L'étape suivante consiste à immobiliser les molécules cibles synthétisées, sur des surfaces d'or, à partir de leur forme thiol ou disulfure. Dans le but d'obtenir des SAMs reproductibles, il est nécessaire d'établir un protocole d'élaboration rigoureux permettant de contrôler les différents paramètres gouvernant leur formation.

1) Protocole d'élaboration

Les monocouches auto-assemblées ont été formées par l'immersion d'un substrat d'or élaboré par PVD (physical vapor deposition) durant un temps défini dans une solution contenant les molécules cibles. L'électrode est ensuite rincée abondamment afin d'éliminer toute trace résiduelle de molécules non greffées (Schéma 13).

¹¹⁶ Douglass Jr, E. F.; Driscoll, P. F.; Liu, D.; Burnham, N. A.; Lambert, C. R.; McGimpsey, W. G., *Analytical Chemistry* **2008**, *80* (20), 7670-7677.

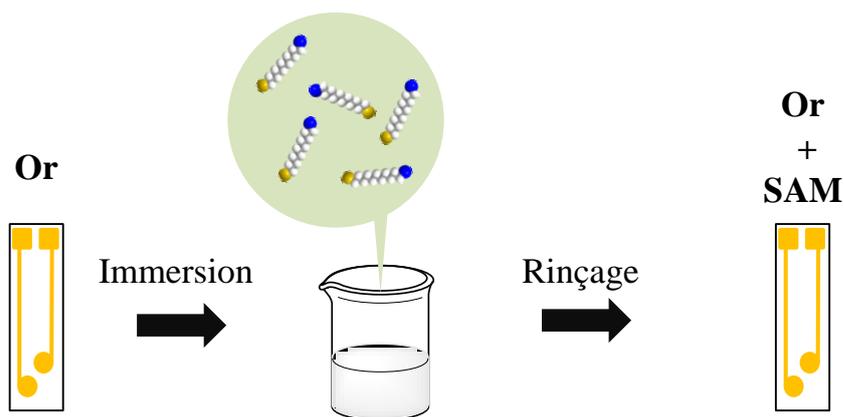
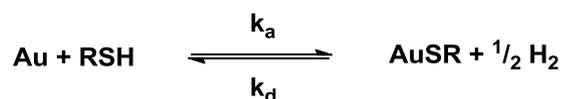


Schéma 13 : Protocole d'élaboration des SAMs

La formation spontanée d'une liaison S-Au permet l'accroche du dérivé soufré sur le substrat d'or. La réaction d'équilibre couramment admise pour cette réaction est :



Cet équilibre est fortement déplacé vers la formation de la liaison S-Au.

La structure des SAMs dépend de nombreux facteurs expérimentaux tels que le solvant, la température, la concentration des molécules cibles, le temps d'immersion, la pureté du substrat et des molécules cibles.¹¹⁷ Afin d'obtenir des surfaces reproductibles, un ensemble de paramètres doit être contrôlé :

- les solvants utilisés pour la formation et l'étude électrochimique sont de qualité HPLC,
- les précurseurs de SAMs ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice avant d'être engagés dans l'élaboration de SAMs,
- les électrodes d'or ont été réalisées par dépôt PVD et utilisées immédiatement après leur élaboration (III.2),
- la réaction de fonctionnalisation étant un équilibre thermodynamique, la formation et la caractérisation des SAMs sont effectuées dans un bain thermostaté à 20°C.

¹¹⁷ Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M., *Chemical Reviews* **2005**, *105* (4), 1103-1170.

Les paramètres expérimentaux à définir sont :

- le temps d'immersion dans la solution de formation. Il sera obtenu par l'étude cinétique relative à la formation des SAMs à l'aide d'une microbalance à cristal de quartz (QCM).
- la concentration en solution des molécules cibles permettant d'obtenir un taux de recouvrement proche de l'optimal sera déterminée expérimentalement par l'étude de l'équilibre chimique.

2) Substrat

L'état de surface de l'électrode est l'un des éléments les plus importants pour obtenir des SAMs organisées et reproductibles. Dans le cas de SAMs comportant une unité électroactive, il a été montré que la qualité du substrat influençait fortement l'allure de la réponse électrochimique (Figure 17).^{117,118}

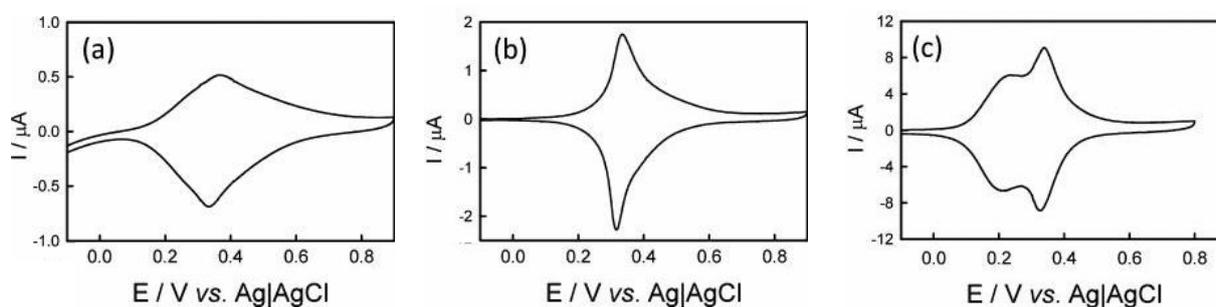


Figure 17 : (gauche) Voltampérogrammes d'une SAM de C11FcSH¹¹⁸ (0,1M HClO₄, $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) (a) Electrode d'or polie mécaniquement (b) Bille d'or ayant subi un recuit (c) Electrode d'or PVD.

Dans le cadre de notre étude, deux types de substrats ont été utilisés : des électrodes réalisées par évaporation sous vide (PVD) ou des quartz commerciaux recouverts d'or (Figure 18).

Les électrodes d'or sont obtenues par évaporation sous vide de 5 nm de chrome et 100 nm d'or sur des plaques de verre. Ces électrodes ont été étudiées par diffraction aux rayons X. Un seul pic à une valeur $2\theta = 38,17^\circ$ est observé sur le diffractogramme de poudre réalisé sur les substrats d'or élaborés par PVD (Figure 18). La distance d_{hkl} de 2,35 Å est caractéristique de

¹¹⁸ Tian, H.; Dai, Y.; Shao, H.; Yu, H.-Z., *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117 (2), 1006-1012.

l'or possédant une structure cristalline cubique faces centrées de type (111) avec une distance interatomique de $2,88 \text{ \AA}$. Aucun pic correspondant à d'autres plans d'orientation n'est observé. Une rugosité de $2,8 \pm 0,1 \text{ nm}$ a été obtenue par microscopie AFM.

L'élaboration d'électrodes par évaporation sous vide permet l'obtention de surfaces peu rugueuses avec une cristallinité de type (111) majoritaire.

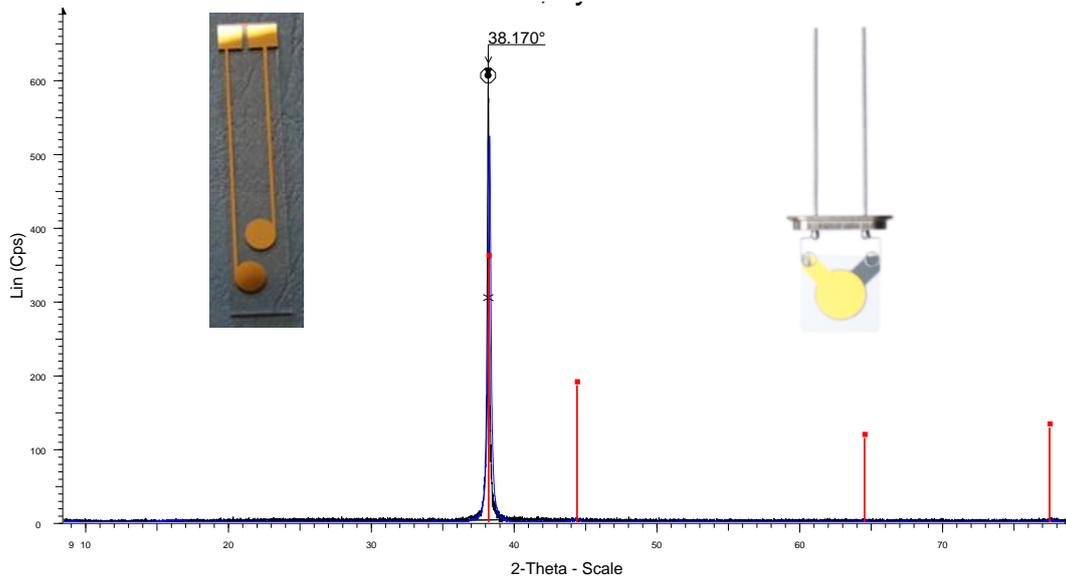


Figure 18 : Diffractogramme de poudre d'une électrode d'or PVD (insert gauche) photo d'une électrode d'or réalisée par PVD (insert droit) et d'un quartz recouvert d'or.

Les mesures de cinétique d'immobilisation ont été effectuées sur des quartz commerciaux recouverts d'or avec une structure cristalline (111). Ces quartz présentent une réactivité de surface inférieure aux électrodes PVD. Les taux de recouvrement obtenus sur les quartz commerciaux sont inférieurs d'environ 40% à ceux obtenus sur électrode PVD en raison d'une rugosité différente et d'un mode de conservation différent. Cette différence de réactivité a été prise en compte lors de la comparaison des résultats obtenus sur les deux substrats.

IV) Caractérisation

1) Aspect cinétique

En 1994, Blanchard *et al.* ont montré que la cinétique d'adsorption d'une SAM d'alcanethiol sur une surface d'or microcristalline pouvait être approximée à une isotherme de Langmuir.¹¹⁹ La relation qui relie la variation du taux de recouvrement θ en fonction du temps (*cf.* Partie expérimentale B-III-2), peut s'exprimer selon l'équation suivante :

$$\theta(t) = K' [1 - \exp(-k_{\text{obs}}t)] \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} k_{\text{obs}} = k_a C + k_d \\ \theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{max}}} \text{ avec } 0 \leq \theta \leq 1 \\ K' = \frac{C}{C + \frac{k_d}{k_a}} \end{array} \right. \quad (2)$$

(a) Etude cinétique de formation des SAMs à base de TEMPO

Le suivi cinétique de la formation des SAMs a été réalisé à l'aide d'une microbalance à cristal de quartz (QCM, *cf.* partie expérimentale B-III-1). Cette analyse permet l'observation *in situ* de l'adsorption des molécules cibles sur la surface et l'obtention du temps nécessaire pour atteindre un recouvrement maximal. L'ensemble des mesures a été effectué avec une concentration de 1 mM en précurseur redox ou complexant dans la solution de formation.

La Figure 19 présente la variation de fréquence du quartz en fonction du temps suite à l'injection des dérivés disulfure (**C15TSS**) et thiol (**C15TSH**), respectivement en solution. Il est à noter qu'une diminution de la fréquence de vibration de 1 Hz équivaut à une prise de masse de 1 ng.

¹¹⁹ Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J., *Langmuir* **1994**, *10* (9), 3315-3322.

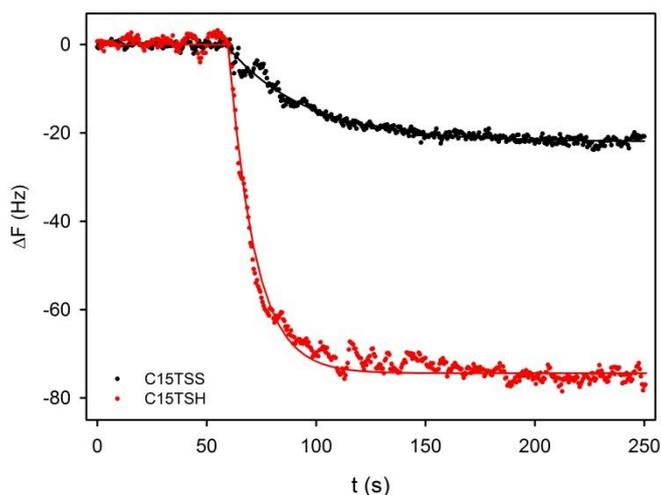


Figure 19 : Etude par QCM de la formation de SAMs de C15TSS et C15TSH dans le CH_2Cl_2 sur un quartz recouvert d'or ($0,2 \text{ cm}^2$)

L'allure des courbes est typique d'une isotherme de Langmuir et l'ajustement de l'équation (2) à partir des données expérimentales permet d'extraire les taux de recouvrement maximaux et les constantes cinétiques. La constante k_{obs} est de $0,071 \pm 0,005 \text{ s}^{-1}$ pour le dérivé **C15TSS** et $0,083 \pm 0,001 \text{ s}^{-1}$ pour le dérivé **C15TSH**.

La prise de masse totale (Δm_{max}) déduite de l'équation (2) est de $22,0 \pm 0,6 \text{ ng}$ pour le dérivé **C15TSS** ce qui correspond à un taux de recouvrement maximal de $2,50 \pm 0,07 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ en unité TEMPO sur la surface. La prise de masse dans le cas du **C15TSH** est nettement supérieure par rapport aux dérivés **C15TSS** et est de $74,4 \pm 0,2 \text{ ng}$ ce qui indique un taux de recouvrement en espèces greffées de $8,43 \pm 0,02 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette différence sera discutée ultérieurement suite aux résultats obtenus par électrochimie (IV.2).

(b) Etude cinétique de formation des SAMs à base de ferrocène

Des expériences similaires ont été réalisées à partir des molécules cibles comportant le ferrocène comme sonde redox. Les analyses gravimétriques présentées sur la Figure 20 correspondent à l'injection du **C15FcSS** et du **C15FcSH** dans le dichlorométhane.

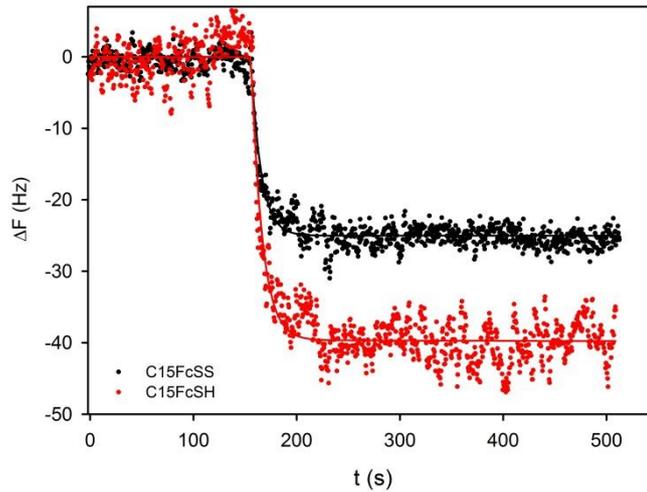


Figure 20 : Analyse QCM de la formation de SAMs de C15FcSS et C15FcSH dans le CH₂Cl₂

L'ajustement de l'équation (2) sur les données expérimentales permet d'extraire les constantes cinétiques (Tableau 6). Les cinétiques de formation sont similaires pour les deux dérivés tandis que la prise de masse est supérieure dans le cas du **C15FcSH** par rapport au **C15FcSS**. Le Δm_{\max} est respectivement de $25,0 \pm 0,1$ ng et $39,5 \pm 0,4$ ng pour les dérivés **C15FcSS** et **C15FcSH**, correspondant à des taux de recouvrement de $2,75 \pm 0,01 \cdot 10^{-10}$ mol.cm⁻² et $4,33 \pm 0,01 \cdot 10^{-10}$ mol.cm⁻² en molécules greffées.

(c) Etude cinétique de formation des SAMs à base d'éther couronne

L'étude de la formation d'une SAM de **C11ECSH** suivie par QCM est représentée Figure 21.

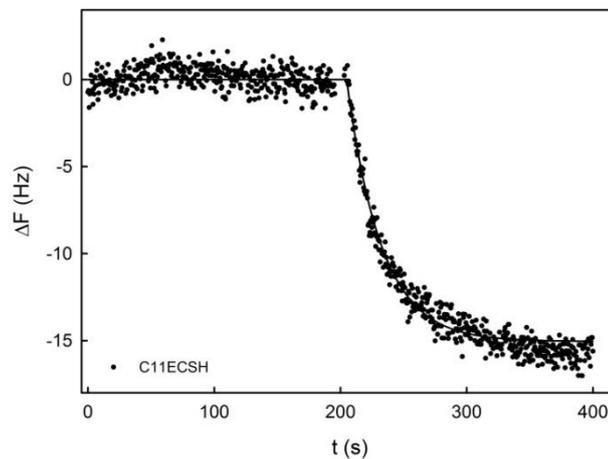


Figure 21 : Etude gravimétrique de formation d'une SAM de C11ECSH dans CH₂Cl₂

De même que pour les exemples précédents, l'allure est typique d'une isotherme de Langmuir et l'ajustement de l'équation (2) aux données gravimétriques permet de déterminer le taux de recouvrement maximal et la constante cinétique d'adsorption. Le taux de recouvrement obtenu est de $1,55 \pm 0,02 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$.

Le modèle CPK (Corey-Pauling-Koltun) permet de déterminer un taux de recouvrement à partir d'une estimation géométrique des groupements fonctionnels, les molécules sont assimilées à des sphères d'un diamètre donné et organisées selon un arrangement hexagonal compact. Ici En supposant que le diamètre de la molécule de **C11ECSH** est d'environ 9 Å, le taux de recouvrement correspondant est de $2,37 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. Cette estimation du taux de recouvrement à partir du modèle CPK est cohérente avec celui obtenu par QCM.

Des expériences d'impédance électrochimique ont confirmé l'adsorption du dérivé éther couronne observable par une augmentation de la résistance du transfert électronique, représentative d'une passivation de la surface, après fonctionnalisation de l'électrode par le **C11ECSH**.

L'ensemble de ces études permet de confirmer l'adsorption du **C11ECSH** sur la surface.

L'ensemble des données obtenues lors de ces études gravimétriques est récapitulé dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Données obtenues par l'étude gravimétrique pour les différents dérivés ([précurseurs redox ou complexant]= 1 mM)

	Δm_{\max}	$\Gamma_{\max} (10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2})$	$k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$
C15TSS	$22,0 \pm 0,6$	$2,50 \pm 0,07$	$0,071 \pm 0,005$
C15TSH	$74,4 \pm 0,2$	$8,43 \pm 0,02$	$0,083 \pm 0,001$
C15FcSS	$25,0 \pm 0,1$	$2,75 \pm 0,01$	$0,103 \pm 0,004$
C15FcSH	$39,5 \pm 0,4$	$4,33 \pm 0,04$	$0,093 \pm 0,005$
C11ECSH	$14,8 \pm 0,2$	$1,55 \pm 0,02$	$0,035 \pm 0,001$

A l'exception des résultats obtenus avec le **C15TSH**, l'ensemble des études gravimétriques du suivi de la formation des SAMs présente des prises de masse comprises

entre 15 et 40 ng soit des taux de recouvrement allant de $1,55 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ pour le dérivé éther couronne à $4,33 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ pour le dérivé **C15FcSH**.

Lors de l'étude cinétique suivie par QCM, les quartz fonctionnalisés ont été étudiés par voltampérométrie cyclique. Les taux de recouvrement obtenus par intégration du signal électrochimique des quartz ($2,4 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ pour **C15TSS**, $4,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ pour **C15FcSH** et $2,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ pour **C15FcSS**) sont très proches des taux de recouvrement obtenus par gravimétrie. Les études électrochimiques confirment le comportement différent des SAMs de **C15TSH**. Le taux de recouvrement obtenu par QCM ($8,43 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) est nettement supérieur à celui obtenu par voltampérométrie cyclique sur les quartz fonctionnalisés ($1,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$).

Les cinétiques de formation déduites des expériences QCM sont de l'ordre de la minute. Afin de s'assurer d'atteindre l'équilibre thermodynamique d'une SAM avec un taux de recouvrement optimal, les études ultérieures ont été réalisées avec un temps d'immersion de 30 minutes.

2) Caractérisation électrochimique des SAMs électroactives

Des électrodes ont été modifiées par les dérivés **C15TSS**, **C15TSH**, **C15FcSS** et **C15FcSH** selon le protocole décrit précédemment et analysées par voltampérométrie cyclique. Les réponses électrochimiques des SAMs sont présentées Figure 22.

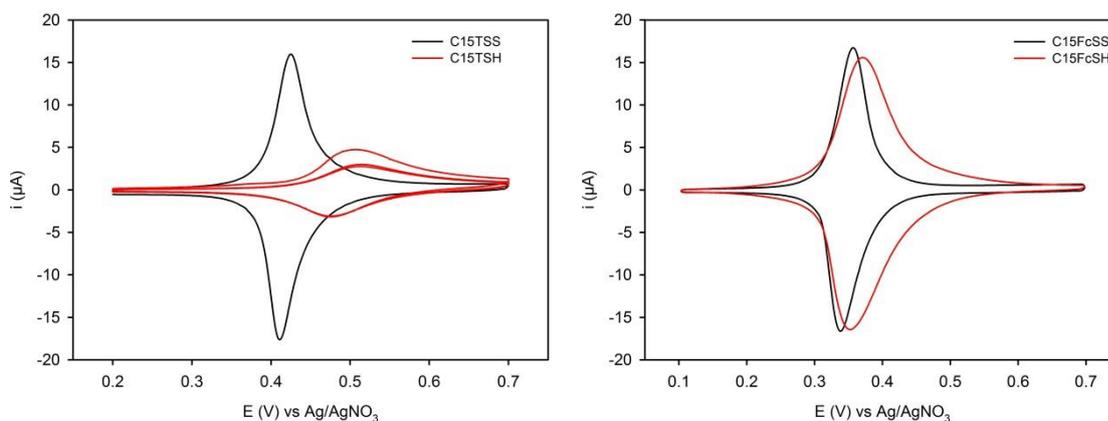


Figure 22 : (gauche) Voltampérogrammes d'une SAM de C15TSS (noir) et d'une SAM de C15TSH (rouge), (droite) Voltampérogrammes d'une SAM de C15FcSS (noir) et d'une SAM de C15FcSH (rouge) (0,1M nBu₄NPF₆, CH₂Cl₂) à 100 mV.s⁻¹

Les voltampérogrammes sont caractéristiques d'espèces électroactives confinées à l'électrode avec un transfert électronique rapide (*cf.* Partie expérimentale B-I-4). A l'exception des SAMs de **C15TSH**, les systèmes sont réversibles ($Q_a=Q_c$) et stables avec un écart pic à pic quasiment nul. En effet, les charges diminuent très peu lors de multiples balayages successifs dans le dichlorométhane indiquant une très bonne stabilité de la monocouche (perte inférieure à 5% après 50 cycles à 100 mV.s^{-1}).

Il est à noter que la largeur à mi-hauteur (FWHM) est inférieure à la valeur théorique basée sur une isotherme de Langmuir ; 60 mV pour le **C15FcSS** et 40 mV pour le **C15TSS**. Cet écart par rapport à la théorie indique la présence d'interactions entre les espèces adsorbées et sera développé ultérieurement (*cf.* chapitre 4). Les SAMs de **C15FcSH** présentent quant à elles des allures laissant supposer une distribution de potentiel. Pour les SAMs élaborées à partir du dérivé **C15TSH**, le comportement électrochimique ne permet aucune conclusion triviale.

Les études électrochimiques réalisées à partir de précurseurs avec des chaînes plus courtes (**C11TSH** et **C11TSS**, **C10FcSH**) présentent des comportements similaires à leurs analogues avec des chaînes plus longues.

Les réponses électrochimiques des SAMs présentent une linéarité de l'intensité du pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage, ce qui permet de confirmer le confinement des molécules à la surface de l'électrode (Figure 23).

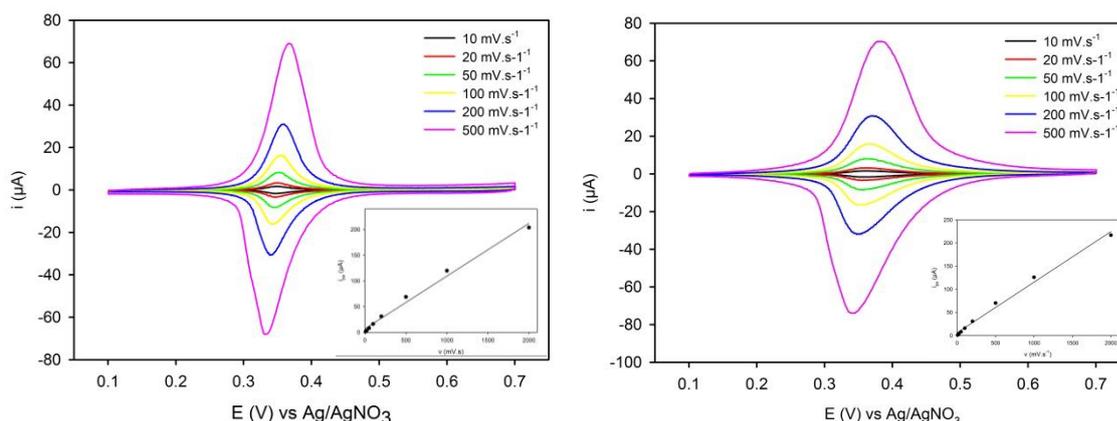


Figure 23 : Voltampérogrammes à 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV.s^{-1} (CH_2Cl_2 , 0,1M nBu_4NPF_6) (gauche) d'une SAM C15FcSS (droite) et d'une SAM de C15FcSH. Evolution de l'intensité du pic d'oxydation à différentes vitesses de balayage (insert gauche) d'une SAM de C15TSS et (insert droit) d'une SAM de C15TSH. Les erreurs sur les courants de pics sont masquées par les points du graphique.

L'ensemble des données électrochimiques est regroupé dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Données électrochimiques des SAMs de TEMPO

	Γ (10^{-10} mol.cm ⁻²)*	E° (V) vs Ag/AgNO ₃ (0,01M)*	FWHM (mV)*
C11TSH	1,7 ±0,1	0,522 ±0,002	105 ±2
C11TSS	4,4 ±0,1	0,483 ±0,002	38 ±2
C15TSH	1,3 ±0,1	0,497 ±0,002	113 ±2
C15TSS	4,4 ±0,1	0,416 ±0,002	43 ±2
C15FcSS	4,5 ±0,2	0,347 ±0,002	60 ±2
C15FcSH	7,7 ±0,2	0,362 ±0,002	83 ±2
C10FcSH	6,0 ±0,2	0,375 ±0,002	81 ±2

* 100 mV.s⁻¹; l'intégration des charges d'oxydation permet d'obtenir les taux de recouvrement.

Les études menées sur les dérivés du TEMPO et du ferrocène montrent que selon la nature de la sonde redox, il existe des différences plus ou moins marquées entre les réponses électrochimiques et gravimétriques des SAMs élaborées à partir du dérivé thiol ou disulfure. De nombreux travaux montrent que les dérivés disulfures conduisent à des SAMs aux propriétés identiques à celles issues de dérivés thiols. En effet, le mécanisme d'adsorption-dissociation¹²⁰ du dérivé disulfure conduit à un dérivé alcanethiolate, espèce identique à celle obtenue lors de la formation de SAMs à partir du dérivé thiol. Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, la qualité finale des SAMs réalisées à partir du dérivé thiol et disulfure est identique. Cette similitude a été caractérisée par ellipsométrie¹²¹ et par mesures XPS (spectrométrie photo-électronique à rayons X).¹²²

Cependant, d'autres études, moins nombreuses, montrent des différences de comportement entre les SAMs réalisées à partir du dérivé thiol ou disulfure. Uosaki *et al.*¹²³ ont observé des différences sur des SAMs dérivées du ferrocène. Les SAMs élaborées à partir du dérivé disulfure présentent des taux de recouvrement et une cinétique d'adsorption plus

¹²⁰ Ishida, T.; Yamamoto, S. i.; Mizutani, W.; Motomatsu, M.; Tokumoto, H.; Hokari, H.; Azehara, H.; Fujihira, M., *Langmuir* **1997**, *13* (13), 3261-3265.

¹²¹ Biebuyck, H. A.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M., *Langmuir* **1994**, *10* (6), 1825-1831.

¹²² Bain, C. D.; Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M., *Langmuir* **1989**, *5* (3), 723-727.

¹²³ Kondo, T.; Takechi, M.; Sato, Y.; Uosaki, K., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *381* (1-2), 203-209.

faibles que celles élaborées avec l'équivalent thiol. De même, bien que leur analyse annonce des réponses électrochimiques identiques, les voltampérogrammes de SAMs de ferrocène étudiées par Hussey présentent des différences selon le dérivé thiol ou disulfure utilisé.¹²⁴ Ces résultats sont en accord avec les réponses électrochimiques et gravimétriques des SAMs obtenues à partir de **C15FcSS** et de **C15FcSH**. En effet, les SAMs obtenus à partir du disulfure (**C15FcSS**) présentent des taux de recouvrement inférieurs à ceux obtenus avec le thiol (**C15FcSH**) ainsi que des différences d'allure entre les voltampérogrammes.

La réponse électrochimique du dérivé disulfure présente un pic symétrique indiquant la présence d'une seule espèce, tandis qu'une distribution de potentiel est observée dans le cas du dérivé thiol. Cette dissymétrie attribuable à différents environnements des unités ferrocène greffées a été largement décrite dans la littérature pour les SAMs obtenues à partir de différents ferrocénylthiols et étudiées en milieu aqueux.¹²⁵

Dans le cas des dérivés du TEMPO, les différences de comportement sont plus difficiles à interpréter. Les SAMs issues du disulfure **C15TSS** conduisent à des monocouches organisées avec des taux de recouvrement obtenus par gravimétrie et électrochimie en accord avec l'ordre de grandeur des taux de recouvrement de la littérature.¹²⁶ De plus, l'allure du pic voltammétrique est symétrique indiquant la présence d'un environnement identique pour l'ensemble des motifs TEMPO greffés. En revanche dans le cas des SAMs issues du thiol **C15TSH**, le taux de recouvrement obtenu par QCM est largement supérieur au taux de recouvrement obtenu par électrochimie (X7). En d'autres termes, une très faible proportion des espèces immobilisées est électroactive. Ce constat laisse supposer une possible réaction de couplage entre la fonction thiol et le radical TEMPO conduisant à une disparition du signal électrochimique de l'espèce radicalaire. Des exemples dans la littérature ont montré un couplage entre le radical TEMPO et un radical thyl ($RS\cdot$).¹²⁷ Ce type de réaction permettrait d'expliquer la forte prise de masse lors de l'étude QCM ainsi que la faible réactivité électrochimique des molécules de TEMPO greffées.

¹²⁴ Sabapathy, R. C.; Bhattacharyya, S.; Leavy, M. C.; Cleland, W. E.; Hussey, C. L., *Langmuir* **1998**, *14* (1), 124-136.

¹²⁵ (a) Chidsey, C. E. D.; Bertozzi, C. R.; Putvinski, T. M.; Mujsc, A. M., *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (11), 4301-4306. (b) Lee, L. Y. S.; Sutherland, T. C.; Rucareanu, S.; Lennox, R. B., *Langmuir* **2006**, *22* (9), 4438-4444. (c) Rowe, G. K.; Creager, S. E., *Langmuir* **1991**, *7* (10), 2307-2312. (d) Uosaki, K.; Sato, Y.; Kita, H., *Langmuir* **1991**, *7* (7), 1510-1514.

¹²⁶ Finklea, H. O.; Madhiri, N., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, *621* (2), 129-133.

¹²⁷ Goldstein, S.; Samuni, A.; Merenyi, G., *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112* (37), 8600-8605.

3) Détermination du taux de recouvrement maximal

Malgré quelques travaux basés sur une approche expérimentale à partir de l'isotherme de Langmuir,¹²⁸ la détermination du taux de recouvrement maximal est obtenue à partir d'une estimation géométrique (modèle CPK). L'étude ci-dessous consiste à déterminer expérimentalement le taux de recouvrement maximal d'une monocouche-auto-assemblée électroactive.

La fonctionnalisation des SAMs étant généralement approximée à une isotherme de Langmuir, il est possible d'extraire le taux de recouvrement ainsi que la constante d'équilibre de la SAM à partir de la relation (3) (cf. Partie expérimentale B-III-2). L'expérience consiste à faire varier la concentration de molécules cibles en solution et de mesurer le taux de recouvrement par intégration de la charge du signal électrochimique.

$$\theta_{\max}(C) = \frac{1}{1 + \frac{1}{CK_{\text{eq}}}} \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} K_{\text{eq}} = \frac{k_a}{k_d} \\ \Delta G_{\text{ads}} = -RT \ln K_{\text{eq}} \end{array} \right. \quad (3)$$

(a) Dérivés du TEMPO

Afin d'obtenir des informations sur l'évolution du taux de recouvrement à l'équilibre en fonction de la concentration, des électrodes ont été immergées dans des solutions de disulfure **C15TSS** avec des concentrations allant de 10^{-10} à 10^{-3} mol.L⁻¹ et étudiées par voltampérométrie cyclique. Le thiol **C15TSH** ne permettant pas d'obtenir une structure stable et organisée, ce composé n'a donc pas été étudié. Dans le cas des faibles concentrations, les temps de fonctionnalisation ont été augmentés à 480 heures afin d'atteindre l'état d'équilibre. La Figure 24 présente l'évolution du taux de recouvrement en fonction de la concentration pour des SAMs obtenues à partir du disulfure **C15TSS**.

¹²⁸ (a) Poirier, G. E.; Pylant, E. D., *Science* **1996**, 272 (5265), 1145-1148, (b) Kosuri, M. R.; Cone, R.; Li, Q.; Han, S. M.; Bunker, B. C.; Mayer, T. M., *Langmuir* **2004**, 20 (3), 835-840.

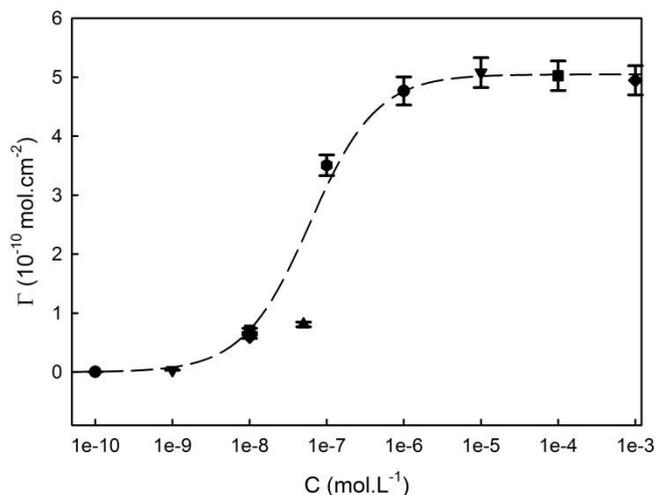


Figure 24 : Influence de la concentration en C15TSS sur le taux de recouvrement à l'équilibre obtenu par intégration du signal électrochimique (0,1 M nBu₄NPF₆, CH₂Cl₂)

L'évolution du taux de recouvrement en fonction de la concentration est une sigmoïde qui tend vers une limite pour des concentrations supérieures à 10⁻⁶ mol.L⁻¹. L'équation (3) ajustée aux données expérimentales permet d'estimer le taux de recouvrement maximal à 5,03 ± 0,05 10⁻¹⁰ mol.cm⁻² et la constante d'équilibre ($K_{eq} = \frac{k_a}{k_d}$) à 2,0 10⁷ L.mol⁻¹. L'équilibre thermodynamique est donc largement déplacé dans le sens de la formation de la liaison S-Au et donc de l'adsorption de la molécule sur la surface.

En assimilant la géométrie du TEMPO à une sphère de diamètre de 6,7 Å, le modèle CPK estime le taux de recouvrement maximal à 4,6 10⁻¹⁰ mol.cm⁻². L'estimation du taux de recouvrement à partir du modèle CPK est en accord avec le taux de recouvrement maximal obtenu expérimentalement et permet de supposer une structure compacte de la couche formée.

(b) Dérivés du ferrocène

Des expériences similaires ont été réalisées à partir des dérivés du ferrocène. Des électrodes ont été immergées dans des solutions de disulfure **C15FcSS** et thiol **C15FcSH** avec des concentrations allant de 10⁻¹⁰ à 10⁻³ mol.L⁻¹. Les variations des taux de recouvrement des SAMs correspondantes en fonction du taux de recouvrement sont présentées sur la Figure 25.

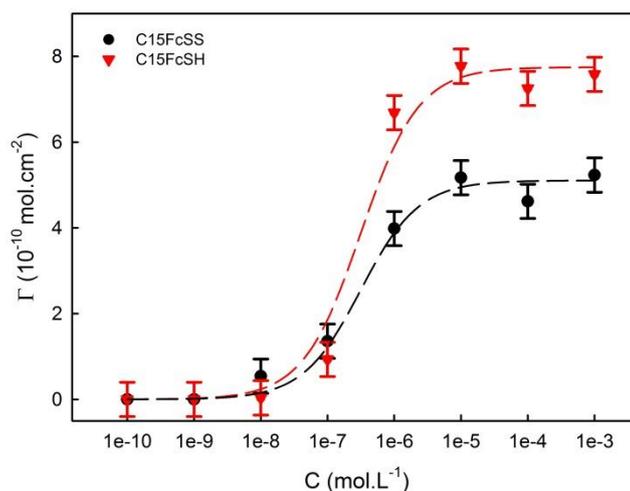


Figure 25 : Influence de la concentration en C15FcSS (triangles rouges) et C15FcSH (points noirs) sur le taux de recouvrement à l'équilibre obtenu par intégration du signal électrochimique (0,1 M nBu₄NPF₆, CH₂Cl₂)

Pour les deux dérivés étudiés (**C15FcSS**, **C15FcSH**), des sigmoïdes présentant un plateau à des taux de recouvrement supérieurs à 10^{-5} mol.L⁻¹ sont observées. Le taux de recouvrement maximal estimé à partir de la relation (3) est de $5,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-10}$ mol.cm⁻² pour le disulfure **C15FcSS**. En assimilant les molécules de ferrocène à des sphères de diamètre de 6,6 Å, Chidsey estimait le taux de recouvrement maximal à $4,5 \cdot 10^{-10}$ mol.cm⁻².¹²⁹ Le résultat obtenu est donc proche du taux de recouvrement estimé à partir du modèle CPK. Dans le cas du thiol **C15FcSH**, le taux de recouvrement obtenu ($7,7 \pm 0,2 \cdot 10^{-10}$ mol.cm⁻²) est supérieur à l'estimation du modèle CPK.

A partir de la relation (3), les constantes d'équilibre pour les deux dérivés ferrocène sont estimées à $10^{6,5}$ L.mol⁻¹ : l'équilibre est donc largement favorisé dans le sens de l'adsorption des molécules sur la surface.

¹²⁹ Chidsey, C. E. D.; Bertozzi, C. R.; Putvinski, T. M.; Mujisce, A. M., *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112 (11), 4301-4306.

Le Tableau 8 récapitule les constantes thermodynamiques et cinétiques relatives à la formation de SAMs à base de ferrocène et de TEMPO obtenues par analyses électrochimiques et gravimétriques.

Tableau 8 : Constantes cinétiques et thermodynamiques des SAMs de C15FcSS , C15FcSH et C15TSS formées dans CH₂Cl₂ (nBu₄NPF₆ 0,1M)

	K_{eq} (10 ⁶ L.mol ⁻¹)	ΔG_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	Γ_{max} (10 ⁻¹⁰ mol.cm ⁻²)	k_{obs} (s ⁻¹)	k_a (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k_d (10 ⁻⁶ s ⁻¹)
C15FcSS	3,1 ± 0,2	-8,69 ± 0,07	5,1 ± 0,2	0,103 ± 0.002	101 ± 10	32 ± 1
C15FcSH	3,1 ± 0,2	-8,69 ± 0,07	7,7 ± 0,2	0,093 ± 0,005	93 ± 8	29 ± 1
C15TSS	20 ± 2	-9,79 ± 0,09	5.03 ± 0.05	0.071 ± .001	71 ± 11	4.0 ± 1.0

Les constantes cinétiques (k_{obs} , k_a et k_d) ainsi que les constantes d'équilibre sont du même ordre de grandeur que les valeurs de la littérature.¹³⁰

Cette étude a conduit à déterminer expérimentalement le taux de recouvrement maximal en espèces redox ainsi que la concentration permettant d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Par la suite, les SAMs ont été élaborées à une concentration de 1mM en molécules cibles.

¹³⁰ (a) Hu, K.; Bard, A. J., *Langmuir* **1998**, 14 (17), 4790-4794. (b) Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J., *Langmuir* **1994**, 10 (9), 3315-3322.

V) Conclusion

Ce chapitre s'est axé sur l'étude cinétique de formation des monocouches auto-assemblées comportant une entité électroactive ou une entité complexante. Il a été montré qu'en respectant les conditions du protocole d'élaboration, les cinétiques d'adsorption de SAMs électroactives pouvaient être décrites par une isotherme de Langmuir. Le taux de recouvrement maximal à l'équilibre a pu être obtenu à partir des données électrochimiques.

Les conditions expérimentales rigoureuses ont conduit à obtenir des voltampérogrammes reproductibles en allure et en charge. Ces conditions ont permis de montrer des différences électrochimiques entre les SAMs formées à partir des fonctions d'accroche thiol et disulfure. Les SAMs obtenues à partir des dérivés disulfures présentent des pics symétriques et des taux de recouvrement en accord avec le modèle CPK. A l'inverse, les SAMs de dérivés thiols présentent des taux de recouvrement supérieurs, avec des pics électrochimiques présentant une distribution de potentiel.

Chapitre 4 : SAMs mixtes - relations structure/propriétés

Ce chapitre présente l'élaboration et la caractérisation de SAMs mixtes constituées d'une sonde redox (TEMPO ou ferrocène) diluée soit par des alcanethiols soit par une entité complexante (dérivé éther couronne).

Les SAMs ont été caractérisées par électrochimie et le modèle généralisé des interactions latérales a été utilisé pour estimer l'organisation des entités redox sur la surface. Les SAMs mixtes élaborées ont permis de confirmer que le mode d'élaboration, la sonde redox utilisée ainsi que la fonction d'accroche permettaient de moduler la distribution des sites sur la surface.

Chapitre 4 : SAMs mixtes -relations structure/propriétés

I) Introduction

Une monocouche auto-assemblée mixte est par définition une monocouche composée de plus d'une entité sur la surface. En raison de la difficulté d'élaboration et de caractérisation, la majorité des SAMs mixtes se limite au greffage de deux entités. Elles sont généralement élaborées dans le but de diluer un motif d'intérêt par une entité inactive (*i.e.* diluant innocent). Cette dilution peut conduire à une diminution des contraintes stériques au sein de la SAM et donc, à une exaltation de la réactivité interfaciale du motif d'intérêt.¹³¹ La principale difficulté est de déterminer la distribution des entités sur la surface afin de mieux comprendre la modification de la réactivité lors de la dilution du motif d'intérêt. Généralement, la structure de la SAM est obtenue par des techniques telles que la microscopie STM¹³² ou la spectroscopie HRXPS.¹³³

Le développement de techniques simples qui autorisent le contrôle de la distribution de surface revêt un intérêt primordial pour de nombreux domaines applicatifs. Ce constat prend encore plus de sens lorsque les deux entités qui composent la monocouche ont un rôle actif dans la réactivité de surface.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation électrochimique de SAMs mixtes sonde redox (TEMPO, ferrocène)/alcanethiol. Les données expérimentales ont été confrontées au modèle généralisé des interactions latérales, qui permet d'obtenir des informations sur la répartition des entités sur la surface. Dans un second temps, cette approche a été reprise avec un diluant qui peut être non-innocent : dérivé éther couronne, l'objectif étant de déterminer l'influence d'un diluant non-innocent sur l'organisation surfacique de SAMs mixtes sonde redox/éther couronne.

¹³¹ Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M., *Chemical Reviews* **2005**, *105* (4), 1103-1170.

¹³² Sawaguchi, T.; Sato, Y.; Mizutani, F., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *496* (1-2), 50-60.

¹³³ Watcharinyanon, S.; Moons, E.; Johansson, L. S. O., *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (5), 1972-1979.

II) SAMs mixtes sonde redox/alcanethiol et modèle généralisé des interactions latérales

1) SAMs mixtes TEMPO/alcanethiol

(a) Elaboration

Les SAMs mixtes comportant une sonde redox TEMPO ont été élaborées à partir du dérivé disulfure **C15TSS** et dilué par le dodécane-thiol selon deux protocoles :

- par immersions successives (1)
- par coadsorption (2)

- Immersion successive ou adsorption successive (1)

Ce protocole permet d'élaborer une monocouche mixte en deux étapes (Schéma 14). La première étape consiste à immerger le substrat dans une solution de **C15TSS** à 1mM (protocole décrit au chapitre 3) afin d'obtenir une SAM compacte. Puis, l'électrode modifiée par le **C15TSS** est immergée dans une solution de dodécane-thiol (1mM). Une cinétique d'échange entre le dérivé **TEMPO** adsorbé et l'alcanethiol en solution permet la formation d'une monocouche mixte ; le rapport des deux entités sur la surface est corrélé avec le temps d'immersion dans la seconde solution.

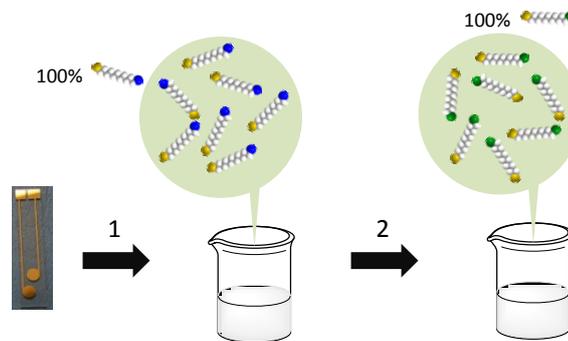


Schéma 14 : Elaboration de SAMs mixtes par immersions successives

- Coadsorption (2)

Une seule étape est nécessaire pour élaborer une SAM mixte par coadsorption (Schéma 15). Le protocole présenté initialement reste inchangé à l'exception de la solution de formation qui, dans ce cas, contient les deux précurseurs de monocouche ($C = 1\text{mM} = (x\% \cdot C(\text{C15TSS}, 1\text{ mM}) + (1-x\%) \cdot C(\text{alcanethiol}, 1\text{ mM}))$). La variation du rapport des deux

entités en solution permet de moduler le rapport des deux entités sur la surface. Il est à noter que le ratio en solution n'est pas conservé en milieu confiné car il est nécessaire de tenir compte des cinétiques d'adsorption des deux dérivés. Il a été montré que l'adsorption compétitive est gouvernée par la nature du groupement fonctionnel¹³⁴, la fonction d'accroche¹³⁵ et la longueur de l'espaceur.¹³⁶

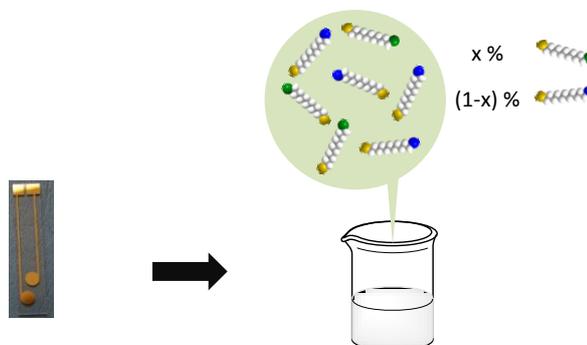


Schéma 15 : Elaboration de SAMs mixtes par coadsorption

(b) Résultats expérimentaux

La Figure 26 présente les voltampérogrammes enregistrés dans le dichlorométhane (0,1 M nBu₄NPF₆) de SAMs mixtes C15TSS/C12SH élaborées par immersions successives avec différents temps d'immersion dans une solution de dodécane-thiol (C12SH).

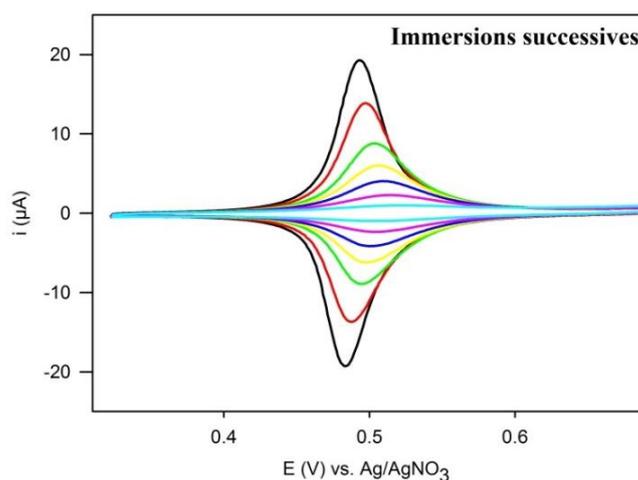


Figure 26 : Voltampérogrammes de SAMs mixtes C15TSS/C12SH réalisées par immersions successives dans 0,1 M nBu₄NPF₆/CH₂Cl₂, v=100 mV.s⁻¹. Taux de recouvrement en espèces électroactives (de haut en bas) 4,7/3,7/2,8/2,1/1,4/0,8 et 0,5 10⁻¹⁰ mol.cm⁻².

¹³⁴ Bain, C. D.; Whitesides, G. M., *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110* (19), 6560-6561.

¹³⁵ Bain, C. D.; Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M., *Langmuir* **1989**, *5* (3), 723-727.

¹³⁶ Bain, C. D.; Whitesides, G. M., *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111* (18), 7164-7175.

L'allure des voltampérogrammes varie en fonction du taux de recouvrement en espèces électroactives. L'échange du TEMPO (unité électroactive) par un alcanethiol (unité électroinactive) engendre une diminution du taux de recouvrement en espèces électroactives observable par la diminution du courant faradique en oxydation et en réduction. La dilution du motif redox provoque un décalage du potentiel E_p vers des potentiels plus positifs associé à un élargissement du pic discernable par une augmentation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) (Figure 27).

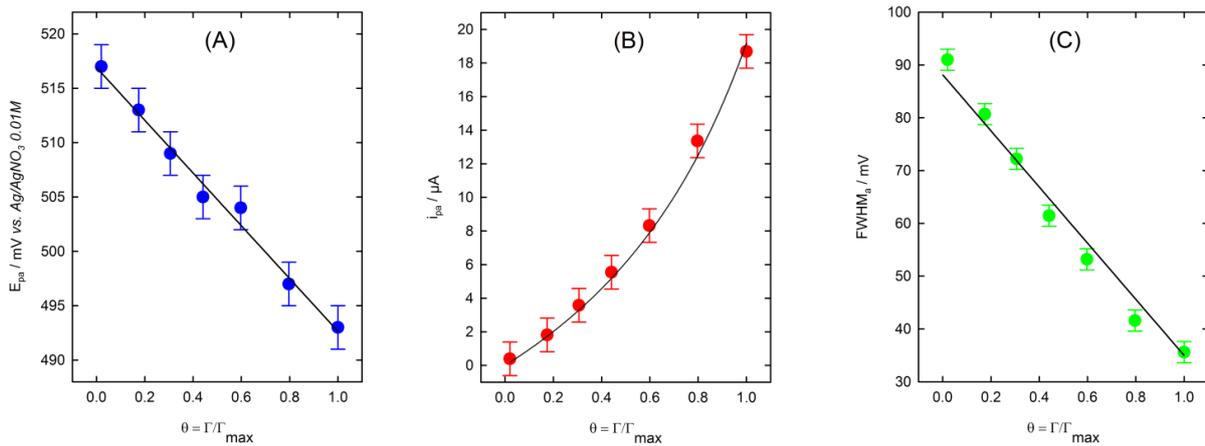


Figure 27 : Evolution des paramètres électrochimiques ((A) E_{pa} , (B) I_{pa} , (C) $FWHM_a$) des voltampérogrammes des SAMs mixtes C15TSS/C12SH élaborées par immersions successives dans 0,1 M nBu_4NPF_6/CH_2Cl_2 , $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Les traits correspondent aux courbes théoriques du modèle (cf. partie (b)).

La Figure 28 présente les réponses électrochimiques de SAMs mixtes TEMPO/dodécane-thiol réalisées par coadsorption.

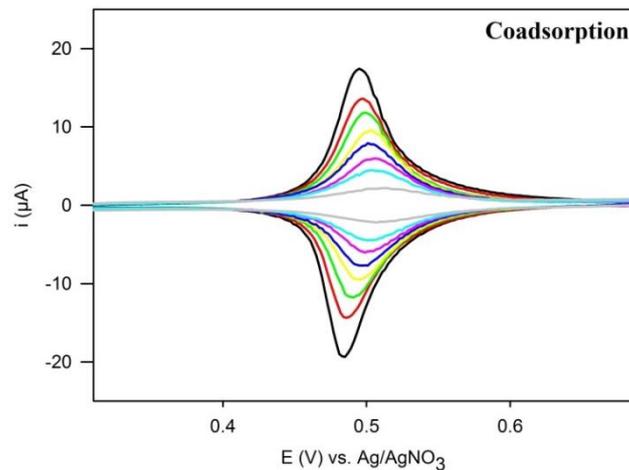


Figure 28 : Voltampérogrammes de SAMs mixtes C15TSS/C12SH réalisées par coadsorption dans 0,1M nBu_4NPF_6/CH_2Cl_2 , $v=100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Taux de recouvrement en espèces électroactives (de haut en bas) 4,6/3,8/3,3/2,7/2,3/1,8/1,5 et $0,6\ 10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$.

L'augmentation de la proportion d'alcanethiol en solution engendre une diminution de la quantité d'espèces électroactives adsorbées. De même que pour les SAMs mixtes élaborées par immersions successives, un décalage du potentiel vers les potentiels plus positifs associé à un élargissement de la FWHM est observé lorsque le taux de recouvrement en espèces redox diminue (Figure 29).

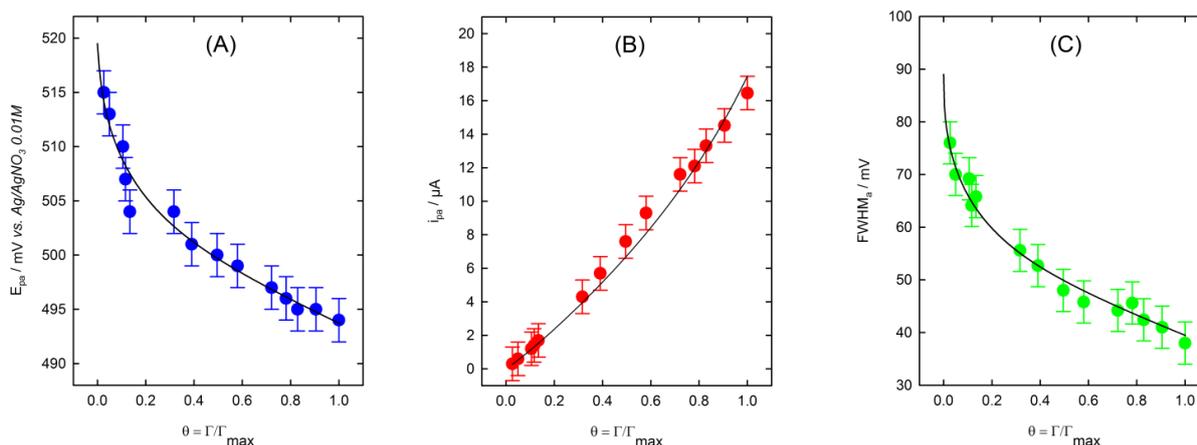


Figure 29 : Evolution des paramètres électrochimiques ((A) E_{p_a} , (B) I_{p_a} , (C) $FWHM_a$) des voltampérogrammes des SAMs mixtes C15TSS/C12SH élaborées par coadsorption dans 0,1 M nBu_4NPF_6/CH_2Cl_2 , 100 $mV.s^{-1}$. Les traits correspondent aux courbes théoriques du modèle (cf. partie (b)).

Bien que les valeurs des paramètres aux conditions limites soient identiques à $\theta=0$ et $\theta=1$, les évolutions sont différentes entre les SAMs élaborées par immersions successives et par coadsorption (Figure 27 et Figure 29). En effet, les variations de la FWHM et du potentiel E_p en fonction de θ sont linéaires dans le cas de SAMs élaborées par immersions successives contrairement à celles réalisées par coadsorption. Le mode d'élaboration des SAMs engendre une modification des voltampérogrammes et laisse supposer des différences structurales des couches formées.

(c) Modèle généralisé des interactions latérales

Lors de la thèse d'Olivier Alévêque, le modèle des interactions latérales développé par Laviron¹³⁷ a été généralisé à différentes répartitions sur la surface. Ce modèle est basé sur des interactions latérales entre les sondes redox immobilisées selon une isotherme de Frumkin.¹³⁸

¹³⁷ Laviron, E., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1974**, 52 (3), 355-393.

Les hypothèses de ce modèle sont :

- Les espèces oxydées (O) et réduites (R) ne sont pas présentes en solution.
- L'adsorption de ces espèces est si forte que la désorption des molécules est négligeable durant le temps de l'expérience.
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents (surface homogène et monocristalline).
- L'aire occupée par une molécule oxydée est équivalente à l'aire occupée par une molécule réduite.
- L'adsorption et la désorption sont si rapides qu'elles ne contrôlent pas la cinétique de la réaction électrochimique.
- Les courants capacitif et faradique ne sont pas liés et peuvent être séparés.
- Les coefficients d'adsorption et les taux de recouvrement en espèces électroactives sont indépendants du potentiel de l'électrode.
- Il existe des interactions entre les molécules immobilisées impliquant une non-égalité entre les activités surfaciques des espèces immobilisées et les concentrations.

L'hypothèse des motifs répartis de manière aléatoire sur la surface est retirée par rapport aux conditions sous-jacentes du modèle de Laviron.

Pour prendre en compte la notion de distribution, un paramètre adimensionnel Φ a été introduit : Φ est défini comme le nombre moyen d'interactions entre sites électroactifs. Ce paramètre est maximal et égal à 1 pour une SAM compacte en motif redox et nul lorsque les motifs électroactifs ne possèdent pas d'interaction (motifs infiniment dilués sur la surface). Dans le cas d'une répartition aléatoire, le paramètre $\Phi(\theta)$ est égal à θ , ce qui sous-entend que les interactions diminuent proportionnellement avec le taux de recouvrement.¹³⁹ A l'inverse dans le cas d'une répartition ségréguée, le paramètre $\Phi(\theta)$ est supérieur au taux de recouvrement θ ce qui se traduit par un maintien des interactions lors de la diminution du taux de recouvrement en espèces redox. Le développement de ce modèle a été détaillé dans un article publié dans le cadre de la thèse d'Olivier Alévêque.¹³⁸

¹³⁸ Aleveque, O.; Blanchard, P. Y.; Gautier, C.; Dias, M.; Breton, T.; Levillain, E., *Electrochemistry Communications* **2010**, *12* (11), 1462-1466.

¹³⁹ Aleveque, O.; Gautier, C.; Dias, M.; Breton, T.; Levillain, E., *Phys Chem Chem Phys* **2010**, *12* (39), 12584-12590.

L'évolution du paramètre Φ en fonction du taux de recouvrement, pour les deux types de distribution est présentée sur la Figure 30.

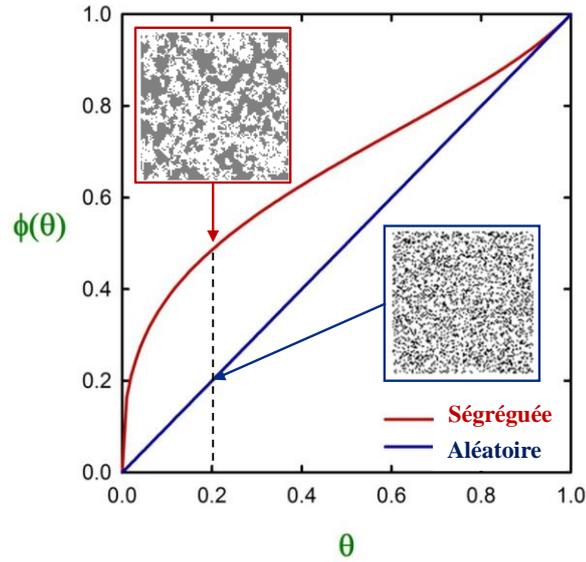


Figure 30 : Evolution du paramètre d'interaction Φ pour deux types de distribution ; aléatoire (bleu), ségrégée (rouge), (insert) modélisation 2D des répartitions aléatoire et ségrégée des sites redox (en noir) pour $\theta=20\%$.

Les paramètres électrochimiques classiques E_p , i_p , et FWHM sont définis par les équations suivantes:

$$E_p(\theta) = E'_{O/R} - \frac{RT}{nF} S\Phi(\theta) \quad (1)$$

$$FWHM(\theta) \approx \frac{RT}{nF} \left[2 \ln(2\sqrt{2}+3) - \frac{3\sqrt{2}}{2} G\Phi(\theta) \right] \quad (2)$$

$$i_p = \frac{n^2 F^2 v S \Gamma_{\max}}{2RT} \frac{\theta}{(2 - G\Phi(\theta))} \quad (3)$$

Les paramètres d'interaction G et S sont définis par les coefficients a_{oo} , a_{or} et a_{rr} ($G = a_{oo} + a_{rr} - 2a_{or}$ et $S = a_{rr} - a_{oo}$, $|G| < 2$ et $|S| < 2$). Ces paramètres correspondent aux interactions entre les espèces oxydées (O) et réduites (R). Ils sont positifs pour une attraction et négatifs pour une répulsion et correspondent à des interactions globales entre les molécules, le solvant et l'électrolyte support. G définit l'allure du pic voltammétrique en influant sur la FWHM et sur i_p . Lorsque G est positif, le pic s'affine et la FWHM est inférieure à 90 mV. Un pic fin correspond à une interaction globale des espèces électroactives majoritairement attractives. A l'inverse, un pic large correspond à G négatif avec des interactions globales répulsives.

S définit la position du potentiel E_p par rapport au potentiel $E^{o'}$. Lorsque S est positif, le potentiel E_p sera inférieur à $E^{o'}$. A l'inverse, une valeur de S négative décale le potentiel E_p vers des potentiels plus positifs par rapport à $E^{o'}$.

Il faut retenir du modèle que lorsque l'évolution de la FWHM est linéaire et tend vers 90 mV pour de faibles taux de recouvrement, la répartition des entités sur la surface est aléatoire ($\Phi(\theta) = \theta$). Toute évolution de la FWHM passant en dessous de la droite du modèle aléatoire (cf. Figure 30, $\Phi(\theta) > \theta$) indique une répartition ségréguée, c'est-à-dire la présence d'agrégats sur la surface. Il est à noter qu'une seule répartition aléatoire est possible mais plusieurs répartitions ségréguées sont envisageables avec différentes tailles d'agrégats.

(d) Adéquation entre expérience et modèle

Pour faire l'adéquation entre les données expérimentales et le modèle, il est possible d'étudier les variations de la FWHM, de l'intensité du pic (i_p) et du potentiel (E_p). La FWHM est le paramètre le plus adapté pour cette étude car c'est le paramètre le moins sensible aux conditions expérimentales. En effet, le potentiel est dépendant de l'électrode de référence et donc de sa stabilité. De même, l'intensité du pic n'est pas non plus le paramètre idéal car le courant dépend de la surface de l'électrode et peut donc varier légèrement d'une électrode à une autre.

Afin de valider le modèle, les équations ont été confrontées aux résultats expérimentaux (Figure 27) et ont permis d'extraire les paramètres d'interaction G et S. Quel que soit le mode d'élaboration utilisé, les paramètres sont $G = 1$ et $S = -1$. Ce résultat montre que les coefficients d'interaction sont indépendants de la distribution des sites électroactifs et sont liés exclusivement au système considéré (sonde redox / solvant / électrolyte support). Il est à noter que pour les deux modes d'élaboration, lorsque θ tend vers zéro, la FWHM tend vers 90 mV indiquant l'absence d'interaction entre les sondes redox.

Dans le cas des SAMs mixtes élaborées par immersions successives, la bonne corrélation entre les données expérimentales et les équations (1), (2) et (3) du modèle appliqué à une répartition aléatoire montre que les espèces sont réparties de manière aléatoire sur la surface (Figure 27).¹⁴⁰

Dans le cas des SAMs mixtes élaborées par coadsorption, l'adéquation entre les équations (1), (2) et (3) du modèle basé sur une répartition ségréguée et les données expérimentales (Figure 29) permet de supposer que les espèces sont réparties de manière ségréguée sur la surface.¹³⁸

Il est à souligner qu'un mode d'élaboration n'implique pas un type de distribution. L'immersion successive dans le cas des SAMs mixtes TEMPO/alcanethiol donne une répartition aléatoire des motifs. Or il a été démontré que dans le cas de SAMs mixtes tétrathiafulvalène (TTF)/alcanethiol, l'immersion successive engendre une répartition ségréguée des entités sur la surface.¹⁴¹

(e) Conservation de la distribution lors du passage d'un solvant à un autre

Cette partie porte sur l'étude des interactions d'une SAM mixte TEMPO/alcanethiol lors du passage d'un solvant à un autre. L'objectif est de savoir si la distribution est conservée lors du passage de la SAM mixte d'un milieu dichlorométhane à un milieu acétonitrile comme solvant d'étude. Pour cela, trois séries de SAMs ont été élaborées : une SAM composée exclusivement de TEMPO et deux SAMs mixtes C15TSS/C12SH, l'une avec une répartition ségréguée et l'autre avec une répartition aléatoire. Les SAMs ont été étudiées dans différents milieux en faisant varier la proportion de CH_2Cl_2 et de CH_3CN (Figure 31).

¹⁴⁰ Alevéque, O.; Blanchard, P. Y.; Breton, T.; Dias, M.; Gautier, C.; Levillain, E.; Seladji, F., *Electrochemistry Communications* **2009**, *11* (9), 1776-1780.

¹⁴¹ Blanchard, P.-Y.; Alevéque, O.; Boisard, S.; Gautier, C.; El-Ghayoury, A.; Le Derf, F.; Breton, T.; Levillain, E., *Phys Chem Chem Phys* **2011**, *13* (6), 2118-2120.

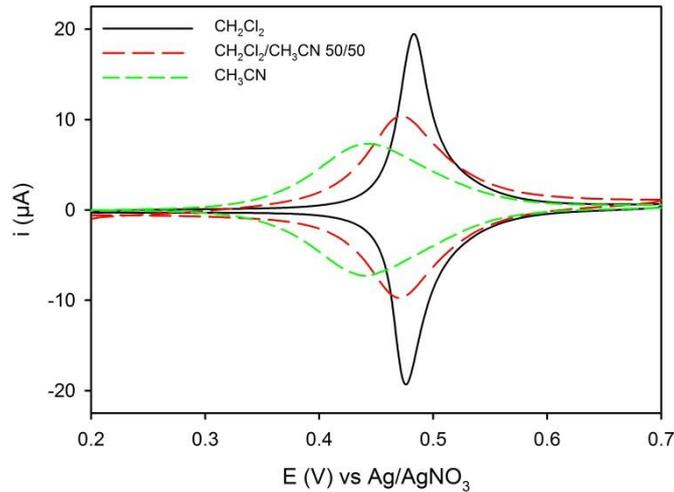


Figure 31 : Voltampérogrammes d'une SAM de C15TSS étudiée dans (noir) 0,1M nBu₄NPF₆/CH₂Cl₂ (rouge) 0,1M nBu₄NPF₆/(50% CH₂Cl₂/50% CH₃CN) (vert) 0,1M nBu₄NPF₆/CH₃CN

Comme attendu, l'allure du voltampérogramme est très fin dans le dichlorométhane (FWHM= 40 mV) et nettement plus large dans l'acétonitrile (FWHM= 120 mV).¹⁴²

Les variations des FWHM des SAMs ont été extraites des voltampérogrammes (Figure 32) et interprétées par le modèle généralisé des interactions latérales. L'évolution des FWHM en fonction du rapport des deux solvants montre clairement une continuité et une linéarité des paramètres d'interaction comme prévu par le modèle selon l'équation :

$$\text{FWHM}(\Phi(\theta), \theta, R) \approx \frac{RT}{nF} (2\ln(2\sqrt{2}+3)) - \frac{3\sqrt{2}}{2} (R \cdot G_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + (1-R) \cdot G_{\text{CH}_3\text{CN}}) \Phi(\theta) \quad (4)$$

$$\text{avec } R = \frac{[\text{CH}_2\text{Cl}_2]}{[\text{CH}_3\text{CN}]}$$

¹⁴² Aleveque, O.; Seladji, F.; Gautier, C.; Dias, M.; Breton, T.; Levillain, E., *Chemphyschem* **2009**, 10 (14), 2401-2404.

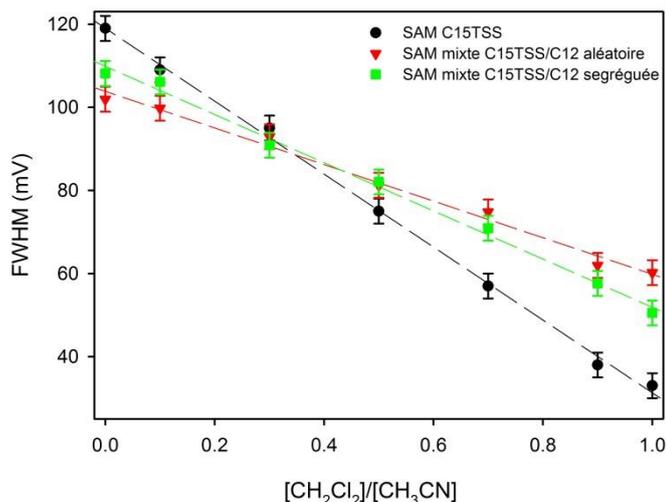


Figure 32 : Evolution de la FWHM de SAMs de C15TSS ($\Gamma = 4,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$), C15TSS/C12SH aléatoire ($\Gamma = 2,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) et C15TSS/C12SH ségréguée ($\Gamma = 2,3 \pm 0,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) pour différents ratios $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$

Ce résultat montre que la distribution des sites redox n'est pas modifiée lors du changement du milieu d'étude. En d'autres termes, la distribution est figée lors de l'élaboration et ne change pas en fonction du milieu d'analyse.

2) SAMs mixtes ferrocène/alcanethiol

L'objectif de cette partie est de transposer le modèle généralisé des interactions latérales développé à partir de dérivé aminoxyyle à une autre sonde redox. Pour cela des SAMs mixtes ont été élaborées à partir de deux précurseurs de type ferrocène possédant des fonctions d'accroche différentes : fonctions disulfure (C15FcSS) et thiol (C15FcSH) et dilués par des alcanethiols (hexanethiol et dodécane-thiol).

(a) Dérivé thiol C15FcSH

La Figure 33 présente les réponses électrochimiques de SAMs mixtes C15FcSH/C12SH élaborées par coadsorption ainsi que l'évolution de la FWHM en fonction du taux de recouvrement. Le protocole d'élaboration utilisé est identique à celui présenté précédemment.

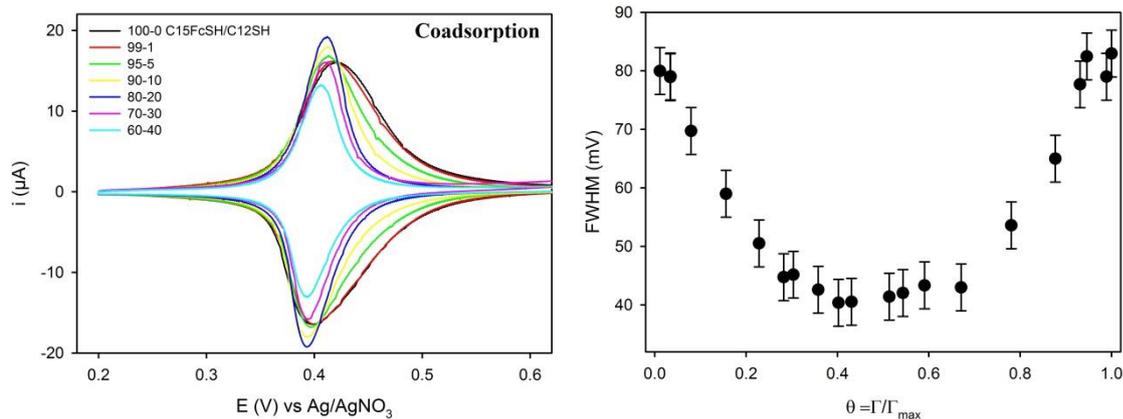


Figure 33 : (gauche) Voltampérogrammes de SAMs mixtes C15FcSH/C12SH élaborées par coadsorption ($n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, 0,1 M dans CH_2Cl_2) Taux de recouvrement en espèces électroactives 7,2/7,1/6,2/5,6/4,8/3,7 et $3,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ (droite) Evolution de la FWHM en fonction du taux de recouvrement

L'évolution de la FWHM en fonction du taux de recouvrement met en évidence deux domaines. Pour des hauts taux de recouvrement en ferrocène ($\theta > 0,5$), la dilution des entités ferrocène sur la surface entraîne un affinement du pic voltammétrique : une augmentation de l'intensité est observée ainsi qu'une diminution de la FWHM. Puis lorsque le taux de recouvrement θ est inférieur à 0,5, le pic voltammétrique s'élargit, comme en témoigne l'augmentation de la FWHM.

Les SAMs de ferrocène étudiées préalablement (*cf.* chapitre 3) à partir du dérivé thiol **C15FcSH** ont montré un comportement électrochimique non idéal avec une distribution de potentiel. Le modèle généralisé des interactions latérales ne peut être appliqué car l'hypothèse prévoyant que tous les sites d'adsorption sont équivalents n'est pas respectée.

Des SAMs mixtes ont été également réalisées par immersions successives ainsi que par dilution avec le motif hexanethiol (C15FcSH/C6SH). Ces expériences conduisent aux mêmes résultats à savoir une première étape présentant l'affinement du pic suivie d'un élargissement. La variation de la longueur de la chaîne alkyle ainsi que le mode d'élaboration ne semblent pas influencer l'organisation surfacique des SAMs mixtes.

Dans l'hypothèse de deux populations sur la surface, la première étape observée pour $\theta > 0,5$ correspondrait à l'échange d'une première population de ferrocène par les dérivés alcanethiols. Cette population s'oxydant à des potentiels plus élevés, sa disparition engendre

l'affinement du pic voltammétrique et met fin à la distribution de potentiel.¹⁴³ Cette dilution permet d'obtenir un pic symétrique laissant supposer la présence d'un seul environnement pour les entités ferrocène. La seconde étape présente un élargissement de la FWHM qui tend vers 90 mV pour des faibles taux de recouvrement en unités électroactives indiquant la diminution des interactions.

Plusieurs travaux dans la littérature mentionnent que les SAMs mixtes ferrocène/alcanethiol présentent une distribution de potentiel attribuable à la présence de ferrocène isolé et ségrégué. Généralement, cette distribution de potentiel disparaît lorsque le ferrocène est dilué sur la surface.¹⁴⁴

Fu *et al.*¹⁴⁵ ont étudié des SAMs non mixtes de C11FcSH dans différents solvants et ont montré que la distribution de potentiel pouvait être modulée en fonction du milieu d'étude. Dans notre cas, c'est la dilution par un dérivé alcanethiol qui permet de mettre fin à la distribution de potentiel.

(b) Dérivé disulfure C15FcSS

Des expériences similaires à celles réalisées avec le dérivé thiol **C15FcSH** ont été réalisées à partir de l'analogue disulfure **C15FcSS**. Le dérivé **C15FcSS** a été dilué par des alcanethiols par immersions successives et coadsorption. Les différentes réponses électrochimiques et l'évolution de la FWHM des SAMs de C15FcSS/C6SH sont présentées sur la Figure 34.

¹⁴³ Lee, L. Y. S.; Sutherland, T. C.; Rucareanu, S.; Lennox, R. B., *Langmuir* **2006**, 22 (9), 4438-4444.

¹⁴⁴ Auletta, T.; van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N., *Langmuir* **2002**, 18 (4), 1288-1293.

¹⁴⁵ Tian, H.; Dai, Y.; Shao, H.; Yu, H.-Z., *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117 (2), 1006-1012.

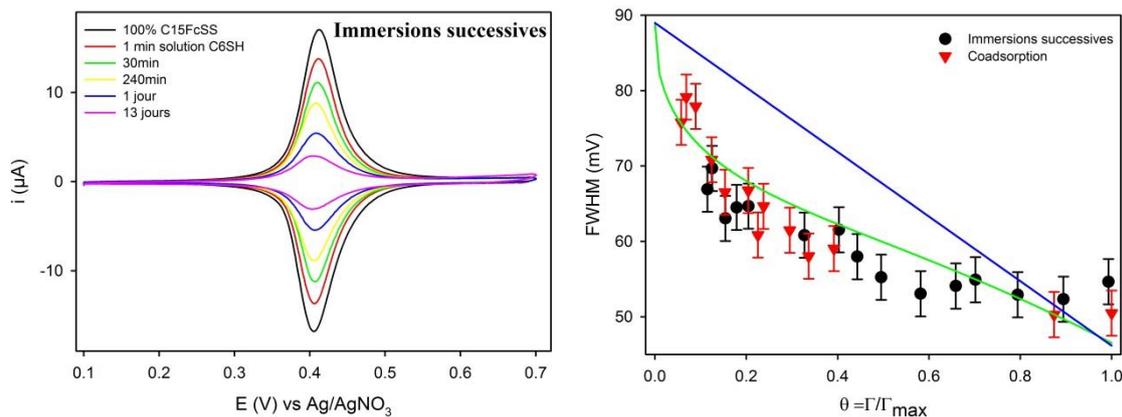


Figure 34 : (gauche) Voltampérogrammes de SAMs mixtes C15FcSS/C6SH réalisées par immersions successives (nBu_4NPF_6 , 0,1 M dans CH_2Cl_2) Taux de recouvrement en espèces électroactives 5,4/4,2/3,3/2,7/1,8 et 0,7 $10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ (droite) Evolution de la FWHM en fonction du taux de recouvrement pour des SAMs mixtes C15FcSS/C6SH élaborées par immersions successives (points noirs) et par coadsorption (triangles rouges) Simulation de l'évolution de la FWHM ($G=0,8$) pour une répartition aléatoire (trait bleu) et ségréguée (trait vert)

Pour les deux modes d'élaboration, la dilution du motif ferrocène entraîne un élargissement de la FWHM qui tend vers 90 mV lorsque θ tend vers zéro. Les SAMs mixtes C15FcSS/C12SH réalisées par coadsorption et immersions successives conduisent à un comportement électrochimique similaire. Dans le cas des dérivés disulfures C15FcSS, l'allure du pic est symétrique, le modèle généralisé des interactions latérales peut être appliqué. La variation de la FWHM n'étant pas linéaire, cela induit que les sites redox sont repartis de manière ségréguée sur la surface.

En conclusion de cette étude, le modèle généralisé ne prenant pas en compte une distribution de potentiel, il est impossible de caractériser la distribution des entités redox au sein de la monocouche dans le cas des SAMs élaborées à partir du motif C15FcSH. Il a été démontré que la dilution de ferrocène thiols par des alcanethiols conduisait à mettre fin à la distribution de potentiel.

Dans le cas des SAMs mixtes C15FcSS/alcanethiol, le modèle généralisé des interactions latérales a pu être appliqué et a permis de déterminer une répartition ségréguée des entités sur la surface quel que soit le mode d'élaboration utilisé.

III) SAMs mixtes sonde redox/éther couronne

1) SAMs mixtes TEMPO/éther couronne

(a) SAMs mixtes élaborées par immersions successives

Des SAMs mixtes ont été élaborées par immersions successives à partir du dérivé disulfure possédant le motif TEMPO (**C15TSS**) dilué par un dérivé thiol comportant l'éther couronne (**C11ECSH**). Les réponses électrochimiques de ces SAMs sont représentées à gauche Figure 35.

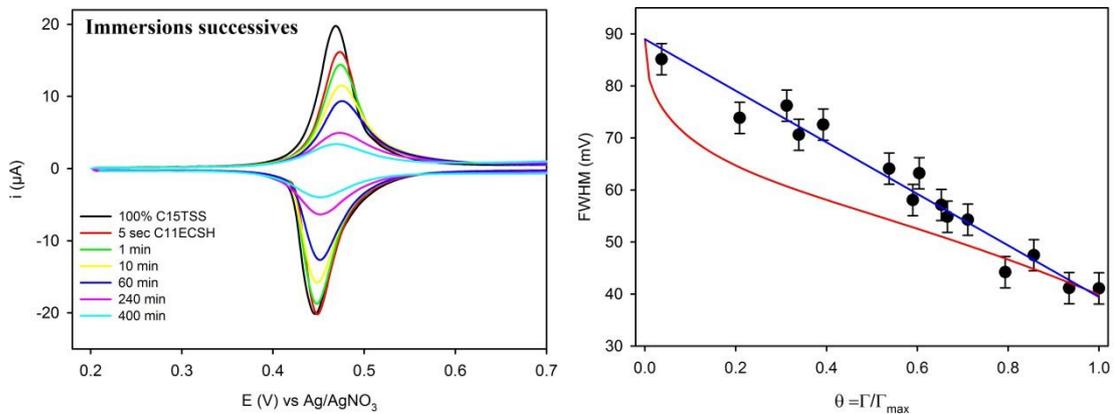


Figure 35 : (gauche) Voltampérogrammes de SAMs mixtes C15TSS/C11ECSH élaborées par immersions successives ($n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, 0,1 M dans CH_2Cl_2) Taux de recouvrement en espèces électroactives 4,9/4,5/4,2/3,8/3,1/1,8 et 1,1 10^{-10} mol.cm⁻² (droite) Evolution de la FWHM pour différents taux de recouvrement en TEMPO. Simulation de l'évolution de la FWHM ($G=1$) pour une répartition aléatoire (trait bleu) et ségréguée (trait rouge)

L'immersion de l'électrode fonctionnalisée par le TEMPO dans une solution contenant le **C11ECSH** provoque une diminution de la charge en oxydation indiquant l'échange entre le TEMPO greffé et l'éther couronne en solution. L'évolution de la FWHM en fonction du taux de recouvrement est linéaire et tend vers 90 mV lorsque le taux de recouvrement tend vers 0. La fonction de distribution Φ est donc proportionnelle à θ et indique que les motifs sont répartis aléatoirement sur la surface (Figure 35, droite).

(b) SAMs mixtes élaborées par coadsorption

Des SAMs mixtes TEMPO/éther couronne ont été élaborées par coadsorption avec différents ratios de C15TSS/C11ECSH en solution. Les réponses électrochimiques enregistrées sont représentées sur la Figure 36.

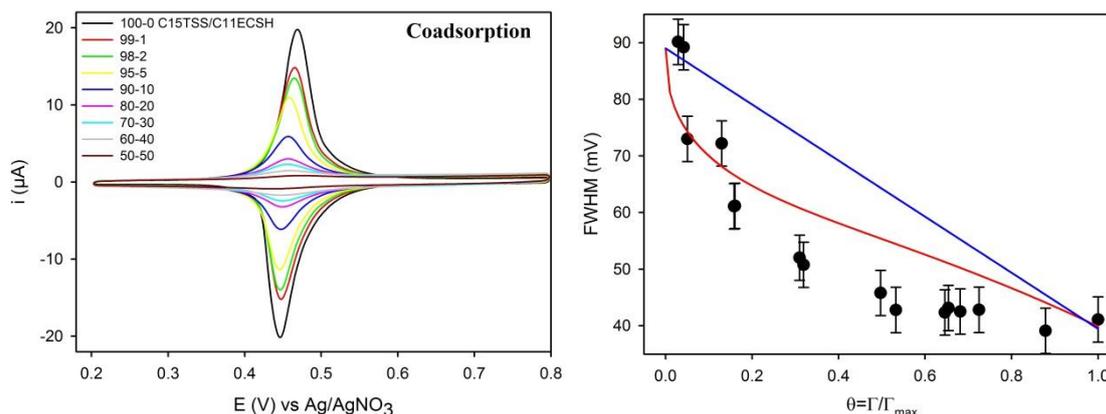


Figure 36 : (gauche) Voltampérommes de SAMs mixtes C15TSS/C11ECSH élaborées par coadsorption ($n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, 0,1 M dans CH_2Cl_2) Taux de recouvrement en espèces électroactives 4,4/3,8/3,4/2,8/1,7/0,8/0,6/0,2 et 0,1 10^{-10} mol.cm⁻² (droite) Evolution de la FWHM de SAMs mixtes C15TSS/C11ECSH par coadsorption. Simulation de l'évolution de la FWHM ($G=1$) pour une répartition aléatoire (trait bleu) et ségréguée (trait rouge)

L'augmentation de la proportion d'éther couronne en solution permet de diminuer la quantité de TEMPO adsorbé. L'évolution du pourcentage surfacique par rapport au pourcentage en solution montre que l'adsorption du thiol **C11ECSH** est favorisée par rapport au dérivé disulfure **C15TSS**. Lorsque les concentrations des deux entités sont identiques (50-50), le taux de recouvrement en TEMPO est quasiment nul. Le groupement fonctionnel éther couronne étant plus encombrant et donc supposé s'adsorber moins vite, ceci ne peut s'expliquer que par des cinétiques d'adsorption des dérivés thiols plus rapides par rapport aux dérivés disulfures.¹⁴⁶ L'évolution de la FWHM est non linéaire et passe en dessous de la droite du modèle aléatoire indiquant la présence d'agrégats sur la surface ($\Phi(\theta) > \theta$).

Le paramètre d'interaction G obtenu à partir du modèle est identique à celui obtenu pour les SAMs de TEMPO/alcanethiol et égal à 1 pour les deux modes d'élaboration. En revanche, le paramètre S est différent par rapport aux SAMs TEMPO/alcanethiol. En effet, le potentiel apparent diminue lors de la dilution indiquant un S positif contrairement aux SAMs d'alcanethiol où le potentiel augmente lorsque le taux de recouvrement en sonde redox diminue ($S = -1$). Le paramètre $E^{\circ'}$ étant dépendant du système étudié, la variation du potentiel est elle aussi dépendante du diluant. Cette observation indique donc que le diluant influe sur le paramètre d'interaction S .

¹⁴⁶ Bain, C. D.; Evall, J.; Whitesides, G. M., *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111* (18), 7155-7164.

Le mode d'élaboration des SAMs mixtes TEMPO/éther couronne permet de moduler la répartition des deux espèces. Ces résultats sont en accord avec les expériences réalisées à partir du diluant alcanethiol.¹³⁹ La coadsorption engendre des ségrégations de phase tandis que l'immersion successive induit une répartition aléatoire des motifs TEMPO sur la surface.

2) SAMs mixtes ferrocène/éther couronne

Cette partie présente l'élaboration de SAMs mixtes réalisées soit à partir du dérivé thiol **C15FcSH** soit à partir du dérivé disulfure **C15FcSS** et dilué par le dérivé **C11ECSH**.

(a) SAMs mixtes C15FcSH/C11ECSH

Des SAMs mixtes ont été élaborées à partir des thiols **C15FcSH** et **C11ECSH** par immersions successives et coadsorption puis étudiées par voltampérométrie cyclique (Figure 37).

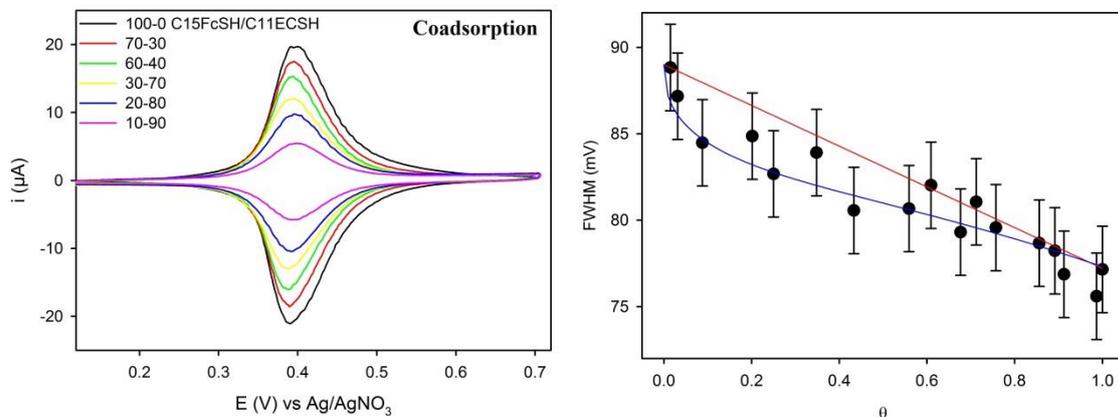


Figure 37 : (gauche) Voltampérogrammes de SAMs mixtes C15FcSH/C11ECSH élaborées par coadsorption ($n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, 0,1 M dans CH_2Cl_2) Taux de recouvrement en espèces électroactives 7,2/6,9/6,0/3,8/3,0 et $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ (droite) Evolution de la FWHM lors de la réalisation de SAMs mixtes C15FcSH/C11ECSH par coadsorption. Simulation de la variation de la FWHM ($G=0,22$) pour une répartition aléatoire (trait bleu) et ségréguée (trait rouge)

La dilution du motif ferrocène lors de l'élaboration de SAMs de C15FcSH/C11ECSH par coadsorption ainsi que par immersions successives permet de diminuer les interactions. Ceci est observable par l'évolution de la FWHM qui tend vers 90 mV lorsque θ tend vers zéro.

Lorsque la surface est recouverte à 100% en unités ferrocène, la dissymétrie de la vague laisse supposer une distribution de potentiel. La dilution du motif par des éthers couronnes conduit à la disparition de cette dissymétrie. Cette disparition rapide de la distribution de potentiel permet l'utilisation du modèle généralisé et l'étude de l'évolution de la FWHM en fonction de θ laisse supposer que les entités sont réparties de manière ségréguée sur la surface. Ce résultat est à prendre avec beaucoup de précaution car les variations de la FWHM sont faibles entre une distribution ségréguée et aléatoire. Cette évolution de la FWHM a été également observée dans le cas de SAMs mixtes élaborées à partir d'un dérivé ferrocène à chaîne plus courte (C10FcSH) et dilué par le même composé éther couronne (C11ECSH).

(b) SAMs mixtes C15FcSS/C11ECSH

(i) *Elaborées par immersions successives*

Le disulfure **C15FcSS** a été dilué par le dérivé **C11ECSH** par immersions successives. Les réponses électrochimiques des SAMs mixtes obtenues ainsi que l'évolution des FWHM en fonction du taux de recouvrement sont représentées ci-dessous.

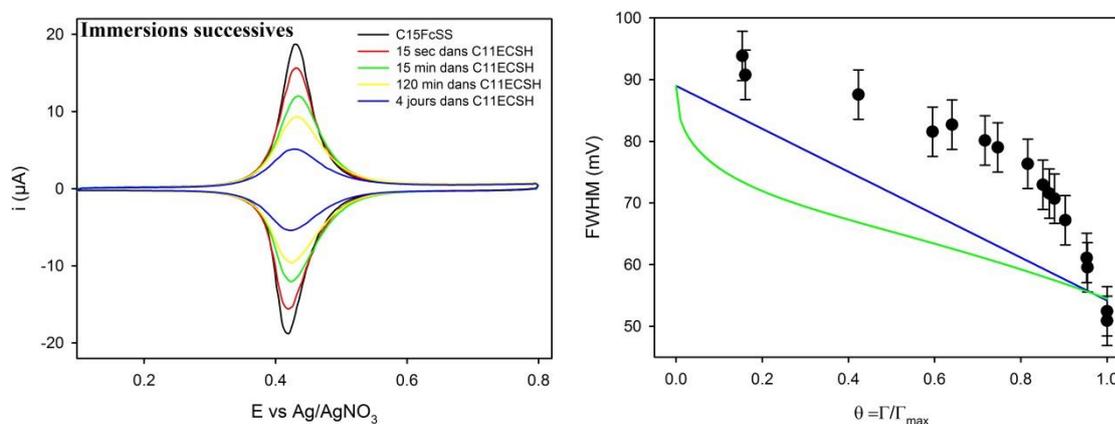


Figure 38 : (gauche) Voltampérogrammes de SAMs mixtes C15FcSS/C11ECSH réalisées par immersions successives ($n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, 0,1 M dans CH_2Cl_2) Taux de recouvrement en espèces électroactives 5,0/4,8/4,3/3,6 et $2,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ (droite) Evolution de la FWHM pour des SAMs mixtes C15FcSS/C11ECSH élaborées par immersions successives (noir). Simulation de la variation de la FWHM pour une répartition aléatoire (trait bleu) et ségréguée (trait vert)

La dilution du motif ferrocène par le dérivé éther couronne conduit à une augmentation de la FWHM qui tend vers 90 mV. Cette évolution de la FWHM n'est pas prévue par le modèle généralisé et il est donc difficile d'interpréter ce type de comportement. Ce type d'évolution est contre-intuitif car il sous-entend que les interactions sont plus faibles que lorsque les motifs sont répartis aléatoirement.

(ii) *Elaborées par coadsorption*

La Figure 39 présente les réponses électrochimiques de SAMs de C15FcSS/C11ECSH élaborées par coadsorption ainsi que l'évolution de la FWHM à différents taux de recouvrement.

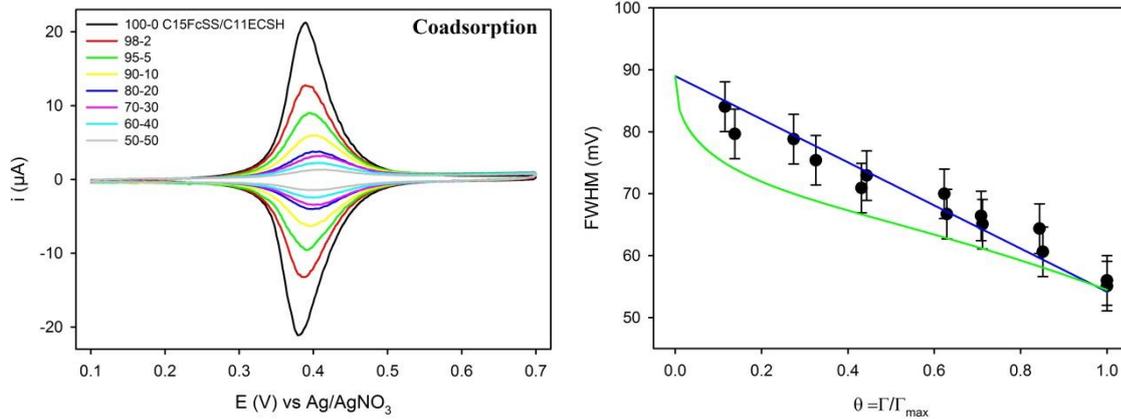


Figure 39 : (gauche) Voltampérogrammes de SAMs mixtes C15FcSS/C11ECSH réalisées par coadsorption ($n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, 0,1 M dans CH_2Cl_2) Taux de recouvrement en espèces électroactives 5,1/3,3/2,5/1,7/1,1/0,9/0,6 et 0,3 10^{-10} mol.cm⁻² (droite) Variation de la FWHM de SAMs mixtes C15FcSS/C11ECSH élaborées par immersions successives. Simulation de la variation de la FWHM pour une répartition aléatoire (trait bleu) et ségréguée (trait vert)

Les SAMs mixtes C15FcSS/C11ECSH réalisées par coadsorption présentent une évolution linéaire de la FWHM qui tend vers 90 mV. Cette évolution indique une répartition aléatoire des motifs sur la surface. Ici, contrairement aux exemples précédents, la coadsorption permet d'obtenir une répartition aléatoire des motifs. Ce résultat confirme que pour un précurseur donné, le diluant utilisé permet de moduler le type de distribution.

Les SAMs mixtes C15FcSS/C11ECSH permettent d'obtenir deux types de répartition : une répartition aléatoire pour les SAMs réalisées par coadsorption et une évolution non prévue par le modèle généralisé pour les SAMs élaborées par immersions successives.

IV) Conclusion

Ce chapitre a permis dans un premier temps de transposer le modèle des interactions latérales à une autre sonde redox : le ferrocène *via* la réalisation de SAMs mixtes ferrocène/alcanethiol.

Dans un second temps, différentes SAMs mixtes sondes redox/éther couronne ont été réalisées et les données électrochimiques ont été confrontées au modèle des interactions latérales donnant accès à l'organisation surfacique (Tableau 9).

Par ailleurs, des différences notables dans l'organisation des SAMs mixtes ont pu être observées selon que le précurseur utilisé est sous forme thiol ou disulfure confirmant l'influence de la fonction d'accroche sur la structuration de la couche (*cf.* chapitre 3).

Tableau 9 : Type de répartition en fonction du mode d'élaboration de SAMs mixtes sonde redox/éther couronne

	C_nFcSS	C_nFcSH	C_nTSS
Immersion successives	Non prévu par le modèle	Distribution de potentiel	Répartition aléatoire
Coadsorption	Répartition aléatoire	Distribution de potentiel	Répartition aléatoire

Différentes SAMs mixtes sonde redox/éther couronne ont également été élaborées et caractérisées. Les réactivités de ces SAMs vont pouvoir être testées dans le cadre de la transduction électrochimique (*cf.* chapitre 5).

Chapitre 5 : SAMs mixtes - Relations structure/réactivité

Ce chapitre présente la mise en évidence d'une transduction électrochimique d'une complexation de cations sans lien covalent entre la sonde redox et l'entité complexante. Cette observation a été obtenue à partir de l'étude électrochimique de SAMs mixtes sonde redox/dérivé éther couronne. Ces travaux montrent que la transduction électrochimique est dépendante de la composition des deux entités sur la surface. Le modèle généralisé, étendu à un diluant non-innocent, permet d'interpréter l'influence de la composition de la SAM mixte sur l'efficacité de la transduction électrochimique.

Chapitre 5 : SAMs mixtes - Relations structure/réactivité

I) Introduction

Classiquement, la transduction électrochimique d'une complexation de cations sur surface est observée par la modification de la réponse électrochimique d'une couche organique constituée de molécules possédant à la fois une sonde redox et une entité complexante, après ajout d'un invité en solution.¹⁴⁷

Ce chapitre se propose de répondre à la question : **Le lien covalent entre la sonde redox et l'entité complexante est-il indispensable pour observer une transduction électrochimique d'une complexation de cations ?**

Pour répondre à cette question, l'approche utilisée consiste à immobiliser de manière indépendante la sonde redox et l'entité complexante sur une surface. Pour cela des SAMs mixtes sonde redox/éther couronne ont été élaborées et caractérisées par électrochimie (cf. chapitre 4) et leur réactivité a été étudiée vis-à-vis de la complexation de cations. Dans un premier temps, les SAMs mixtes ont été analysées par voltampérométrie cyclique avant et après ajout de cations dans le milieu d'étude. Dans un second temps, le modèle généralisé étendu à un diluant non-innocent a permis d'interpréter l'influence de la composition de la SAM mixte sur la transduction électrochimique.

II) Réactivité de SAMs mixtes sonde redox/éther couronne

Afin d'évaluer les propriétés de complexation des SAMs mixtes, il est nécessaire de travailler dans un solvant permettant la solubilisation des cations. Pour cela, la réactivité des SAMs mixtes a été étudiée dans l'acétonitrile.

¹⁴⁷ (a) Lyskawa, J.; Oçafraïn, M.; Trippé, G.; Le Derf, F.; Sallé, M.; Viel, P.; Palacin, S., *Tetrahedron* **2006**, 62 (18), 4419-4425. (b) Amatore, C.; Genovese, D.; Maisonhaute, E.; Raouafi, N.; Schöllhorn, B., *Angewandte Chemie - International Edition* **2008**, 47 (28), 5211-5214. (c) Tran, T. K.; Smaali, K.; Hardouin, M.; Bricaud, Q.; Oçafraïn, M.; Blanchard, P.; Lenfant, S.; Godey, S.; Roncali, J.; Vuillaume, D., *Advanced Materials* **2013**, 25 (3), 427-431.

Il faut dès à présent noter que l'étude électrochimique des SAMs mixtes sonde redox/éther couronne dans l'acétonitrile présente des difficultés expérimentales. En effet, la stabilité électrochimique des SAMs dans ce solvant est nettement plus faible comparée à celle dans le dichlorométhane.¹⁴⁸ De plus, les voltampérogrammes présentent une distribution de potentiel qui engendre des difficultés dans l'analyse des données électrochimiques. Contrairement aux études réalisées dans le chapitre 4 et en raison de la dissymétrie du pic électrochimique, l'étude de la variation de la FWHM en fonction du taux de recouvrement ne permet pas d'obtenir d'information sur la distribution des entités sur la surface.

1) Réactivité de SAMs mixtes ferrocène/éther couronne

Pour étudier l'influence de la complexation des cations par le diluant éther couronne sur les propriétés redox de la sonde électroactive, des SAMs mixtes C10FcSH/C11ECSH ont été élaborées par immersions successives (*cf.* chapitre 4) et étudiées par voltampérométrie cyclique avant et après injections de cations baryum ($C = 0,1 \text{ mM}$) (Figure 40).

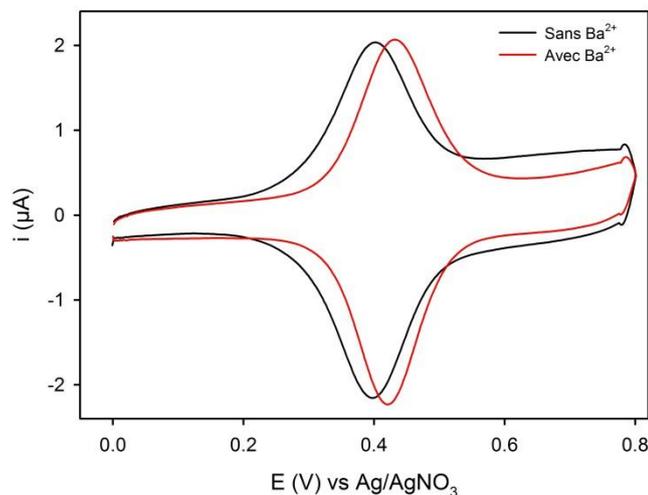


Figure 40 : Voltampérogrammes d'une SAM mixte C10FcSH/C11ECSH ($\Gamma(\text{Fc}) = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) dans $0,1 \text{ M nBu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ ($\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$) avant (noir) et après (rouge) addition de Ba^{2+} ($C = 0,1 \text{ mM}$)

Pour un taux de recouvrement de $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ en unité ferrocène ($\theta_{\text{Fc}} = 0,24$), un décalage positif d'environ $+30 \text{ mV}$ du potentiel redox apparent de la SAM mixte C10FcSH/C11ECSH est observé après l'injection de cations baryum dans la solution

¹⁴⁸ Everett, W. R.; Fritsch-Faules, I., *Anal Chim Acta* **1995**, 307 (2-3), 253-268.

électrolytique. Une deuxième injection de cations baryum en solution ne modifie plus le potentiel redox apparent.

Afin d'analyser la réversibilité du phénomène, l'électrode a été rincée abondamment et étudiée à nouveau dans une solution électrolytique ne contenant pas de cations baryum (Figure 41).

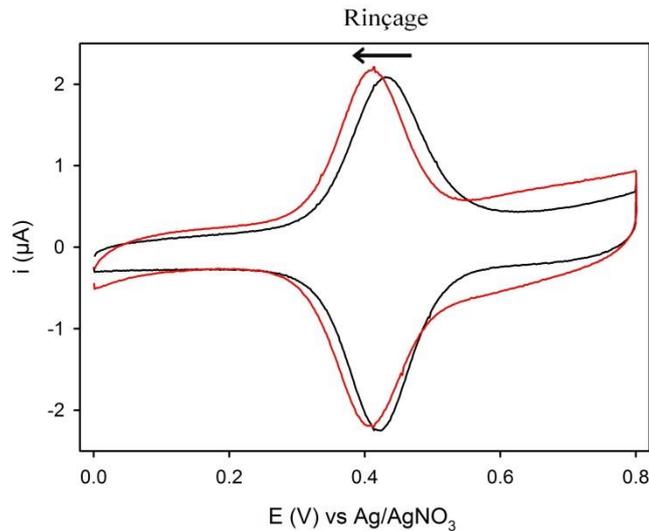


Figure 41 : Voltampérogrammes d'une SAM mixte C10FcSH/C11ECSH ($\Gamma(\text{Fc}) = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) dans 0,1 M $\text{nBu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ ($v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$) avant (noir) et après rinçage avec CH_3CN (rouge)

Après le rinçage de l'électrode modifiée, le potentiel redox apparent est décalé vers des potentiels plus négatifs (-30 mV), revenant à la valeur obtenue avant ajout de cations. Une nouvelle injection de cations dans cette solution sans baryum induit à nouveau un décalage positif (+30 mV). Le phénomène peut être défini comme étant réversible car le rinçage de l'électrode permet le retour à la situation initiale.

Pour confirmer que le déplacement en potentiel de la sonde redox est dû à la complexation de cations par l'entité complexante, l'éther couronne a été substitué par un diluant innocent (dodécane-thiol). Pour cela des SAMs mixtes C10FcSH/C12SH ont été élaborées et étudiées par voltampérométrie cyclique avant et après ajout de cations (Figure 42).

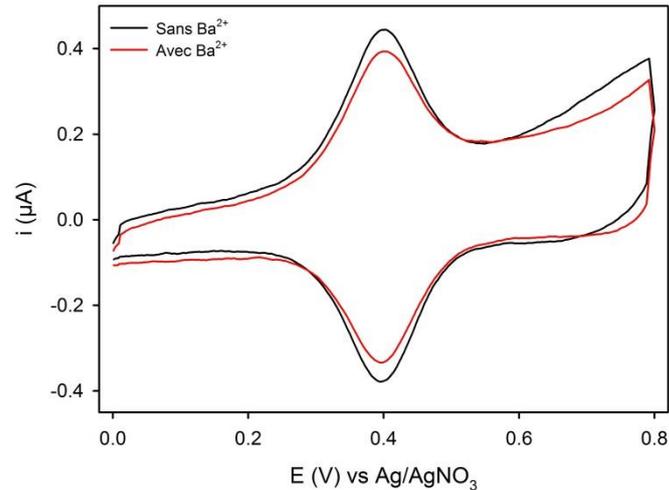


Figure 42 : Voltampérogrammes d'une SAM mixte C10FcSH/dodecanethiol ($\Gamma(\text{Fc})=2,1 \cdot 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$) dans 0,1 M $\text{nBu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ ($\nu=100 \text{ mV.s}^{-1}$) avant (noir) et après (rouge) addition de Ba^{2+} ($C=0,1 \text{ mM}$)

L'addition de cations baryum a été effectuée dans une solution contenant une électrode modifiée par une SAM mixte C10FcSH/C12SH avec un taux de recouvrement de $2,1 \cdot 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$ ($\theta_{\text{Fc}}=0,04$). Bien que le signal du ferrocène apparaisse plus faible après injection de cations, le potentiel apparent reste inchangé.

Une expérience a été réalisée à partir d'une SAM mixte C10FcSH/C11ECSH présentant un taux de recouvrement six fois plus faible en unité ferrocène par rapport à l'expérience précédente. La Figure 43 présente la réponse électrochimique de cette SAM avant et après injection de cations baryum dans la solution électrolytique.

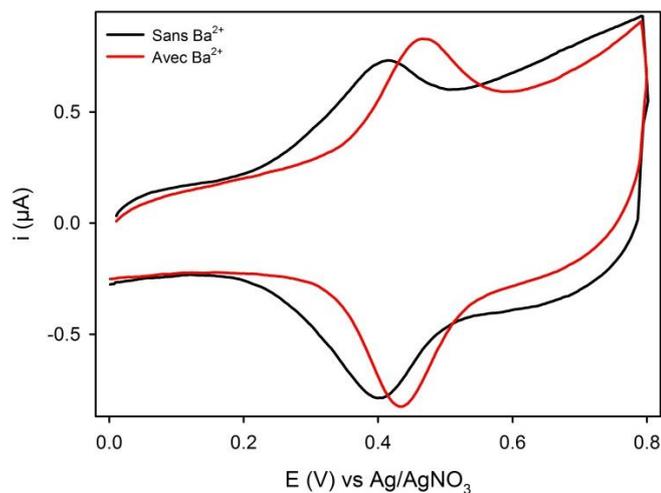


Figure 43 : Voltampérogrammes d'une SAM mixte C10FcSH/C11ECSH ($\Gamma(\text{Fc})=2,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$) dans 0,1 M $\text{nBu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ ($\nu=100 \text{ mV.s}^{-1}$) avant (noir) et après (rouge) addition de Ba^{2+} ($C=0,1 \text{ mM}$)

L'addition de cations baryum en présence d'une SAM mixte C10FcSH/C11ECSH présentant un taux de recouvrement de $2,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$ en unité ferrocène ($\theta_{\text{Fc}} = 0,04$) provoque un déplacement de +50 mV. Le rinçage de l'électrode et l'étude dans une solution sans baryum présente un potentiel d'oxydation identique au potentiel avant injection (-50 mV), résultat similaire à celui observé avec une SAM mixte présentant un taux de recouvrement plus élevé en unité ferrocène. Le décalage en potentiel étant différent d'une SAM à l'autre, une question se pose alors sur l'influence de la composition de la SAM mixte sur la transduction électrochimique.

Au bilan, la complexation de cations par un diluant non-innocent induit un déplacement en potentiel qui peut s'interpréter par l'existence d'une transduction électrochimique, bien que l'unité complexante et l'unité redox ne soient pas associées par liaison covalente. Le phénomène est réversible et semble dépendant du taux de recouvrement.

2) Influence de la composition de la SAM sur la transduction électrochimique

L'influence du rapport Fc/EC sur l'efficacité de la transduction électrochimique a été étudiée à partir de SAMs présentant différents taux de recouvrement en ferrocène. La Figure 44 présente l'évolution du ΔE ($E^\circ(\text{Fc})$ après injection de cations Ba^{2+} - $E^\circ(\text{Fc})$ avant injection) en fonction du pourcentage de ferrocène immobilisés, dans le cas de SAMs mixtes C10FcSH/C11ECSH.

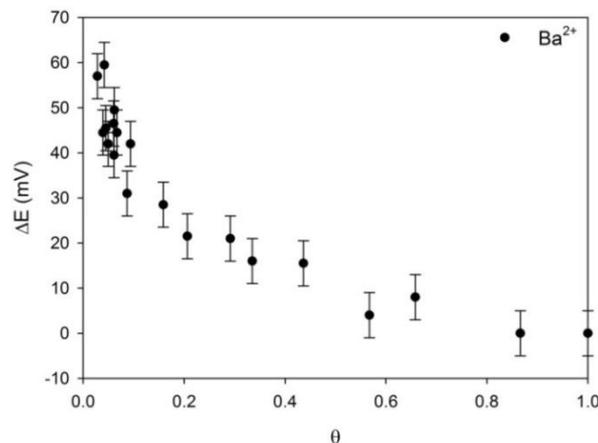


Figure 44 : ΔE ($E^\circ(\text{Fc})$ après injection de cations Ba^{2+} ($C=0,1 \text{ mM}$) - $E^\circ(\text{Fc})$ avant injection) en fonction du taux de recouvrement normalisé en ferrocène enregistré par voltampérométrie cyclique dans le cas de SAMs mixtes C10FcSH/C11ECSH dans $0,1 \text{ M nBu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ ($v= 100 \text{ mV.s}^{-1}$)

Le décalage du potentiel après l'injection de cations baryum est dépendant du taux de recouvrement en ferrocène. Lorsque la quantité de ferrocène sur la surface est élevée et donc la quantité d'éther couronne très faible, il n'y a pas de modification du voltampérogramme après ajout de cations. A l'inverse, lorsque la quantité de dérivé ferrocène est très faible, avec un environnement très riche en éther couronne, la variation de potentiel est nettement plus grande (60 mV).

Ce phénomène est analogue aux résultats obtenus en solution par Dieing¹⁴⁹ qui a montré que le décalage enregistré après l'ajout de cations sodium dans une solution contenant un TTF-bis éther couronne était deux fois plus important que celui observé lorsque la solution était composée d'un TTF mono-éther couronne. En résumé, plus l'environnement de la sonde redox est riche en éther couronne et plus le décalage en potentiel est important. L'évolution non linéaire du ΔE en fonction de la proportion de ferrocène sur la surface sera développée ultérieurement (*cf.* IV-1).

Cette évolution montre que la transduction électrochimique est dépendante de la proportion de ferrocène et d'éther couronne sur la surface. Le phénomène est d'autant plus efficace que le ferrocène est dilué dans une matrice d'éther couronne. En d'autres termes, la transduction électrochimique est modulée par la composition de la SAM mixte.

La suite de ces travaux s'est portée sur la variation de différents paramètres et l'étude de leur influence sur la transduction électrochimique. Les paramètres qui ont été modifiés sont : la nature du cation injecté, la fonction d'accroche (thiol ou disulfure), la longueur de la chaîne espaceur entre la surface et la sonde redox et le mode d'élaboration des SAMs mixtes.

3) Influence du cation

La Figure 45 présente l'évolution du décalage en potentiel obtenue par voltampérométrie cyclique lors de l'addition de différents cations (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et Li^+) dans une solution contenant des SAMs C10FcSH/C11ECSH avec différentes concentrations surfaciques en ferrocène.

¹⁴⁹ Dieing, R.; Morisson, V.; Moore, A. J.; Goldenberg, L. M.; Bryce, M. R.; Raoul, J. M.; Petty, M. C.; Garín, J.; Savirón, M.; Lednev, I. K.; Hester, R. E.; Moore, J. N., *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2* **1996**, 8, 1587-1593.

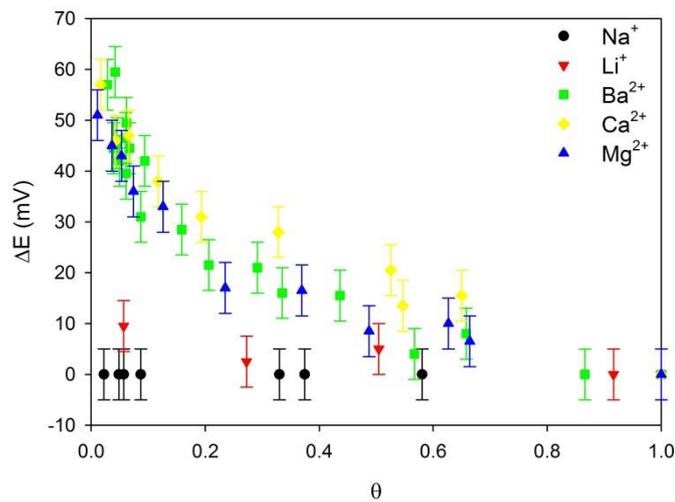


Figure 45 : ΔE ($E^\circ(\text{Fc})$ après injection de cations ($C=0,1 \text{ mM}$) - $E^\circ(\text{Fc})$ avant injection) en fonction du taux de recouvrement normalisé en ferrocène enregistré par voltampérométrie cyclique dans le cas de SAMs mixtes C10FcSH/C11ECSH dans $0,1 \text{ M nBu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ ($v=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

On peut noter que le comportement électrochimique après l'addition de Ca^{2+} et Mg^{2+} est similaire à celui obtenu pour le cation Ba^{2+} . Les déplacements électrochimiques observés sur surface sont donc en accord avec les constantes de complexation du dérivé aza-18-crown-6 obtenues en solution (Tableau 10).¹⁵⁰ En effet, l'injection des cations dichargés (Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) engendrent des déplacements électrochimiques élevés et présentent également des fortes constantes de complexation en solution. A l'inverse, dans le cas des cations monochargés (Li^+ et Na^+), la variation du ΔE est négligeable en présence de Na^+ et Li^+ . Cette faible réactivité est cohérente avec les faibles constantes de complexation obtenues en solution. Il semble donc que la sélectivité vis-à-vis des cations observée en solution soit conservée après immobilisation de l'entité complexante.

Tableau 10 : Constantes de complexation en solution d'un dérivé aza-18-crown-6 pour différents cations¹⁵⁰

	Li^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}
K° (solution)	$7,7 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^7$	$5,2 \cdot 10^7$

¹⁵⁰ Pearson, A. J.; Hwang, J. J.; Ignatov, M. E., *Tetrahedron Letters* **2001**, 42 (21), 3537-3540.

4) Influence de la longueur de l'espaceur de la sonde redox

Les exemples précédents présentaient une transduction électrochimique à partir d'une sonde redox et d'une entité complexante possédant des groupements espaceurs de longueur similaire et de ce fait très proches l'une de l'autre. Une question se pose alors sur l'influence de la distance entre les deux entités sur la transduction électrochimique. Pour tenter de répondre à cette question, des SAMs mixtes Fc/EC ont été réalisées à partir d'un dérivé ferrocène possédant une chaîne alkyle de quinze carbones (C15FcSH), l'augmentation de la longueur du bras espaceur devrait ainsi accroître la distance entre le dérivé ferrocène et l'entité complexante.

La Figure 46 présente les évolutions du déplacement du potentiel lors de l'ajout de cations Mg^{2+} en fonction du pourcentage de ferrocène sur la surface dans le cas de SAMs mixtes C15FcSH/C11ECSH et C10FcSH/C11ECSH.

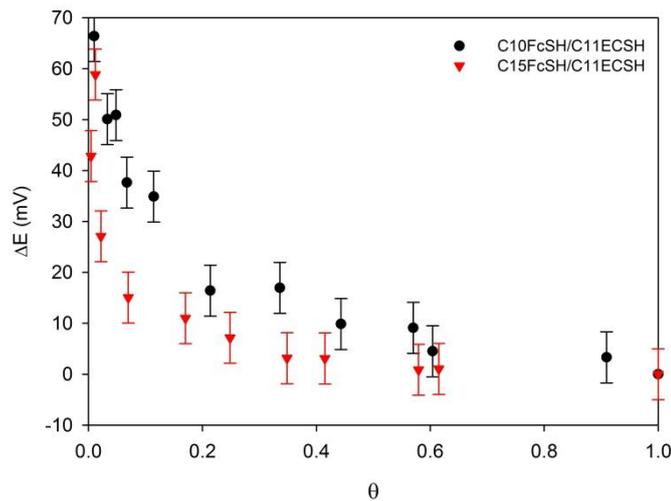


Figure 46 : ΔE ($E^\circ(\text{Fc})$ après injection de cations Mg^{2+} ($C = 0,1 \text{ mM}$) - $E^\circ(\text{Fc})$ avant injection) en fonction du taux de recouvrement normalisé en ferrocène enregistré par voltampérométrie cyclique dans le cas de SAMs mixtes C10FcSH/C11ECSH (points noirs) et C15FcSH/C11ECSH (triangles rouges) dans $0,1 \text{ M nBu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ ($v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$)

Comme dans le cas des SAMs C10FcSH/C11ECSH, la réponse électrochimique des SAMs C15FcSH/C11ECSH est modifiée après l'injection de cations Mg^{2+} .

Que les SAMs soient élaborées à partir des dérivés thiols C15FcSH ou C10FcSH, les variations de potentiel sont quasiment identiques lors de l'ajout de cations. Ce résultat montre que la variation de la longueur du bras espaceur de la sonde redox ne semble pas être un paramètre influant sur l'efficacité de la transduction électrochimique.

5) Influence de la fonction d'accroche

Afin d'étudier l'influence de la fonction d'accroche sur la transduction électrochimique, des SAMs mixtes ont été élaborées à partir du motif disulfure **C15FcSS**. La Figure 47 présente l'évolution du ΔE lors de l'ajout de cations Ba^{2+} dans une solution contenant des SAMs mixtes Fc/EC élaborées soit à partir du dérivé thiol **C15FcSH** soit à partir du dérivé disulfure **C15FcSS**.

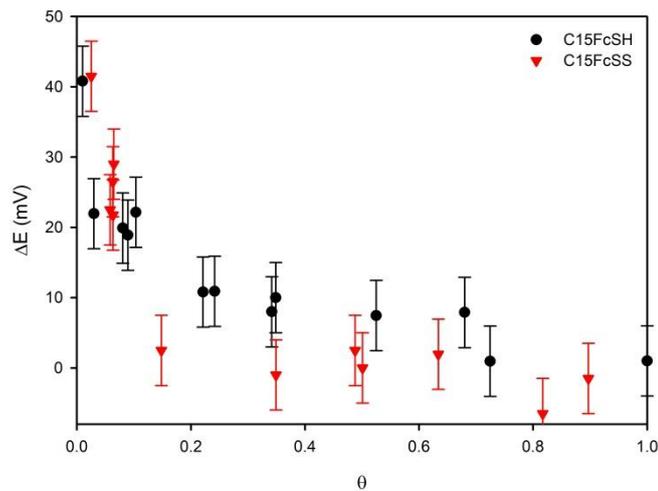


Figure 47 : ΔE ($E^\circ(\text{Fc})$ après injection de cations Ba^{2+} ($C = 0,1 \text{ mM}$) - $E^\circ(\text{Fc})$ avant injection) en fonction du taux de recouvrement normalisé en ferrocène enregistré par voltampérométrie cyclique dans le cas de SAMs mixtes C15FcSH/C11ECSH (noir) et C15FcSS/C11ECSH (rouge) dans $0,1 \text{ M nBu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ ($v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$)

Une variation du potentiel est observée lors de l'ajout de cations dans une solution contenant des électrodes d'or fonctionnalisées par le dérivé disulfure **C15FcSS**. L'évolution du ΔE en fonction du taux de recouvrement est similaire que les SAMs soient élaborées à partir dérivé thiol **C15FcSH** ou du dérivé disulfure **C15FcSS**. Une transduction électrochimique est en effet observée dans les deux cas ; la nature de la fonction d'accroche (thiol ou disulfure) utilisée dans l'élaboration des SAMs mixtes Fc/EC ne semble donc pas à priori avoir d'influence.

6) Effet du protocole d'élaboration

Dans le chapitre 4, nous avons montré que les modes d'élaboration des SAMs mixtes Fc/EC permettaient de moduler la distribution des entités sur la surface. Afin d'étudier l'influence de l'organisation des SAMs sur la complexation, des SAMs mixtes C15FcSS/C11ECSH et C15FcSH/C11ECSH élaborées par coadsorption et immersions successives ont été étudiées par voltampérométrie cyclique avant et après injection de cations baryum dans la solution électrolytique (Figure 48).

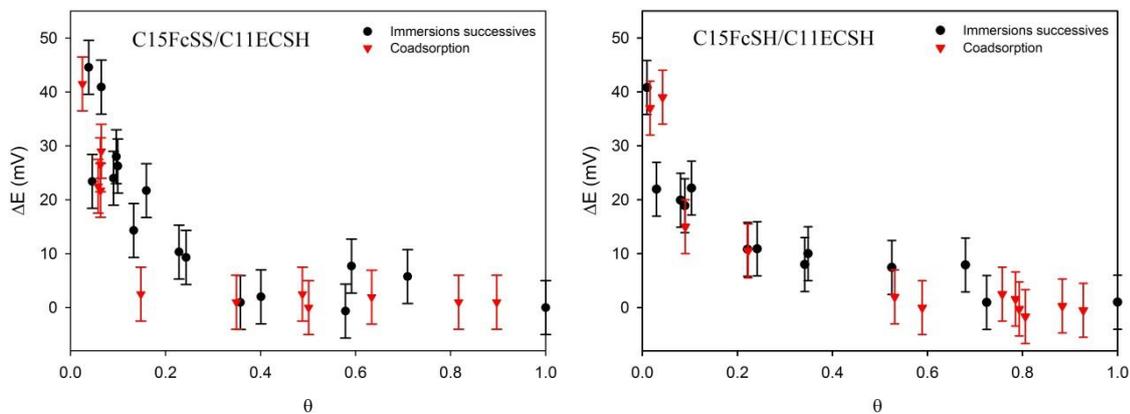


Figure 48 : ΔE ($E^\circ(\text{Fc})$ après injection de cations Ba^{2+} ($C = 0,1 \text{ mM}$) - $E^\circ(\text{Fc})$ avant injection) en fonction du taux de recouvrement normalisé en ferrocène enregistré par voltampérométrie cyclique dans le cas de SAMs mixtes C15FcSS/C11ECSH (gauche) et C15FcSH/C11ECSH (droite) élaborées par coadsorption (points rouges) et immersions successives (points noirs) dans $0,1 \text{ M nBu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ ($v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$)

Les SAMs réalisées par coadsorption et par immersions successives présentent une transduction électrochimique lors de l'ajout de cations en solution. Etant donné que les évolutions de ΔE en fonction de la proportion de ferrocène sur la surface sont semblables pour l'ensemble des SAMs mixtes réalisées, le mode d'élaboration ne semble pas influencer la réactivité.

7) Influence de la sonde redox

L'objectif ici est de déterminer si le phénomène de transduction sans lien covalent est transposable à une autre sonde redox (*i.e.* TEMPO). Pour cela, des SAMs mixtes C15TSS/C11ECSH ont été élaborées et étudiées dans l'acétonitrile avant et après ajout de cations baryum dans la cellule électrochimique (Figure 49).

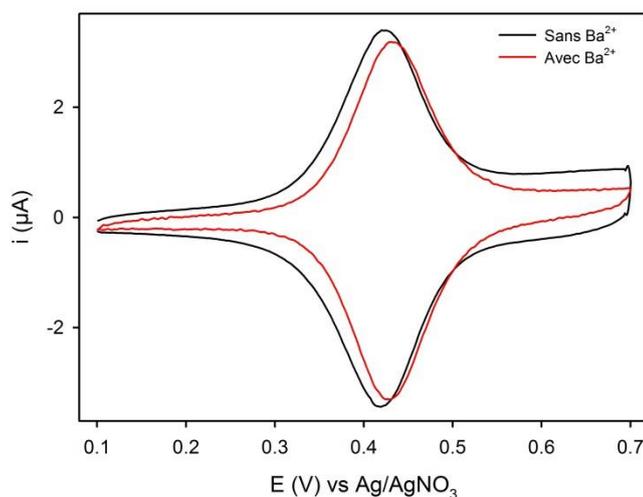


Figure 49 : Voltampérogrammes d'une SAM mixte C15TSS-C11ECSH ($\Gamma(\text{TEMPO}) = 1,51 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) élaborée par coadsorption (70-30 C15TSS/C11ECSH en solution) 0,1 M nBu_4NPF_6 CH_3CN ($v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$) avant (noir) et après (rouge) après injection de cations Ba^{2+} ($C = 0,1 \text{ mM}$).

L'injection de cations baryum dans une solution contenant une SAM mixte C15TSS/C11ECSH ($\theta_{\text{TEMPO}} = 0,31$) provoque un décalage du potentiel E° (+14 mV). Cette variation en potentiel permet d'affirmer que la transduction électrochimique est possible à partir d'une SAM mixte comportant un dérivé aminoxyle. Il est à noter que les SAMs mixtes de TEMPO après ajout de cations sont peu stables. En effet, une forte modification du voltampérogramme est observée au cours du temps avec un élargissement de la FWHM et une forte diminution du courant capacitif. Il devient alors difficile d'étudier le comportement électrochimique de ces SAMs après l'injection de cations. Des études ont été réalisées en boîte à gants afin de limiter le risque de contamination extérieure, mais n'ont pas permis d'améliorer la stabilité. Cette instabilité dans l'acétonitrile de SAMs comportant un dérivé aminoxyle a été également observée par Kashiwagi.¹⁵¹

Les SAMs mixtes TEMPO/éther couronne présentent une plus faible modification des propriétés électroniques après injection de cations par rapport aux SAMs mixtes ferrocène/éther couronne. Cette différence de réactivité entre l'unité TEMPO et l'unité ferrocène est également observée dans le cas de la complexation de cations en solution. Les ΔE maximum observés en solution pour des molécules comportant un ferrocène et un éther

¹⁵¹ Fuchigami, T.; Shintani, T.; Konno, A.; Higashiya, S.; Nonaka, T., *Denki Kagaku* **1997**, 65 (6), 506-507.

couronne (+250 mV)¹⁵² sont nettement plus grands que pour les molécules TEMPO/éther couronne présentées dans le chapitre 2 (+34 mV). Il semblerait donc que le dérivé TEMPO soit moins sensible à une modification de son environnement.

Bien que le phénomène soit moins marqué qu'avec le dérivé ferrocène, une transduction électrochimique sans lien covalent entre la sonde redox et l'entité complexante est possible à partir d'un dérivé aminoxyle. Le phénomène de transduction électrochimique sans lien covalent semble donc être transposable à d'autres sondes redox.

III) Discussion et interprétations

1) Modèle généralisé dans le cas d'un diluant non-innocent

En présence d'interactions latérales entre les espèces électroactives (*i.e.* O et R), les paramètres E_p , FWHM et i_p sont fonction du taux de recouvrement normalisé et de la distribution des sites redox sur la surface (*cf.* chapitre 4).

Dans le chapitre 4, il a été montré que cette approche est particulièrement bien adaptée au cas des SAMs mixtes diluées par des alcanethiols ou des éthers couronnes libres (*i.e.* sans invité).

Ce modèle suppose que l'espèce diluante n'interagit pas avec les espèces redox au cours du transfert électronique. Or, dans le cas d'un diluant non-innocent, tel qu'un éther couronne chargé, la charge portée par celui-ci induit inévitablement une attraction ou une répulsion coulombienne avec ses voisins chargés et donc une interaction latérale.

Pour prendre en compte cette interaction, Alévêque *et al.*¹⁵³ ont récemment étendu le modèle généralisé des interactions latérales aux interactions engendrées par les espèces non-électroactives (*i.e.* le diluant) sur les espèces électroactives. Cette généralisation introduit deux interactions latérales supplémentaires :

a_{OD} : l'interaction entre l'espèce redox O et le diluant D,

a_{RD} : l'interaction entre l'espèce redox R et le diluant D,

ainsi qu'un paramètre d'interaction réduit D ($D = a_{OD} - a_{RD}$ et $|D| < 2$).

¹⁵² Medina, J. C.; Goodnow, T. T.; Rojas, M. T.; Atwood, J. L.; Lynn, B. C.; Kaifer, A. E.; Gokel, G. W., *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (26), 10583-10595.

¹⁵³ Alévêque, O.; Levillain, E., *Electrochemistry Communications* **2013**, *34* (0), 165-169.

Pour un transfert infiniment rapide, les paramètres E_p , FWHM et i_p sont alors redéfinis selon :

$$E_p(\phi(\theta)) = E^{0'} + \frac{RT}{nF} S\phi(\theta) - 2\frac{RT}{nF}(1-\phi(\theta))D \quad (1)$$

$$i_p(\phi(\theta), \theta) = \frac{n^2 F^2 v A \Gamma_{\max}}{RT} \frac{\theta}{2(2-G\phi(\theta))} \quad (2)$$

$$FWHM(\phi(\theta)) \stackrel{|G\phi(\theta)| < 1}{\approx} \frac{RT}{nF} \left(2\ln(2\sqrt{2}+3) - \frac{3\sqrt{2}}{2} G\phi(\theta) \right) \quad (3)$$

On peut noter que seul le potentiel E_p est fonction du paramètre d'interaction D et que les expressions de FWHM et de i_p sont identiques au modèle précédent.

En supposant que les paramètres G et S ne varient pas si l'unité complexante est libre ou chargée, le déplacement en potentiel (ΔE) caractéristique d'une transduction électrochimique peut s'exprimer par la différence des potentiels E_p^{Libre} et $E_p^{\text{Chargé}}$ (*i.e.* équation 1) comme suit :

$$\Delta E_p(\phi(\theta)) = E_p^{\text{Chargé}}(\phi(\theta)) - E_p^{\text{Libre}}(\phi(\theta)) \text{ avec } \begin{cases} E_p^{\text{Libre}}(\phi(\theta)) = E^{0'} + \frac{RT}{nF} S\phi(\theta) - 2\frac{RT}{nF}(1-\phi(\theta))D^{\text{Libre}} \\ E_p^{\text{Chargé}}(\phi(\theta)) = E^{0'} + \frac{RT}{nF} S\phi(\theta) - 2\frac{RT}{nF}(1-\phi(\theta))D^{\text{Chargé}} \end{cases} \quad (4)$$

Si on admet que $D^{\text{Libre}} = 0$ (*cf.* Chapitre 4) et qu'un éther couronne chargé induit une interaction latérale non nulle (*i.e.* $D^{\text{Chargé}} \neq 0$), l'expression de ΔE devient :

$$\Delta E_p(\theta) = -2\frac{RT}{nF} D^{\text{Chargé}} [1-\phi(\theta)] \quad (5)$$

Cette équation induit que :

- ΔE est nul à $\theta = 1$ (*i.e.* pas de transduction électrochimique si aucun diluant n'est présent à la surface de l'électrode),
- $|\Delta E|$ croît de manière monotone lorsque θ décroît (*i.e.* la transduction électrochimique est fonction du rapport unité redox/unité complexante),
- ΔE est fonction de la distribution des sites redox sur la surface (Φ) (*i.e.* la transduction électrochimique varie linéairement avec θ si les sites redox sont distribués aléatoirement sur la surface),

- ΔE n'est fonction que du paramètre d'interaction D (*i.e.* la transduction électrochimique dépend principalement des interactions entre le diluant chargé et les sites redox),
- $|\Delta E_p^{\max}|$ est de l'ordre de 100 mV (à 293 K) lorsque $|D| \rightarrow 2$.

2) Adéquation entre résultats expérimentaux et modèle

Les résultats expérimentaux ont été confrontés au modèle développé ci-dessus. L'évolution du ΔE de SAMs mixtes C10FcSH/C11ECSH est représentée Figure 50 et comparée aux évolutions du ΔE prévues par le modèle.

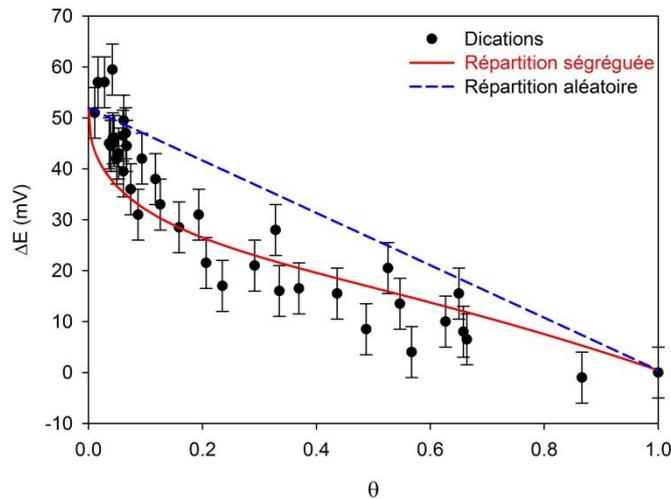


Figure 50 : Variation du ΔE lors de l'ajout de cations dichargés (Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) en fonction du taux de recouvrement normalisé en ferrocène enregistré par voltampérométrie cyclique dans le cas de SAMs mixtes C10FcSH/C11ECSH dans 0,1 M $\text{nBu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ ($v=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Les traits correspondent aux courbes théoriques du modèle pour une répartition aléatoire (tiret bleu) et ségréguée (trait rouge) ($D= -1,03 \pm 0,06$)

L'évolution du ΔE en fonction du taux de recouvrement en ferrocène dans le cas d'une complexation de cations Ba^{2+} , Mg^{2+} et Ca^{2+} s'ajuste au modèle basé sur une répartition ségréguée.

Bien que le modèle ne prenne pas en compte une distribution de potentiel, il permet de donner une interprétation de l'évolution du ΔE en fonction de la proportion de sonde redox sur la surface. De plus, il confirme que dans le cas d'un diluant non-innocent (éther couronne complexé), il est nécessaire de prendre en compte des interactions entre le diluant chargé et la sonde redox.

A partir du modèle généralisé des interactions latérales, les études présentées dans le chapitre 4 ont montré que l'organisation surfacique d'une SAM TEMPO/alcanethiol était indépendante du milieu d'analyse.

Partant de ce constat, on peut admettre que la distribution des sites redox est également conservée pour les SAMs mixtes Fc/EC. Au regard des voltampérogrammes dans l'acétonitrile, on peut alors supposer, comme le suggère Yu *et al.*,¹⁵⁴ que la distribution de potentiel trouve son origine dans la polarité du solvant. Le changement de solvant modifie la solvataion des groupements fonctionnels (éther couronne) et permettrait d'expliquer des environnements différents des unités ferrocène.

IV) Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre a montré, à partir d'études électrochimiques, que le lien covalent entre une sonde redox et une unité complexante n'était pas indispensable pour observer une transduction électrochimique sur surface. De plus, le phénomène de transduction électrochimique est réversible et dépendant de la composition de la SAM mixte : la transduction est d'autant plus efficace que la sonde redox est diluée dans un environnement riche en entités complexantes. Il a été également démontré que la transduction électrochimique était dépendante de la nature de l'invité et que la sélectivité du dérivé éther couronne observée en solution était conservée lors de son immobilisation sur surface. Enfin, le modèle généralisé des interactions latérales, étendu dans le cas d'un diluant non-innocent présentant des interactions avec les espèces électroactives, permet d'interpréter la dépendance du ΔE avec le ratio sonde redox/unité complexante.

¹⁵⁴ Tian, H.; Dai, Y.; Shao, H.; Yu, H.-Z., *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117 (2), 1006-1012.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse a permis d'apporter de nouveaux éléments de compréhension dans le cadre de l'étude de SAMs mixtes composées de deux entités actives. L'idée de base reposait sur l'utilisation d'une première entité électroactive comme sonde pour diagnostiquer par voie électrochimique la complexation d'un invité par la seconde. L'enjeu a été de déterminer si le lien covalent entre la sonde redox et l'entité complexante, présent dans la totalité des exemples de la littérature, est nécessaire pour assurer la transduction électrochimique d'une complexation.

En amont des études sur surface, des expériences effectuées en solution ont mis en évidence une transduction électrochimique à partir de molécules sans lien π -conjugué entre un dérivé aminoxyle et un éther couronne. Ce travail a permis de souligner la diminution de l'efficacité de transduction lorsque la distance sonde redox/éther couronne augmente. Ce résultat a posé les bases utiles à l'observation d'une transduction électrochimique sans lien covalent en milieu confiné.

Les premières études de matériaux ont concerné des SAMs non mixtes élaborées à partir de précurseurs disulfures ou thiols comprenant soit une sonde redox (TEMPO ou ferrocène), soit une entité complexante (dérivé éther couronne). La mise en place d'un protocole rigoureux a permis d'obtenir des surfaces reproductibles donnant des réponses électrochimiques stables dans le dichlorométhane. Le suivi *in situ* de la formation des SAMs par microbalance à cristal de quartz et les études par voltampérométrie cyclique ont permis d'estimer les paramètres cinétiques et thermodynamiques des matériaux élaborés. Des différences électrochimiques et gravimétriques significatives ont été obtenues entre les SAMs réalisées à partir d'un dérivé thiol ou disulfure. Les dérivés disulfures semblent conduire à des systèmes organisés avec un taux de recouvrement en adéquation avec les données de la littérature alors que dans le cas des dérivés thiols, une distribution de potentiel est observée. Cette étape indispensable de compréhension des propriétés de SAMs non mixtes a permis d'entrevoir par la suite l'étude d'édifices plus difficiles à caractériser : les SAMs mixtes, composées des deux entités actives (redox ou complexantes).

Développé lors d'une thèse précédente dans l'équipe, le modèle généralisé des interactions latérales a été confronté aux résultats obtenus avec les différents binaires testés. Cette méthode a permis de définir la distribution des deux espèces sur la surface. Il a ainsi été

montré que ce modèle pouvait être étendu à une autre sonde redox (le ferrocène) et à un autre diluant (un éther couronne).

Des SAMs mixtes sondes redox/éther couronne ont ensuite été étudiées dans l'acétonitrile, (solvant autorisant la solubilisation des ions) dans le cadre d'une complexation de cations. L'ajout de cations dans une solution contenant une SAM mixte modifie les propriétés électroniques de la sonde redox. Ce résultat valide la notion de transduction électrochimique en l'absence de lien covalent entre la sonde redox et l'entité complexante. Des études ont montré que l'efficacité de la transduction électrochimique est modulée en fonction de la composition de la SAM mixte. Plus l'environnement de la sonde redox est riche en entités complexantes et plus la variation de potentiel après ajout de cations est importante. Le modèle généralisé des interactions latérales a été étendu dans le cas d'un diluant non-innocent en tenant compte des interactions entre les unités électroactives et le diluant chargé (éther couronne complexé). Ce modèle a permis d'interpréter les variations de potentiels en fonction de la composition de la SAM lors de la complexation.

Au bilan, ces travaux de thèse ont montré qu'il était possible d'observer une communication sur surface entre deux espèces non liées dans le cadre d'une complexation de cations. Cette approche non-covalente présente l'avantage, par rapport à l'approche covalente classique, d'avoir une plus grande modularité dans le choix des molécules et permet de minimiser les étapes de synthèses en élaborant des molécules plus simples.

Cette approche permet d'ouvrir de multiples perspectives dans d'autres types de réactivité nécessitant une communication entre deux espèces adsorbées.

PARTIE EXPERIMENTALE

Partie A : Synthèse et caractérisation des molécules organiques

I) Techniques de caractérisation

1) Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil Bruker Avance III 300 (^1H : 300 MHz et ^{13}C : 74,5 MHz). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport aux TMS (tétraméthylsilane). Les abréviations utilisées pour caractériser la forme des pics sont : **s** pour singulet ; **d** pour doublet ; **t** pour triplet ; **q** pour quadruplet ; **qu** pour quintuplet ; **m** pour multiplet et **br s** pour singulet large.

2) Points de fusion

Les points de fusion des solides ont été mesurés sur un banc Köfler (WME-type Köfler Wagner and Munz). Les températures sont données en degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$) et l'erreur sur la mesure est de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

3) Spectrométrie de masse

Les mesures de masse par ionisation electrospray (ESI) ont été enregistrées en mode positif sur un appareil de type Trappe ionique Esquire 3000 Plus Bruker. Les spectres MALDI-TOF ont été réalisés sur un appareil MALDI-TOF Biflex III Bruker. Les mesures de masse haute résolution par ionisation FAB ont été effectuées sur un appareil JMS-700 (JEOL Ltd, Akishima, Tokyo, Japan).

4) Chromatographie

Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince (CCM) à l'aide de feuilles d'aluminium recouvertes de gel de silice (Merck silica gel 60 F245) et les composées

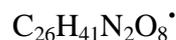
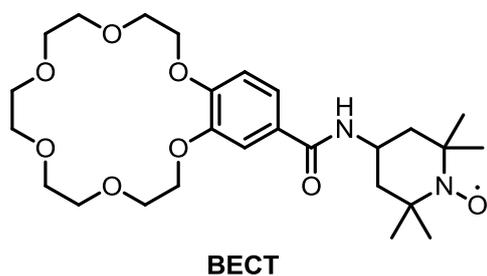
ont été visualisés soit sous lampe UV (254/366 nm) soit par pulvérisation d'acide sulfurique (10%) suivie d'un chauffage. Les produits de réaction ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice de granulométrie 40-63 μm .

II) Synthèse des molécules

1) Synthèse des cibles TEMPO/éther couronne

(a) Synthèse du benzo-éther couronne/TEMPO (**BECT**) (N-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yloxy)-2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-décahydrobenzo[b][1,4,7,10,13,16]héxaoxacyclooctadécine-18-carboxamide)¹⁵⁵

A une solution de 300 mg (0,842 mmol, 1 éq.) de 4-carboxybenzo-18-crown-6 dans 5 mL de CH_2Cl_2 sont ajoutés 173 mg (1,01 mmol, 1,2 éq.) de 4-aminoTEMPO dans 2 mL de CH_2Cl_2 . A un mélange préalablement dégazé sous azote et refroidi à l'aide d'un bain de glace-eau (0-5°C) sont ajoutés 171 mg (1,263 mmol, 1,5 éq.) de hydroxybenzotriazole (HOBt) et 261 mg (1,263 mmol, 1,5 éq.) de *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC). L'agitation est maintenue pendant 1h à 0-5°C puis à température ambiante pendant 3 jours. La solution est ensuite diluée avec 30 mL de CH_2Cl_2 puis filtrée sur coton. Le filtrat est lavé 3 fois avec 30 mL d'eau. Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur MgSO_4 , puis le CH_2Cl_2 est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 9/1). Une poudre orangée correspondant à la molécule **BECT** (352 mg, 82%) est obtenue.



$$M = 509,61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Poudre orangée, point de fusion 116°C

Rendement : 82%

¹⁵⁵ Blanchard, P.-Y.; Niebel, C.; Boisard, S.; Alevéque, O.; Sanguinet, L.; Dias, M.; Breton, T.; Gautier, C.; Levillain, E., *New J Chem* **2012**, 36 (3), 546-549.

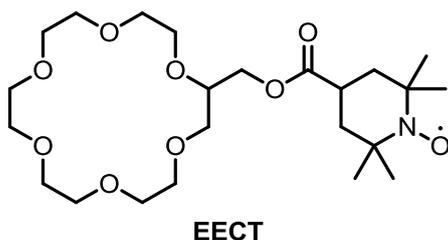
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ ppm : 7,60-7,30 (m, 2H, H_{ar}), 6,90 (s, 1H, H_{ar}), 4,22 (br s, 4H, $\text{CH}_2\text{-O-C}_{\text{ar}}$), 3,96 (br s, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3,80-3,60 (m, 13H, $\text{CH}_2\text{-O}$ et CH-NH), 1,64 (br s, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH-NH}$), 1,27 (br s, 12H, CH_3).

RMN ^{13}C (74,5 MHz, CDCl_3) : δ ppm : 162,6, 147,7, 144,5, 125,7, 118,2, 109,6, 108,7, 66,6, 65,3, 65,0, 25,5.

ESI-SM : calculée pour $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_8$: 509,0 ; trouvée : 532,44 $[\text{M}+\text{Na}]^+$

(b) Synthèse de l'ester éther couronne/TEMPO (**EECT**)(1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadécane-2-yl)méthyl (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yloxy)carboxylate¹⁵⁵

A une solution de 50 mg (0,250 mmol, 1 éq.) de 4-carboxy-TEMPO et de 3 mg (0,025 mmol, 0,1 éq.) de 4-diméthylaminopyridine dans 5 mL de CH_2Cl_2 sont ajoutés 160 mg (0,544 mmol, 2,2 éq.) de 2-hydroxyméthyl-18-crown-6 dans 5 mL de CH_2Cl_2 . A un mélange préalablement refroidi à l'aide d'un bain de glace-eau (0-5°C), 81 mg (0,393 mmol, 1,6 éq.) de DCC sont ajoutés au mélange. L'agitation est maintenue pendant 5 min à 0-5°C puis à température ambiante pendant 3 jours. Le précipité est ensuite filtré. Le filtrat est lavé 3 fois avec 30 mL d'eau. Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur MgSO_4 , puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 92/8). Une huile orange correspondant à **EECT** (60 mg, 50%) est obtenue.



$\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{NO}_9$
 $M = 476,58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 Huile orange
 Rendement : 50%

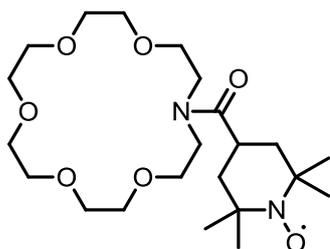
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ ppm : 4,48-4,35 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{O-C=O}$), 3,82 (m, 23H, CH_2O), 1,20-1,10 (m, 17H, TEMPO).

RMN ^{13}C (74,5 MHz, CDCl_3) : δ ppm : 180, 73,94, 67,82, 67,77, 67,72, 67,63, 67,56, 66,61, 61,21, 26,54.

ESI-SM : calculée pour $\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{NO}_9$: 476,58 ; trouvée : 499,48 $[\text{M}+\text{Na}]^+$

(c) Synthèse de l'aza-éther couronne TEMPO (**AECT**)(1,4,7,10,13-pentaoxa-16-azacyclooctadécane-16-yl)(2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yloxy)méthanone)¹⁵⁵

A une solution de 125 mg (0,624 mmol, 1 éq.) de 4-carboxy-TEMPO et de 190 mg (0,722 mmol, 1,15 éq.) d'1-aza-18-crown-6 dans 10 mL de CH₂Cl₂, préalablement dégazée sous azote et refroidie à l'aide d'un bain de glace-eau (0-5°C) sont ajoutés 126 mg (0,936 mmol, 1,5 éq.) de HOBt et 193 mg (0,936 mmol, 1,5 éq.) de DCC. L'agitation est maintenue à 0-5°C pendant 1h puis à température ambiante pendant 7 jours. La solution est ensuite diluée avec 30 mL de CH₂Cl₂ puis filtrée sur coton. Le filtrat est lavé 3 fois avec 30 mL d'eau distillée. Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur MgSO₄, puis le CH₂Cl₂ est évaporé sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂/MeOH 94/6). Une huile rouge correspondant au produit **AECT** (128 mg, 46%) est obtenue.

**AECT**

M= 445,57 g.mol⁻¹

Huile rouge

Rendement : 46%

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ ppm : 4,00-3,50 (m, 25H, CH₂-N ,CH₂-O et CH-C=O), 1,55 (br s, 4H), 1,27 (br s, 12H, CH₃).

RMN ¹³C (74,5 MHz, CDCl₃) : δ ppm : 70,4, 69,9, 69,7, 69,6, 69,5, 69,4, 69,2, 68,9, 68,5, 47,9, 47,1, 28,4.

ESI-SM : calculée pour C₂₂H₄₁N₂O₇[•] : 445,57 ; trouvée : 468,42 [M+Na]⁺

2) Synthèse des C15TSS et C15TSH

Les molécules de **C15TSS** et **C15TSH** sont obtenues en trois étapes selon le schéma réactionnel présenté Figure 51 :

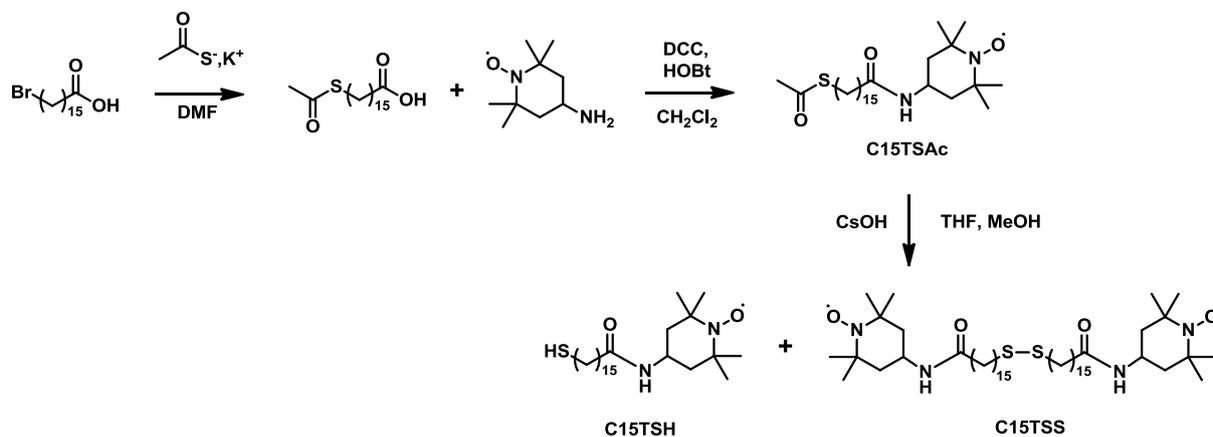
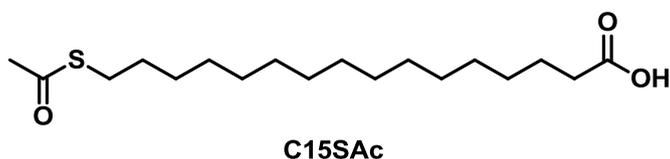


Figure 51 : Schéma réactionnel de la synthèse des molécules de C15TSS et C15TSH

(a) Synthèse de l'acide 12-(acetylthio)hexadécanoïque (C15SAc)¹⁵⁶

A une solution d'acide 16-bromohexadécanoïque (1g, 2,98 mmol) dans 10 mL de DMF refroidie à l'aide d'un bain de glace-eau (0-5°C) sont additionnés 510 mg de thioacétate de potassium (4,47 mmol, 1,5 éq). Le mélange réactionnel est agité sous atmosphère d'azote pendant 10 min à 0-5°C puis à température ambiante pendant 60 min. Le mélange est ensuite dilué dans 50 mL de CH_2Cl_2 puis lavé 3 fois avec 30 mL d'eau distillée. La phase organique est séchée sur MgSO_4 , le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite. Une poudre marron correspondant au composé **C15SAc** (910 mg, 92%) est obtenue.



$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{S}$

$M = 330,53 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Poudre marron

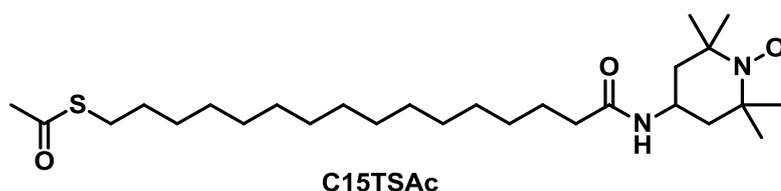
Rendement : 92%

¹⁵⁶ Aleveque, O.; Seladji, F.; Gautier, C.; Dias, M.; Breton, T.; Levillain, E., *Chemphyschem* **2009**, *10* (14), 2401-2404.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ ppm : 2,86 (t, 2H, CH₂S), 2,34 (t, 2H, CH₂C=O), 2,32 (s, CH₃C=O), 1,67-1,60 (qu, 2H, CH₂CH₂S), 1,60-1,50 (qu, 2H, CH₂CH₂C=O), 1,39-1,21 (m, 22H, CH₂-CH₂-CH₂),

(b) Synthèse de **C15TSAc**¹⁵⁶

A une solution d'acide 16-(thioacétyl)hexadécanoïque **C15SAc** (230 mg, 0,70 mmol) dans 20 mL de CH₂Cl₂ à 0°C sont additionnés 180 mg de 4-amino-TEMPO (1,05 mmol, 1,5 équ.) dans 5 mL de CH₂Cl₂, 140 mg de HOBT (1,05 mmol, 1,5 équ.) et 220mg de DCC (1,05 mmol, 1,5 équ.). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation et sous atmosphère d'azote pendant 24h à température ambiante. Le précipité de dicyclohexylurée est éliminé par filtration. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit résultant est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂/MeOH 96/4). Une huile orange correspondant au composé **C15TSAc** (280 mg, 83%) est obtenue.



C₂₇H₅₁N₂O₃S[•]

M= 483,77 g.mol⁻¹

Huile orange

Rendement : 83%

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ ppm : 1,20-1,50 (m, 32H), 1,55-1,85 (m, 8H), 1,97 (m, 2H), 2,22 (bs, 2H, CH₂CO), 2,38 (s, CH₃CO), 2,92 (t, CH₂S, J= 7 Hz), 3,25 (bs, 1H).

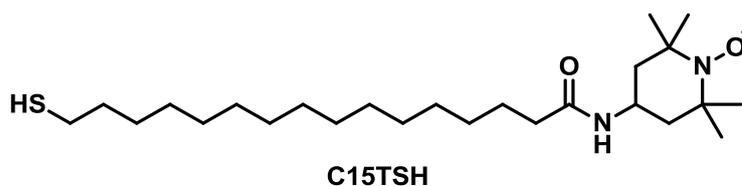
RMN ¹³C (74,5 MHz, CDCl₃): δ ppm : 21,6, 22,0, 22,3, 22,5, 22,7, 25,7, 25,9, 26,1, 26,2, 26,3, 26,35, 26,4, 26,46, 26,5, 27,8, 31,1, 31,8, 37,0, 52,6, 169,5, 193,0.

FAB-MS : calculée pour C₂₇H₅₁N₂O₃S[•] : 483.3620 ; trouvée : 483.3636 [M]⁺.

(c) Synthèse des **C15TSS** et **C15TSH**¹⁵⁶

A une solution de **C15TSAc** (203 mg, 0,42 mmol) préalablement placée sous azote dans 18mL de THF anhydre pendant 60 min, est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une seringue et sous azote, une solution d'hydroxyde de césium (153 mg, 0,84 mmol, 2 équ.) dans 3mL de MeOH anhydre (préalablement placée sous azote pendant 45min). Le mélange réactionnel est

agité pendant 30 min dans un bain de glace (0-5°C) puis sont ajoutés quelques μL d'HCl à 1M afin d'obtenir un pH de 7. Le mélange est ensuite dilué dans CH_2Cl_2 (50 mL) puis lavé à l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO_4 . Le solvant est évaporé sous pression réduite. Les deux produits sont séparés et purifiés par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH_2Cl_2 puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 9/1). Une huile orange est obtenue pour le dérivé **C15TSS** (45mg, 24%) et une poudre orange pour le dérivé **C15TSH** (94 mg, 51%).



$$M = 441,73 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

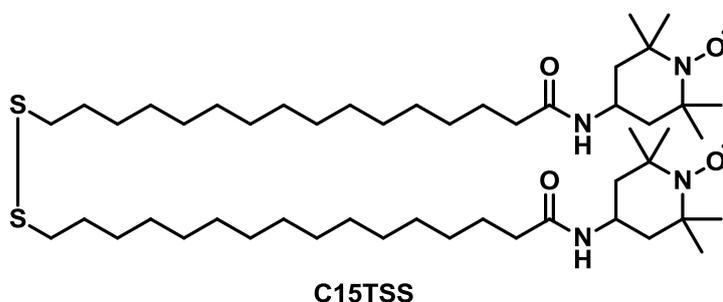
Poudre orange

Rendement : 51%

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ ppm: 1.10-1.50 (m, 33H), 1.60-1.80 (m, 8H), 2.01 (bs, 2H), 2.24 (bs, 2H, CH_2CO), 2.74 (q, 2H, CH_2S), 3.41 (s, 1H).

RMN ^{13}C (74,5 MHz, CDCl_3): δ ppm: 23,2, 23,7, 23,9, 26,6, 27,2, 27,3, 27,35, 27,5, 27,57, 27,6,27,7, 27,8, 28,0, 29,0, 29,1, 32,2, 37,3, 38,2, 47,2, 52,3, 170,7.

FAB-MS : calculée pour $\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^{\bullet+}$: 441,3515 ; trouvée : 441,3500.



$$M = 881,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Huile orange

Rendement : 24 %

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ ppm : 1.10-1.50 (m, 33H), 1.60-1.80 (m, 8H), 2.01 (bs, 2H), 2.24 (bs, 2H, CH_2CO), 2.74 (t, 2H, CH_2S), 3.41 (s, 1H).

RMN ^{13}C (74,5 MHz, CDCl_3): δ ppm : 23,2, 23,7, 23,9, 26,6, 27,2, 27,3, 27,35, 27,5, 27,57, 27,6, 27,7, 27,8, 28,0, 29,0, 29,1, 32,2, 37,3, 38,2, 47,2, 52,3, 170,7.

3) Synthèse des C15FcSS et C15FcSH

Le schéma réactionnel permettant d'obtenir les molécules de **C15FcSS** et **C15FcSH** est présenté ci-dessous.

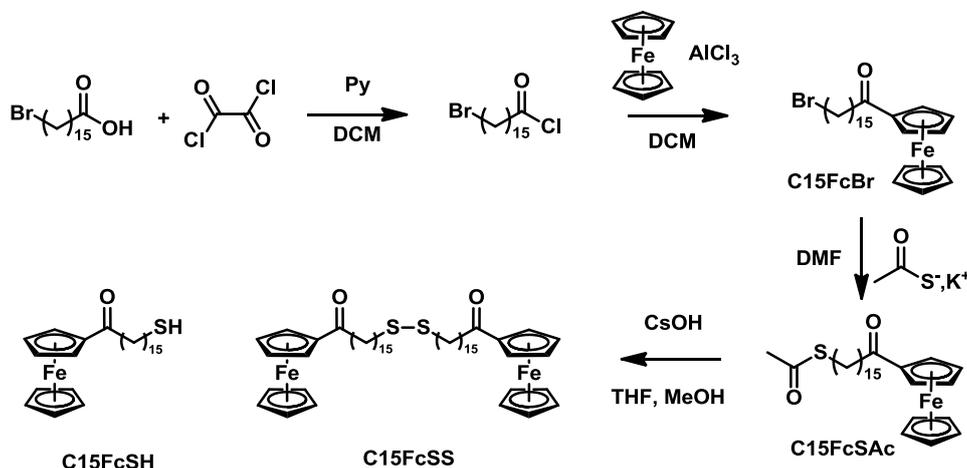
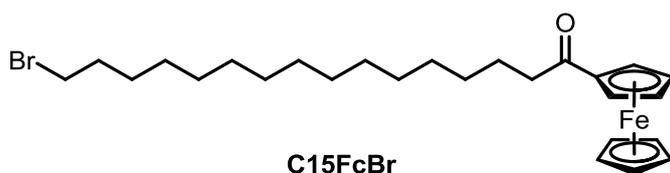


Schéma 16 : Schéma réactionnel de la synthèse des molécules C15FcSS et C15FcSH

(a) Synthèse de **C15FcBr**

A une solution d'acide 16-bromo-hexadecanoïque (1g, 2,98 mmol, 1 eq.) et 240 μ L de pyridine (1eq.) dans 50 mL de CH_2Cl_2 sont ajoutés, préalablement dégazée sous argon et refroidie à l'aide d'un bain de glace-eau ($0-5^\circ\text{C}$), 5,1 mL de chlorure d'oxalyle (59,6 mmol, 20eq.). Le mélange est placé sous agitation à $0-5^\circ\text{C}$ pendant 5 min puis 2h à température ambiante. Après 24 à reflux, le mélange obtenu contenant le chlorure d'acide est filtré sur coton puis concentré sous pression réduite. A une solution contenant 1,10 g de ferrocène (5,96 mmol, 2 eq.) et 794 mg d' AlCl_3 (5,96 mmol, 2 eq.) dans 10 mL de CH_2Cl_2 est ajouté goutte à goutte le chlorure d'acide dissous dans quelques mL de CH_2Cl_2 . Le mélange réactionnel est placé sous agitation à $0-5^\circ\text{C}$ pendant 1h puis 48h à température ambiante. La solution est lavée 3 fois avec 30 mL d'eau distillée saturée en NaHCO_3 . La phase organique est séchée sur MgSO_4 , puis le CH_2Cl_2 est évaporé sous pression réduite. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane}$ 7/3). Un solide marron orangé correspondant au **C15FcBr** est obtenu (470mg, 31%)

C₂₆H₃₉BrFeOM= 503,34 g.mol⁻¹

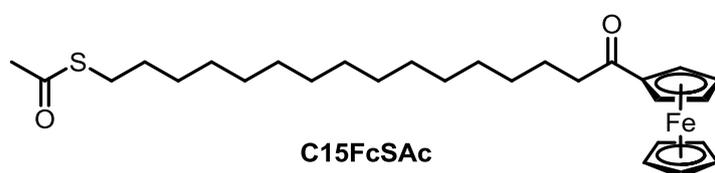
Solide marron orangé

Rendement : 31%

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ ppm : 4,83 (s, 2H, H_{ar}), 4,53(s, 2H, H_{ar}), 4,23(s, 5H, H_{ar}), 3,41(t, 2H, CH₂-Br), 2,70 (t, 2H, CH₂-C=O), 1,85 (qu, 2H, CH₂-CH₂-Br), 1,73 (qu, 2H, CH₂-CH₂-C=O), 1,48-1,23 (m, 22H, CH₂-CH₂-CH₂).

(b) Synthèse des **C15FcSAc**

A une solution de 470 mg (0.933mmol, 1eq.) de **C15FcBr** dissous dans 15 mL de DMF sont ajoutés 159 mg (1,40 mmol, 1,5 eq.) de thioacétate de potassium. Le mélange est placé sous agitation à température ambiante pendant 4h. Le mélange est ensuite dilué dans 50 mL d'éther diéthylique puis lavé 3 fois avec 50 mL d'eau distillée. La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Un solide marron orangé correspondant au produit **C15FcSAc** est obtenu (460 mg, 99%)

C₂₈H₄₂FeO₂SM= 498.54 g.mol⁻¹

Solide marron orangé

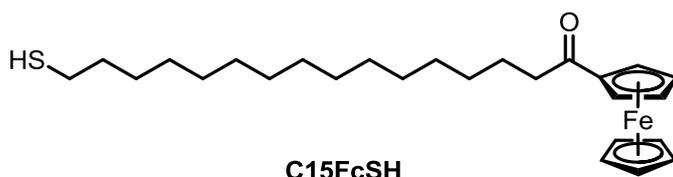
Rendement : 99 %

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ ppm : 4,79 (s, 2H, H_{ar}), 4,49(s, 2H, H_{ar}), 4,20 (s, 5H, H_{ar}), 2,86 (t, 2H, CH₂-S), 2,70 (t, 2H, CH₂-C=O), 2,32 (s, 3H, CH₃-C=O), 1,71 (qu, 2H, CH₂-CH₂-C=O), 1,56 (qu, 2H, CH₂-CH₂-S), 1,48-1,23 (m, 22H, CH₂-CH₂-CH₂).

(c) Synthèse des **C15FcSH** et **C15FcSS**

A une solution du **C15FcSAc** (433 mg, 0,87 mmol) dans 18mL de THF anhydre préalablement placée sous azote pendant 45min, est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une seringue et sous azote, une solution d'hydroxyde de césium (292 mg, 1,74 mmol, 2 équ.) dans 3 mL de MeOH anhydre (préalablement placée sous azote pendant 45 min). Le mélange

réactionnel est agité pendant 25min dans un bain de glace (0-5°C) puis sont ajoutés quelques μL de HCl 1M afin d'obtenir un pH de 6-7. Le mélange est ensuite dilué dans CH_2Cl_2 (50 mL) puis lavé à l'eau distillée. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et le solvant est évaporé sous pression réduite. Une purification par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH_2Cl_2 puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 9/1) conduit au thiol **C15FcSH** (175 mg, 44%) et au disulfure **C15FcSS** (71mg, 18%) sous forme de solides oranges.

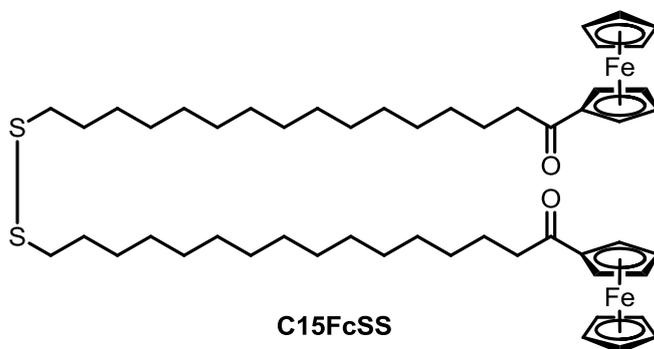

 $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{FeOS}$
 $M = 456,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solide orange

Rendement: 44%

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ ppm : 4,82 (s, 2H, H_{ar}), 4,52 (s, 2H, H_{ar}), 4,24 (s, 5H, H_{ar}), 2,65 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-C=O}$), 2,52 (q, 2H, $\text{CH}_2\text{-SH}$), 1,76-1,54 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=O}$ et $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$), 1,42-1,22 (m, 22H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$)

MALDI-SM : calculée pour $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{FeOS}$ 456,5 ; trouvée : 456.3 [M^+]


 $\text{C}_{52}\text{H}_{78}\text{Fe}_2\text{O}_2\text{S}_2$
 $M = 910,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solide orange

Rendement : 18%

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ ppm : 4,86 (s, 4H, H_{ar}), 4,56(s, 4H, H_{ar}), 4,29(s, 10H, H_{ar}), 2,68 (t, 8H, $\text{CH}_2\text{-S}$ et $\text{CH}_2\text{-C=O}$), 1,74-1,56 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=O}$ et $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$), 1,43-1,21 (m, 44H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$)

MALDI-SM : calculée pour $\text{C}_{52}\text{H}_{78}\text{Fe}_2\text{O}_2\text{S}_2$: 910,9 ; trouvée : 910,7 [M^+]

4) Synthèse de C11ECSH

La Figure 52 présente la voie de synthèse utilisée pour obtenir la molécule **C11ECSH**.

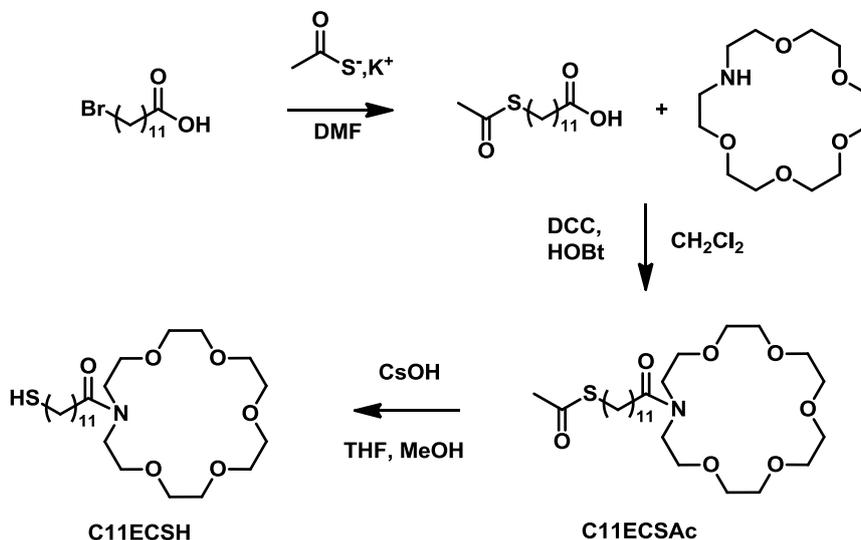
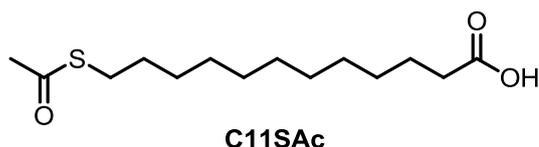


Figure 52 : Schéma réactionnel de la synthèse de la molécule C11ECSH

(a) Synthèse de **C11SAc** (acide 12-(acétylthio)dodécanoïque)¹⁵⁶

A une solution d'acide 12-bromododécanoïque (1g, 3,58 mmol) dans 20 mL de DMF refroidie à l'aide d'un bain de glace-eau (0-5°C) sont additionnés 610 mg de thioacétate de potassium (5,37 mmol, 1,5 éq). Le mélange réactionnel est agité sous atmosphère d'azote pendant 30 min à 0-5°C puis à température ambiante pendant 30 min. Le mélange est ensuite dilué dans 50 mL de CH₂Cl₂ puis lavé 3 fois avec 30 mL d'eau distillée. La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Une poudre marron correspondant au composé **C11SAc** (870 mg, 88%) est obtenue.



C₁₄H₂₆O₃S

M = 274,42 g.mol⁻¹

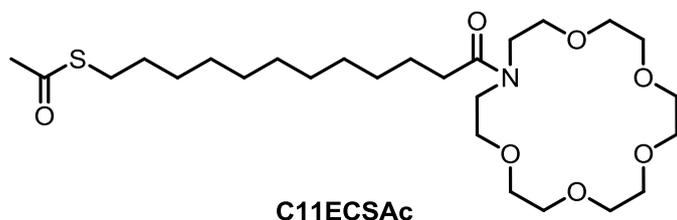
Poudre marron

Rendement : 88%

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ ppm : 2,86 (t, 2H, CH₂S), 2,34 (t, 2H, CH₂C=O), 2,32 (s, CH₃C=O), 1,67-1,60 (qu, 2H, CH₂CH₂S), 1,60-1,50 (qu, 2H, CH₂CH₂C=O), 1,39-1,21 (m, 14H, CH₂-CH₂-CH₂),

(b) Synthèse du **C11ECSAc** (S-(12-oxo-12-(1,4,7,10,13-pentaoxa-16-azacyclooctadécan-16-yl)dodécyl)éthanethioate

A une solution de 100 mg (0,365 mmol, 1 éq.) de **C11SAc** et de 115 mg (0,438 mmol, 1,2 éq.) de 1-aza-18-crown-6 dans 12 mL de CH₂Cl₂ préalablement dégazé sous azote et refroidi le mélange à l'aide d'un bain de glace-eau (0-5°C), sont ajoutés 74 mg (0,547 mmol, 1,5 éq.) de HOBT et 113 mg (0,547 mmol, 1,5 éq.) de DCC. L'agitation est maintenue à 0-5°C pendant 1h puis à température ambiante pendant 3 jours. La solution est ensuite diluée avec 20 mL de CH₂Cl₂ puis filtrée sur coton. Le filtrat est lavé 2 fois avec 25 mL d'eau distillée et une fois avec 25 mL d'eau saturée en NaCl. Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur MgSO₄, puis le CH₂Cl₂ est évaporé sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂ puis CH₂Cl₂/acétone 5/5). Une huile incolore correspondant au composé **C11ECSAc** (74 mg, 39%) est obtenue.



C₂₆H₄₉NO₇S

M= 519,73 g.mol⁻¹

Huile incolore

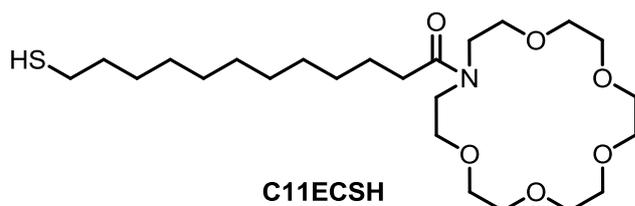
Rendement : 39%

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ 3,70-3,55 (m, 24H, CH₂-N et CH₂-O), 2,86 (t, 2H, CH₂-S), 2,37 (t, 2H, CH₂(C=O)N), 2,32 (s, 3H, CH₃(C=O)S), 1,65-1,50 (m, 4H, CH₂-CH₂-S et CH₂-CH₂(C=O)N), 1,35-1,20 (m, 14H, CH₂-CH₂-CH₂)

ESI-SM : calculée pour C₂₆H₄₉NO₇S : 519,7 ; trouvée : 520

(c) Synthèse du **C11ECSH** (12-mercapto-1-(1,4,7,10,13-pentaoxa-16-azacyclooctadécane-16-yl)dodécane-1-one)

A une solution du **C11ECSAc** (440 mg, 0,847 mmol) dans du THF anhydre (18 mL) préalablement placée sous azote pendant 45min, est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une seringue et sous azote, une solution d'hydroxyde de césium (267 mg, 1,59 mmol, 1,9 éq.) dans 3,5 mL de MeOH anhydre (préalablement placée sous azote pendant 45 min). Le mélange réactionnel est agité pendant 30 min dans un bain de glace (0-5°C) puis sont ajoutés quelques μL de HCl 1M afin d'obtenir un pH de 6-7. Le mélange est ensuite dilué dans AcOEt (50 mL) puis lavé à l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO_4 . Le solvant est évaporé sous pression réduite. L'huile résiduelle est purifiée par chromatographie sur gel de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 96/4). Une huile incolore correspondant au composé **C11ECSH** (120 mg, 30%) est obtenue.



$$M = 477,70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Huile incolore

Rendement : 30%

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ ppm: 3,70-3,55 (m, 24H, $\text{CH}_2\text{-N}$ et $\text{CH}_2\text{-O}$), 2,50 (q, 2H, $\text{CH}_2\text{-SH}$), 2,35 (t, 2H, $\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{N}$), 1,65-1,50 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ et $\text{CH}_2\text{-CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{N}$), 1,35-1,20 (m, 14H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$)

Partie B : Dispositif et techniques expérimentales

I) Voltampérométrie cyclique

1) Principe et montage

Les études électrochimiques ont été effectuées sur un potentiostat Bio-Logic SP-300. Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été réalisées à partir d'un montage à trois électrodes dans une cellule électrochimique thermostatée à 20°C :

- électrode de travail (électrode d'or PVD S=0,22 cm²),
- électrode auxiliaire constituée d'un fil de platine,
- électrode de référence :
 - Milieu organique : Ag/AgNO₃ à 0,01M dans 0,1M nBu₄NPF₆, CH₃CN
 - Milieu aqueux : Ag/AgCl dans une solution aqueuse en KCl saturé

Les solvants utilisés pour les études électrochimiques sont de qualité HPLC contenant nBu₄NPF₆ (tétrabutylammonium hexafluorophosphate, 0,1M) comme électrolyte support. Les études sont réalisées dans une cellule contenant 10 mL d'électrolyte support.

2) Etude de complexation de cations

(a) En solution

Les études en solution relative à la complexation de cations ont été effectuées dans une solution contenant les dérivés TEMPO/éther couronne (**BECT**, **AECT**, **EECT**) à une concentration de 2mM (0,1 M nBu₄NPF₆, 10mL de CH₃CN). Les injections de cations dans la cellule électrochimique sont effectuées de 0,1 eq. en 0,1 eq. (0,1 eq.= 20µL de la solution mère à 0,1 M en cations). Après l'injection des cations dans la cellule électrochimique, la

solution est agitée pendant 10 minutes. Le voltampérogramme est ensuite enregistré en ayant préalablement arrêté l'agitation.

(b) Sur surface

Lors des études de complexation de cations sur surface, les réponses électrochimiques de l'électrode modifiée sont enregistrées avant et après ajout de cations dans une solution de 10 mL d'acétonitrile HPLC (0,1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$). A une solution sous agitation sont ajoutés 100 μL d'une solution de cations à 0,01M, la concentration finale en cations injectés dans la solution électrolytique est de 0,1mM. L'agitation est maintenue pendant 10 minutes puis la réponse électrochimique de l'électrode modifiée est enregistrée.

3) Caractérisation des SAMs par voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique permet la caractérisation d'espèces électroactives confinées sur une surface. L'allure du voltampérogramme théorique d'espèces adsorbées à une électrode, développée par Laviron dans les années 70,¹⁵⁷ présente une symétrie en oxydation et en réduction ainsi qu'une symétrie par rapport au potentiel du pic. Les espèces étant adsorbées, il n'y a pas de diffusion de celles-ci en solution. Le voltampérogramme de la Figure 53 présente l'oxydation réversible d'une espèce électroactive adsorbée avec un transfert électronique rapide et en l'absence d'interactions entre les espèces adsorbées (isotherme de Langmuir).

¹⁵⁷ Fethi, B.; Sophie, G., *Techniques de l'ingénieur Méthodes électrochimiques* **2009**, base documentaire : TIB388DUO (ref. article : p2129).

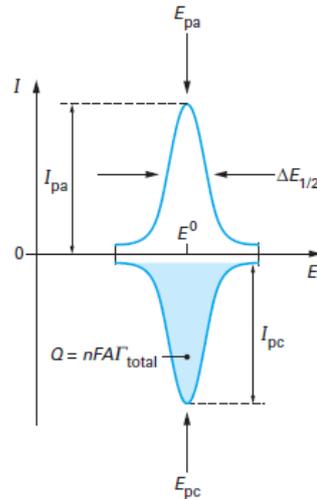


Figure 53 : Voltampérogramme théorique d'une espèce électroactive confinée à l'électrode

L'intégration de la charge en oxydation ou en réduction permet d'obtenir le taux de recouvrement en espèces électroactives sur la surface par la relation :

$$\Gamma = \frac{Q}{nFS} \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Gamma : \text{taux de recouvrement (mol.cm}^{-2}\text{)} \\ Q : \text{charge (C)} \\ n : \text{nombre d'électrons échangés} \\ F : \text{constante de Faraday (96485 C.mol}^{-1}\text{)} \\ S : \text{surface de l'électrode} \end{array} \right. \quad (7)$$

L'étude des voltampérogrammes permet l'expression des paramètres électrochimiques :

- L'intensité du pic suit la relation :

$$i_p = \frac{n^2 F^2 v S \Gamma}{4RT} \quad \text{avec } v : \text{vitesse de balayage (V.s}^{-1}\text{)}$$

- Les potentiels du pic d'oxydation et de réduction sont identiques :

$$E_{pa} = E^\circ \text{ et } E_{pc} = E^\circ$$

- La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic d'oxydation et de réduction est donnée par la relation :

$$\Delta E_{1/2} = \text{FWHM} = 3,53 \frac{RT}{nF} = 89 \text{ mV à } 20^\circ\text{C}$$

Cette approche n'est valable que si et seulement si les espèces redox ne présentent pas d'interactions entre elles.

Pour confirmer l'adsorption d'une espèce électroactive sur une surface ayant un transfert électronique rapide, certains paramètres doivent être vérifiés :

- L'intensité des pics d'oxydation et de réduction doit être proportionnelle à la vitesse de balayage
- L'écart entre les potentiels du pic d'oxydation et de réduction doit être quasi-nulle
- Les charges d'oxydation et de réduction doivent être identiques
- Le taux de recouvrement doit être indépendant de la vitesse de balayage

II) Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Lambda 950 proche infrarouge Perkin Elmer. Les études de spectroscopie UV-visible ont été effectuées dans des cellules en quartz contenant le dérivé TEMPO/éther couronne (**BECT**) ($C=10^{-4}$ M) dissous dans 3 mL d'acétonitrile (0,1M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$). Les injections de cations ont été réalisées de 0,2 en 0,2 équivalents (injection de 10 μL de la solution mère à 6 mM en cations). L'effet de la dilution a été pris en compte et corrigé lors de l'analyse des résultats.

III) Microbalance à cristal de quartz (QCM)

1) Principe et mode opératoire

Les mesures par microbalance à cristal de quartz ont été effectuées sur des cristaux de quartz recouverts d'or ($S=0,2\text{ cm}^2$) connectés à une microbalance à cristal de quartz QCA922 couplé à un potentiostat Biologic SP-300. La formule de Sauerbrey permet de relier directement la variation de fréquence Δf à la variation de la masse Δm (1Hz équivaut à une variation de 1 ng)

$$\Delta f_m = -N \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{S}$$

avec

- S : aire de l'électrode (cm²)
- N : rang de l'harmonique (1, 3, 5, 7...)
- ρ_q : masse volumique du quartz (g.cm⁻³)
- μ_q : module de cisaillement (g.cm⁻¹.s⁻¹)

Avant chaque étude gravimétrique, la surface du quartz est activée électrochimiquement par cyclage voltampérométrique à 100 mV.s⁻¹ dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 0,1M. Après le traitement à l'acide, les quartz sont rincés abondamment à l'eau distillée puis dans le solvant d'étude.

2) *Caractérisation cinétique de la formation d'une SAM suivie par QCM*

La microbalance à cristal de quartz (QCM) permet d'observer la formation *in situ* d'une SAM sur un quartz recouvert par un disque d'or *via* la modification de la fréquence de vibration du quartz. Elle permet d'obtenir des informations sur la cinétique de formation ainsi que le taux de recouvrement maximal de la SAM.

Les molécules cibles sont solubilisées dans un minimum de solvant et injectées à l'aide d'une seringue dans la solution contenant le quartz placée sous agitation. La quantité injectée correspond à une concentration finale de 1mM en molécule cible (V= 20mL). Les variations de la fréquence de résonance sont enregistrées tout au long de l'expérience.

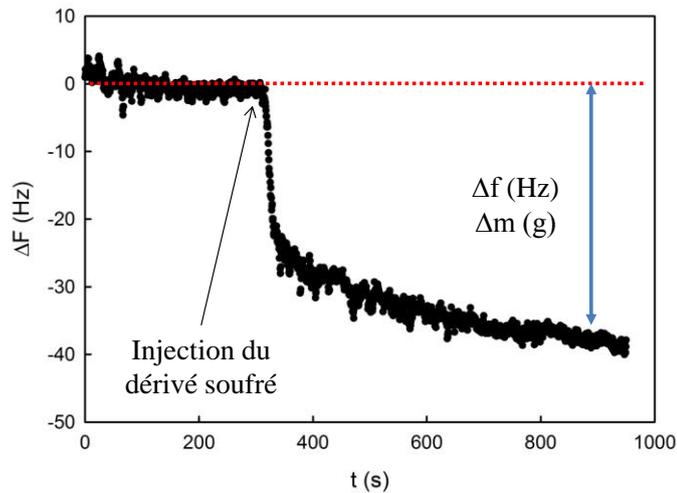


Figure 54 : Suivi par QCM de la formation d'une SAM

L'analyse gravimétrique se décompose en 3 étapes. La première étape correspond à une phase de stabilisation du quartz. La seconde étape correspond à une diminution de la fréquence de vibration provoquée par l'injection du précurseur dans la cellule. La diminution de la fréquence correspond à une prise de masse attribuable à l'adsorption du dérivé soufré sur le quartz. Enfin la dernière étape est une phase de stabilisation indiquant que l'équilibre thermodynamique de la monocouche est atteint.

Si la formation de la SAM suit une isotherme de Langmuir, le taux de fonctionnalisation peut être défini par :

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = k_a(1-\theta(t))C - k_d\theta(t) \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} \theta : \text{taux de fonctionnalisation } (0 \leq \theta \leq 1) \\ k_a : \text{constante d'association} \\ k_d : \text{constante de dissociation} \\ C : \text{concentration en précurseurs de SAMs} \end{array} \right. \quad (3)$$

L'intégration de cette équation permet d'obtenir le taux de fonctionnalisation en fonction du temps :

$$\theta(t) = \frac{C}{C + \frac{k_a}{k_d}} [1 - \exp(-(k_a C + k_d)t)] \quad (4)$$

Cette équation peut être simplifiée et devient :

$$\theta(t) = K' [1 - \exp(-k_{\text{obs}} t)] \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} k_{\text{obs}} = k_a C + k_d \\ K' = \frac{C}{C + \frac{k_d}{k_a}} \end{array} \right. \quad (5)$$

Cette équation permet d'obtenir la constante cinétique de formation de la SAM (k_{obs}). A une concentration donnée, le taux de recouvrement à l'état d'équilibre est donné par la relation :

$$\theta(C) = \frac{1}{1 + \frac{1}{CK_{\text{eq}}}} \quad \text{avec} \quad K_{\text{eq}} = \frac{k_a}{k_d} \quad (6)$$

L'équation 6 permet d'obtenir le taux de recouvrement maximal (Γ_{max}) car $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{max}}}$

ANNEXE

ANNEXE

I) Calcul des constantes de complexation

Cette partie présente le détail de l'ajustement mathématique utilisé pour déterminer les constantes de complexation à partir des mesures de spectroscopie UV-visible (cf. chapitre 2-III-1).

Dans le cadre de cette analyse, le ligand L désigne les dérivés TEMPO/éther couronne (**BECT**) et M désigne le cation. Le complexe ligand + métal (hôte/invité) est désigné par LM et l'équilibre de complexation est défini par :

$$L + M \rightarrow LM \Rightarrow \begin{cases} L + LM = L_0 \\ M + LM = M_0 = x.L_0 \text{ avec } x \in [0; +\infty[\\ K = \frac{LM}{L.M} \end{cases} \quad (1)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} L = \frac{\sqrt{\left(L_0 - M_0 - \frac{1}{K}\right)^2 + \frac{4L_0}{K}} + \frac{L_0}{2} - \frac{M_0}{2} - \frac{1}{2K}}{2} \\ M = \frac{2 \left(-\frac{\sqrt{\left(L_0 - M_0 - \frac{1}{K}\right)^2 + \frac{4L_0}{K}} + \frac{L_0}{2} + \frac{M_0}{2} + \frac{1}{2K} \right)}{K \sqrt{\left(L_0 - M_0 - \frac{1}{K}\right)^2 + \frac{4L_0}{K}} + KL_0 - KM_0 - 1} \\ LM = -\frac{\sqrt{\left(L_0 - M_0 - \frac{1}{K}\right)^2 + \frac{4L_0}{K}} + \frac{L_0}{2} + \frac{M_0}{2} + \frac{1}{2K}}{2} \end{cases}$$

Lors d'un dosage par spectrophotométrie avec la présence d'un métal M qui n'absorbe pas dans la région où L et LM absorbent, l'absorbance à une longueur d'onde donnée en fonction de x ($ABS(x)$) peut s'exprimer selon :

$$ABS(\lambda, x) = \varepsilon(L).l.[L] + \varepsilon(LM).l.[LM] \quad \text{Equation de l'ajustement mathématique (2)}$$

Les inconnues sont donc la constante de complexation K et les coefficients d'extinction molaire de L et LM.

Or, on connaît $\varepsilon(L) = \frac{ABS(\lambda, x=0)}{l.[L_0]}$ et on peut estimer ε de LM à

$$\varepsilon(LM) = \frac{ABS(\lambda, x = x_{\max})}{l.[L_0]}$$

L'ajustement de la variation de ABS en fonction de x à une longueur d'onde astucieusement choisie permet d'estimer K et ε de LM selon l'équation décrite ci-dessus.

Les valeurs initiales des paramètres d'ajustement sont :

$$\begin{cases} K = \frac{1}{[L_0]} \\ \varepsilon(LM) = \frac{ABS(\lambda, x = x_{\max})}{l.[L_0]} \end{cases}$$

Thèse de Doctorat

Pierre-Yves BLANCHARD

Monocouches mixtes auto-assemblées électroactives : transduction électrochimique en l'absence de lien covalent entre l'unité redox et l'entité complexante

Redox active mixed self-assembled monolayers: electrochemical transduction without covalent link between redox probe and binding unity

Résumé

Le contexte dans lequel se positionne cette thèse est l'élaboration de matériaux auto-organisés pour des visées fondamentales. Il s'insère dans les thèmes relatifs à l'étude de la structure et de la réactivité interfaciale de matériaux de dimensionnalité nanométrique : les monocouches auto-assemblées (SAMs) électroactives.

De nombreux travaux ont été dédiés aux SAMs depuis 1983 en raison du grand nombre de domaines applicatifs (capteurs chimiques ou biologiques, catalyse ...). Les SAMs présentent l'avantage de former des surfaces simples, organisées et reproductibles. Très souvent, la dilution des motifs d'intérêt de la couche organique greffée, notamment par l'utilisation de SAMs mixtes, est une bonne alternative pour exalter les propriétés visées.

L'influence de la structure des SAMs mixtes sur leur réactivité est étudiée ici dans le cas de la transduction électrochimique vue sous l'angle de la reconnaissance d'ions. L'originalité de cette thèse repose sur une approche non covalente entre le site complexant et le site électroactif.

Dans un premier temps, le travail s'est axé sur l'influence de la distance entre la sonde redox et l'entité complexante sur l'efficacité de la transduction électrochimique.

Dans un second temps, des SAMs mixtes ont été réalisées à partir d'entités redox, d'une part et d'entités éther couronne capables de capter des cations, d'autre part puis étudiées par voltammétrie cyclique avant et après ajout de cations. Le principe de transduction électrochimique sans lien covalent a été mis en évidence avec les sondes redox ferrocène et TEMPO. Il a été montré que l'efficacité du phénomène est fonction du rapport unité redox/unité complexante et de la nature de l'invité. L'approche non-covalente a été interprétée et modélisée *via* le modèle généralisé des interactions latérales.

La maîtrise de l'environnement des entités immobilisées revêt ici un intérêt primordial puisque l'efficacité du dispositif repose sur la proximité des deux types de sites. L'approche non-covalente présente l'avantage d'être modulable à souhait et permet l'utilisation des molécules présentant des structures plus simples. Cette approche apporte un élément de compréhension supplémentaire sur la réactivité interfaciale de monocouches mixtes.

Mots clés : Electrochimie, monocouches auto-assemblées, fonctionnalisation de surface, reconnaissance moléculaire

Abstract

The aim of this PhD thesis consists in the elaboration of self-organized materials for fundamental comprehension. More precisely the purpose is to study interfacial reactivity of materials at nanometric scale: electroactive self-assembled monolayers (SAMs).

Since the pioneering work by Nuzzo and Allara in 1983, increasing attention has been dedicated to the design and elaboration of SAMs for various applications (chemical sensor, biosensor, catalysis...). SAMs allow the obtaining of simple (single layer), well organized and reproducible surfaces. Advantages brought by SAMs modified surfaces make them platforms of choice for the study of interfacial reactions. Classically, to enhance the interfacial reactivity, the functional group is diluted *via* the elaboration of mixed SAMs.

Here, this work studies the influence of the structure of the mixed SAMs on the electrochemical transduction of cations binding SAMs. The originality of this study rests on a non-covalent approach between a redox probe and a binding unit.

Firstly, this study deals with the influence of the distance on the efficiency of the electrochemical transduction with molecules containing redox probe and crown ether. Secondly, mixed SAMs were elaborated from redox probe and binding units. These mixed SAMs were studied by cyclic voltammetry before and after cations injections. The principle of electrochemical transduction without covalent link was highlighted with TEMPO and ferrocene derivatives. This result showed that the efficiency of the phenomena was function of the composition of the SAM and the nature of the guest. The non-covalent approach was interpreted and modeled thanks to the generalized lateral interaction model.

The control of the organization of grafted molecules is a key point because the reactivity is depends on of the proximity of both units on the surface. The non-covalent approach facilitates the design of target molecules. This work provides access to additional information about interfacial reactivity of mixed SAMs.

Keywords: Electrochemistry, self-assembled monolayer, surface functionalization, molecular recognition