



HAL
open science

**Formation électro-assistée de monocouches
auto-assemblées sur or. Suivi in situ et effets du
potentiel appliqué à l'électrode sur le mécanisme de
formation**

Dany Capitao

► **To cite this version:**

Dany Capitao. Formation électro-assistée de monocouches auto-assemblées sur or. Suivi in situ et effets du potentiel appliqué à l'électrode sur le mécanisme de formation. Autre. Université Sorbonne Paris Cité, 2016. Français. NNT : 2016USPCC215 . tel-01893015

HAL Id: tel-01893015

<https://theses.hal.science/tel-01893015>

Submitted on 11 Oct 2018

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.

UNIVERSITE PARIS DIDEROT (PARIS 7)

Sorbonne Paris Cité

Ecole Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de
Paris Centre (ED388)

Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire

DOCTORAT

ELECTROCHIMIE

Dany CAPITAO

**FORMATION ÉLECTRO-ASSITÉE DE MONOCOUCHE
AUTO-ASSEMBLÉES SUR OR
SUIVI *IN SITU* ET EFFETS DU POTENTIEL APPLIQUÉ À
L'ÉLECTRODE SUR LE MÉCANISME DE FORMATION**

Thèse dirigée par Bernd SCHÖLLHORN

Soutenue le 10 octobre 2016 devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs	Dr. Rita MEUNIER-PREST	CR1 HDR, CNRS - Univ. de Bourgogne
	Dr. Eric LEVILLAIN	DR1, CNRS - Univ. d'Angers
Examinatrice	Dr. Souhir BOUJDAY	MCF1 HDR, Univ. Pierre et Marie Curie
Président	Dr. Philippe HAPIOT	DR1, CNRS - Univ. de Rennes-I
Directeur	Pr. Bernd SCHÖLLHORN	PR1, Univ. Paris Diderot
Co-directrice	Dr. Claire FAVE	CR1 HDR, CNRS - Univ. Paris Diderot

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier M. Benoit Limoges, directeur du Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, pour m'avoir permis de réaliser ce travail de thèse au sein du laboratoire. Je le remercie également pour les nombreux échanges que nous avons pu avoir dans le cadre de cette thèse.

J'adresse aussi mes remerciements aux différents membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail. Je remercie ainsi sincèrement Mme Rita Meunier-Prest et M. Eric Levillain d'avoir accepté de rapporter cette thèse. C'était un grand honneur. Je remercie également Mme Souhir Boujday et M. Philippe Hapiot pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux. Je tiens aussi à les remercier tous pour l'intéressante discussion scientifique que nous avons eu lors de ma soutenance.

Je tiens à remercier les personnes avec qui j'ai pu collaborer et qui ont ainsi participé activement à la réussite de ce travail. Merci à M. Fouad Maroun, Mme Catherine Henry de Villeneuve et M. Philippe Allongue du laboratoire PMC – Ecole Polytechnique, M. Frédéric Kanoufi et M. Jérôme Médard du laboratoire ITODYS – Université Paris Diderot, M. Olivier Alévêque et Mme Christelle Gauthier du laboratoire Moltech Anjou – Université d'Angers, Mme Dominique Lorcy du laboratoire MaCSE – Université de Rennes 1 et enfin Mme Suzanne Joiret et M. Emmanuel Maisonhaute du laboratoire LISE – Université Pierre et Marie Curie.

Je remercie M. Bernd Schöllhorn de m'avoir accueilli au sein de son équipe et d'avoir supervisé mes travaux de recherche. Son enthousiasme a été un moteur qui m'a permis de mener à bien le travail qu'il m'a confié. Je le remercie aussi pour ses conseils avisés en synthèse et pour les discussions que nous avons pu avoir lors de ces trois années.

Je tiens également à remercier Mme Claire Fave qui a co-dirigé ces travaux de recherche. Je la remercie pour sa disponibilité, la confiance et la liberté qu'elle m'a accordé durant ces trois années. Je la remercie aussi infiniment pour le temps qu'elle a consacré à la relecture de ce manuscrit.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble des membres du LEM avec qui j'ai aussi partagé ces trois années. Je remercie plus particulièrement Sihem, Mathieu et Geordie de l'équipe Synthèse et Electrochimie d'Assemblages Moléculaires.

Je remercie les doctorants et post-doctorants présents et passés. Merci à Guillaume, Mathilde, Cécilia, Charlie, Khalil, Yee-Seul, Heng, Claudio, Iban, Sébastien, Sébastien, Carlo, Carlos, Tom et Anisha pour ces pintes partagées.

Je tiens à remercier particulièrement les "doctorants de troisième année". Merci à Arnaud, Alexandra et Hachem pour leur soutien et pour leur aide autant au niveau professionnel que personnel. Vous avez fait de ces trois années un moment agréable. Vous êtes bien plus que de simples collègues.

Je voudrais remercier la troupe du Master, qui a toujours été présente et m'a permis d'aller constamment de l'avant. Merci à Guillaume, Guillaume et Xavier pour ces soirées, ces bars et ces sorties qui m'ont permis de m'évader du quotidien de la thèse. Vous avez été toujours présents et votre soutien est inestimable. J'aimerais avoir une attention particulière pour Hélène. Ta gentillesse, ton franc-parlé, ta bonne humeur, ta loyauté et ton soutien inébranlable durant ces cinq années ont toujours été une source d'inspiration pour moi. Ne change pas, ce ne sont que des qualités. Merci aussi pour ces soirées jeux ... même si je perdais constamment. Je vous remercie tous, vous êtes comme une seconde famille pour moi depuis maintenant cinq ans.

J'adresse mes sincères remerciements à tous mes amis qui me soutiennent depuis le début. Merci à Mickael, Diana, Maxence, Amélie, Axelle, Jean-Baptiste, Cécilia, Edouard, Julie, Jérémy, Stéphanie, Morgan, Elisa. Vous avez toujours été là pour les grands moments de ma vie. Je remercie également Cyril, Raquel, Amélie et Lylian pour tous ces bons moments passés ensemble et les futurs. Un remerciement particulier à Marina. Merci pour ton soutien dans les moments difficiles, tu as toujours su trouver les gestes ou les mots justes.

Je remercie particulièrement Antoine. Tu es plus qu'un ami, un frère. Tu sais ce que je pense de toi. Dans le cas contraire ... « tu as quelque chose derrière l'oreille ».

Je voudrais remercier infiniment mes parents et mes sœurs. Vous avez toujours cru en moi ce qui m'a poussé à me dépasser. Votre soutien et votre présence m'ont toujours permis d'avancer sans crainte. Vous avez été toujours un modèle de réussite pour moi. Je ne vous remercierai jamais assez pour tout ce que vous m'apportez.

Je tiens enfin à remercier Nadia, qui m'a donné la force et le courage d'aller toujours plus loin. Son soutien, sa bienveillance et surtout sa patience m'ont permis d'accomplir ce projet. Je te dédie ce travail. Je sais que tu seras toujours à mes côtés.

Sommaire

1	Introduction	5
1.1	Introduction	7
1.2	Monocouches de dérivés soufrés sur or	8
1.3	Modèles d'adsorption de la formation des SAMs	11
1.3.1	Adsorption à l'interface solution-électrode : entre thermodynamique et cinétique	11
1.3.2	Isotherme de Langmuir	12
1.3.3	Autres isothermes développées dans la littérature	14
1.3.4	Cinétiques d'adsorption	15
1.4	Caractérisation et suivi <i>in situ</i> de la formation des SAMs	19
1.4.1	Techniques spectroscopiques	20
1.4.2	Techniques physiques	22
1.4.3	Suivis indirects	24
1.5	Monocouches mixtes	25
1.6	Adsorption sous potentiel contrôlé de monocouches d'alcane thiol	29
1.7	Suivi électrochimique de la formation de SAMs sur or	31
1.7.1	Principe de la technique et résultats antérieurs	31
1.7.2	Avantages et possibilités de la technique utilisée	33
1.8	Conclusions	34
2	Synthèses et Caractérisations des dérivés soufrés	35
2.1	Introduction	37
2.2	Synthèse des dérivés dithiolanes - variation de l'espaceur	38
2.2.1	Synthèse des précurseurs alcool et azoture	39
2.2.2	Formation du lien ester par estérification de Steglich	39
2.2.3	Formation du lien triazole par couplage de Huisgen catalysé au cuivre	41
2.2.4	Formation du lien éther	42
2.2.5	Conclusions	42
2.3	Modification du groupe terminal	43
2.4	Modification du groupe d'ancrage	44
2.4.1	Dérivés esters	44
2.4.2	Dérivés en série triazole	47
2.4.3	Conclusions	49
2.5	Synthèse <i>de novo</i> du cycle dithiolane	49
2.6	Conclusions	53
3	Nucléation et Croissance	55
3.1	Introduction	57
3.2	Cinétique de formation des SAMs à partir du dérivé ester 5	57

3.2.1	Caractérisation de l'adsorbat en solution	58
3.2.2	Formation électro-assistée d'une monocouche d'ester 5	60
3.3	Cinétique de formation des SAMs à partir du dérivé triazole 8	65
3.3.1	Caractérisation en solution et détermination du coefficient de diffusion	65
3.3.2	Formation de la monocouche avec le dérivé triazole 8 et détermination de la constante d'affinité	65
3.3.3	Influence du potentiel appliqué sur la cinétique d'adsorption	68
3.4	Imagerie AFM et STM des monocouches formées à partir du dérivé 8	70
3.4.1	Analyse des substrats par imagerie AFM	71
3.4.2	Observations des îlots par imagerie STM	74
3.4.3	Conclusion	77
3.5	La nucléation est elle liée à un mécanisme radicalaire?	77
3.6	Effet du cycle triazole sur la cinétique d'adsorption	78
3.6.1	Dérivés triazoles possédant un motif 1,2-dithiolane comme groupe d'ancrage	78
3.6.2	Dérivé triazole comportant un groupement d'ancrage thiol ou disulfure linéaire : dérivés 26 et 27	84
3.6.3	Influence de l'état de surface	86
3.6.4	Conclusion	86
3.7	Conclusions générales	87
4	Elaboration de Monocouches mixtes	89
4.1	Introduction	91
4.2	Monocouches mixtes binaires contenant seulement un adsorbat électroactif	92
4.2.1	Monocouches binaires contenant le dérivé triazole 8	94
4.2.2	Monocouches binaires contenant le dérivé ester 5	96
4.3	Monocouches binaires à deux adsorbats électroactifs	101
4.3.1	Monocouches contenant les dérivés ester 5 et triazole 8	101
4.3.2	Monocouches contenant les dérivés ester symétrique 35 et triazole 8	104
4.3.3	Réaction de compétition entre deux adsorbats électroactifs	104
4.4	De la cinétique au modèle de nucléation croissance	108
4.5	Conclusions	110
5	Influence du Groupe d'ancrage	113
5.1	Introduction	115
5.2	Caractérisation électrochimique des composés en série ester en solution homogène	116
5.3	Comparaison des monocouches formées	117
5.3.1	Effet du groupe d'ancrage à -0.4 V	118

5.3.2	Effet du groupe d'ancrage à + 0.5 V	121
5.3.3	Formations de monocouches en circuit ouvert	122
5.4	Reversibilité du système en fonction du potentiel	123
5.5	Conclusions	125
6	Opto-Electrochimie	127
6.1	Introduction	129
6.1.1	Principe de la technique	130
6.1.2	Préparation du système	132
6.2	Effet du potentiel sur la réflectivité de la surface	134
6.2.1	Observations sur wafer d'or	134
6.2.2	Observations sur électrode polycristalline	137
6.3	Suivi opto-électrochimique de la formation d'une monocouche à partir du dérivé 8	138
6.3.1	Etude sur Wafer d'or	138
6.3.2	Suivi sur électrodes polycristallines	141
6.4	Suivi optique de la formation d'une SAM à partir du composé 14 – Preuve de concept	142
6.5	Conclusions	144
	Conclusion Générale	145
	Partie Expérimentale	149
I	Synthèses	151
II	Electrochimie	172
III	Imagerie AFM et STM	173
	Annexes	175
A	Electrochimie	177
B	Montage opto-électrochimique	178
	Bibliographie	181

Abréviations et Notations

Symbole	Signification
A	Ampère
Å	Angström
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i> ou Microscope à force atomique
Γ	Concentration surfacique
C	Concentration en solution
D	Coefficient de diffusion
DCC	Dicyclocarbodiimide
DCM	Dichlorométhane
DMAP	Diméthylaminopyridine
E	Potentiel
ECS	Electrode au calomel saturé
Et ₂ O	Diéthyle éther
EtOAc	Acétate d'éthyle
EtOH	Ethanol
Fc	Ferrocène
Fc ⁺	Ferrocénium
h	heure
<i>i</i>	Intensité de courant
<i>j</i>	Densité de courant
JMAK	Modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov
K	Constante d'affinité
m	min
M	molaire ou mol.L ⁻¹
MeOH	Méthanol
MS	Spectrométrie de masse
OCP	<i>Open Circuit Potential</i> ou Potentiel en Circuit Ouvert
ppm	partie par million
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
s	seconde
SAM	<i>Self-Assembled Monolayer</i> ou Monocouche Auto-assemblée
STM	<i>Scanning Tunneling Microscope</i> ou Microscope à effet tunnel
θ	Taux de recouvrement surfacique
t	Temps
TBAPF ₆	Tetrabutylammonium hexafluorophosphate
THF	Tétrahydrofurane
<i>v</i>	Vitesse de balayage
V	Volt
χ	Fraction molaire

Introduction Générale

La chimie à l'interface est souvent au cœur de nombreux domaines scientifiques actuels, aussi bien en biologie pour la conception de biocapteurs ou de puces à ADN, que dans l'industrie pour l'élaboration de catalyseurs hétérogènes, ou encore l'aéronautique pour la tribologie. Elle joue ainsi un élément clé dans la conception de surfaces « intelligentes ». La nature est un parfait exemple de ces possibilités. La feuille de lotus, en raison de sa structure et de sa composition, empêche l'adsorption des impuretés environnantes.

Créer des surfaces spécifiques ou en contrôler leurs propriétés, apparait comme un enjeu majeur de la chimie actuelle. Divers moyens sont à disposition des scientifiques, notamment des modifications physiques, régissant la structure même du matériau comme sa rugosité, sa conductivité ou sa porosité, et d'autres chimiques permettant à l'échelle moléculaire, de modifier la composition des espèces en surface.

Durant cette thèse, nous avons tenté de comprendre le mécanisme régissant la formation de monocouches à partir de molécules soufrées, un des moyens à disposition du chimiste pour modifier des surfaces d'or.

Cette thèse s'articulera ainsi autour de six grands axes :

- l'état de l'art sur la formation de monocouches à partir de dérivés soufrés, notamment de dérivés thiols, les hypothèses sur leur mécanisme de formation ainsi que leurs caractérisations ;
- la conception et la synthèse des molécules d'intérêts qui font l'objet de cette thèse et qui permettront l'étude des paramètres thermodynamiques et cinétiques lors de la formation de ces monocouches sur or ;
- l'application de la méthode électro-assistée, développée au sein du laboratoire, dans l'étude cinétique *in situ* et en temps réel de la formation des monocouches auto-assemblées ; nous verrons ainsi l'influence du potentiel sur la cinétique d'adsorption mais aussi sur la stabilité de la monocouche. Nous aborderons aussi le cas particulier de molécules possédant un espaceur hétéroaromatique de type « triazole » ;
- l'application de cette même méthode pour l'élaboration de monocouches mixtes binaires, de manière contrôlée et prédictible, dont les proportions en surface reflètent celles en solution ainsi que les pistes d'analyses suggérant une ségrégation des molécules adsorbées ;
- l'étude de l'influence du groupe d'ancrage et de l'espaceur sur la cinétique de formation. Nous aborderons ainsi la dualité thiol-disulfure ;
- les techniques complémentaires utilisées dans le cadre de cette thèse permettant de confirmer et de mettre en perspective les hypothèses que nous aurons précédemment développées.

1

Introduction

1.1 Introduction

L'élaboration de systèmes fonctionnels, dont les structures, les propriétés physiques ou chimiques sont contrôlées, a toujours été un des enjeux majeurs dans le domaine de la recherche scientifique et dans l'industrie. Que ce soit en chimie (réactivité, catalyse), physique et matériaux (frictions, adhérence, mouillabilité) ou bien en biologie (réaction enzymatique, reconnaissance antigène-anticorps, adhérence cellulaire), chaque phénomène résulte de propriétés intrinsèques aux molécules ou aux surfaces qui lui sont associées. Depuis quelques décennies, les outils à disposition des scientifiques permettent de sonder la matière à l'échelle moléculaire et donc d'en comprendre son fonctionnement. La modification des surfaces, permettant de changer les propriétés physicochimiques des matériaux, est un domaine largement étudié depuis les trente dernières années. Il met en jeu la compréhension de phénomènes à l'interface entre deux milieux qui diffèrent par leurs propriétés chimiques (interface liquide/liquide) ou par leurs propriétés physiques (interfaces gaz/solide ou liquide/solide).

Ce phénomène de chimie à l'interface a été mis en évidence au moins 1800 ans avant notre ère et faisait partie d'une forme de divination sous le règne d'Hammurabi, 6^{ème} roi de la première dynastie de la Cité de Babylone en Mésopotamie, dont la traduction de tablettes cunéiformes rend compte de présages issus de la dispersion d'une huile à la surface de l'eau.¹

Par ailleurs, au 18^{ème} siècle, Benjamin Franklin a décrit une expérience où il a versé l'équivalent d'une cuillère à café d'huile dans un étang près de Clapham.²

« At length at Clapham where there is, on the common, a large pond, which I observed to be one day very rough with the wind, I fetched out a cruets of oil, and dropped a little of it on the water. I saw it spread itself with surprising swiftness upon the surface. The oil, though not more than a teaspoonful, produced an instant calm over a space several yards square, which spread amazingly and extended itself gradually until it reached the leeside, making all that quarter of the pond, perhaps half an acre, as smooth as a looking glass. »

Ce n'est qu'au 19^{ème} siècle avec les travaux de Pockels,³⁻⁵ Rayleigh,^{6,7} Hardy⁸ et Devaux,⁹ puis plus tard de Langmuir et Blodgett,^{10,11} que des structures sont clairement identifiées et portent aujourd'hui le nom de « film de Langmuir-Blodgett ». Elles sont le fruit d'une auto-organisation de molécules amphiphiles à la surface d'un liquide, en l'occurrence l'eau, où les groupements hydrophiles sont orientés vers le liquide et où les chaînes hydrophobes sont dirigées vers l'extérieur. Il faut cependant attendre 1946 pour voir la première occurrence d'une surface modifiée par la formation d'une monocouche sur un solide lors de l'immersion de platine dans une solution contenant de l'icosanol.¹² De nombreux travaux ont découlé de cette découverte et une large gamme de fonctions chimiques a été étudiée en fonction de la nature du substrat. Parmi les systèmes les

plus étudiés, nous pourrions ainsi citer l'adsorption de thiols sur argent,¹³ palladium,¹⁴ cuivre¹⁵ ou mercure,¹⁶ l'adsorption de phosphonates sur TiO_2 ,¹⁷ d'acides carboxyliques sur Al_2O_3 ¹⁸ ou encore de dérivés triméthylesilyles sur SiO_2 ¹⁹ ou ITO (Oxyde d'indium dopé à l'étain).²⁰ Cependant, le système le plus utilisé reste l'adsorption des dérivés soufrés sur or découvert en 1983 par Nuzzo et Allara.²¹ Les auteurs rapportent l'élaboration de la première surface d'or modifiée par la formation d'une monocouche auto-assemblée (SAM) d'alcane-thiolates à partir d'une solution diluée de dialkyles disulfures.

1.2 Monocouches de dérivés soufrés sur or

L'utilisation des substrats d'or, bien que coûteux, a été privilégiée en raison des propriétés spécifiques de l'or. En effet, étant un métal noble, il est très peu oxydable à l'air et est inerte vis-à-vis d'une grande partie des réactifs utilisés en chimie. De plus, ses propriétés physiques telles que sa relative robustesse, sa compatibilité biologique, sa conductivité élevée ou encore ses différentes structures cristallines permettent une large gamme d'utilisation. Ainsi, il est l'un des substrats les plus utilisés dans les analyses physiques comme la microbalance à quartz, l'ellipsométrie ou la microscopie à effet tunnel. Enfin, l'or est relativement facile à manier et il existe une grande variété de substrats d'études ; nous pourrions citer l'utilisation directe d'or massif (ou polycristallin), l'or sous forme colloïdale (nanoparticules), les électrodes obtenues par dépôt physique en phase vapeur en forme de couches minces sur mica, silicium ou verre, les mono-cristaux ou encore les encres d'or sérigraphiées. L'or apparaît donc comme un substrat polyvalent, facile à manipuler et de grande stabilité.

La grande affinité du soufre pour l'or peut s'expliquer en raison du caractère mou des deux éléments selon le principe de Pearson²² (théorie HSAB). Les dérivés soufrés se différencient notamment d'autres fonctions chimiques telles que les acides ou les amines, qui elles possèdent un caractère plus dur et ne conduisent donc pas à la formation de monocouches stables sur or. Par ailleurs, la faible différence d'électronégativité entre l'or ($\chi_{\text{Au}} = 2.54$) et le soufre ($\chi_{\text{S}} = 2.58$) selon l'échelle de Pauling,²³ confère à la liaison or-soufre un caractère covalent, ce qui explique sa grande stabilité.

Même si cette affinité confère une relative stabilité aux SAMs, ce processus d'adsorption reste cependant réversible. Une large gamme de composés soufrés a été utilisée pour l'élaboration de monocouches auto-assemblées. Il est en effet possible de changer les propriétés physicochimiques de la SAM en modifiant sélectivement certaines parties des molécules qui la constituent. Ces modifications peuvent être réalisées à trois niveaux :

- au niveau du groupe d'ancrage : bien que les thiols aient une grande affinité pour l'or, d'autres dérivés soufrés ont également été utilisés. Nous pourrions ainsi citer les thioéthers, les dithiocarbamates, les xanthates, les dithiols, les disulfures linéaires

et plus spécifiquement les disulfures cycliques (dithiolanes) qui font l'objet de cette thèse.

- au niveau de la chaîne aliphatique : sa longueur et sa flexibilité constituent un facteur important, déterminant la force de l'assemblage en favorisant des interactions de type Van der Waals ou la formation de liaisons hydrogènes lors de l'incorporation de fonctions amides.
- au niveau du groupe terminal : c'est lui qui va déterminer essentiellement les propriétés physicochimiques de la SAM. S'il s'agit d'une chaîne aliphatique, le substrat devient hydrophobe tandis qu'il est lipophile s'il porte des fonctions alcools. Cette partie va permettre d'accéder à certaines propriétés d'intérêt comme une modification des propriétés optiques, ou bien la capacité de réaliser des études électrochimiques en y incorporant une sonde rédox. Enfin, en choisissant certaines fonctions chimiques, la réalisation de modifications post-adsorption peut être envisagée en faisant réagir chimiquement d'autres adsorbats avec ces fonctions terminales, technique très employée dans l'étude des systèmes biologiques.

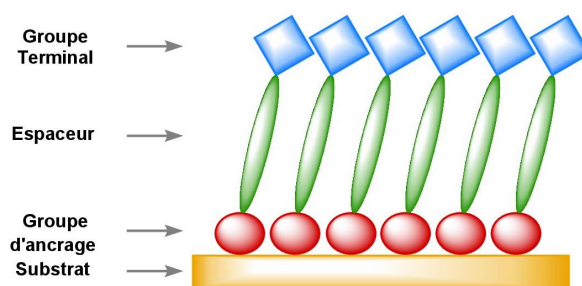


FIGURE 1.1 – Schéma d'une monocouche auto-assemblée illustrant les trois parties des molécules adsorbées.

Le mécanisme d'adsorption des thiols sur or a été très largement étudié par de nombreuses techniques spectroscopiques et électrochimiques mais n'est à ce jour pas totalement élucidé. L'hypothèse la plus communément acceptée est celle présentée par Brust *et al.*²⁴ puis ultérieurement par Cohen-Atiya et Mandler.²⁵ Il s'agit d'une addition oxydante du soufre sur l'or suivie d'une élimination réductrice de l'hydrogène selon le schéma réactionnel présentée dans la figure 1.2.

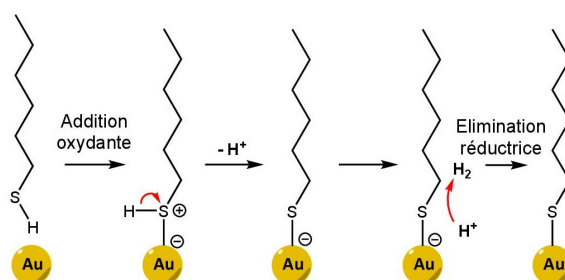
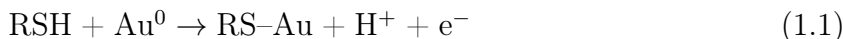


FIGURE 1.2 – Mécanisme d'adsorption des thiols sur or proposé par Mandler.²⁵

Cependant, bien que Kankate *et al.*²⁶ ont pu mettre en évidence une réduction de groupes nitro liée à la formation d'hydrogène lors de l'adsorption de dérivés 4-nitrophenylthiol, la libération d'hydrogène gazeux n'a jamais pu être directement observée expérimentalement et avait conduit Paik *et al.* à proposer un autre mécanisme impliquant un processus d'oxydation anodique selon l'équation 1.1.²⁷



Cette interprétation découle d'études chronoampérométriques. Les auteurs étudient ainsi à différents potentiels de polarisation l'intensité du courant de pic lors de l'introduction d'un dérivé thiol en solution. Ainsi, lors de l'ajout de nonanethiol en solution, les auteurs observent un courant positif (transfert d'électrons de la solution vers la surface) qui est d'autant plus intense et limité dans le temps que le potentiel de polarisation est anodique (figure 1.3-A).

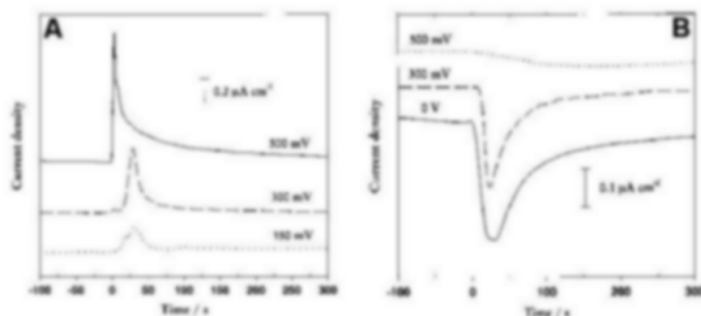
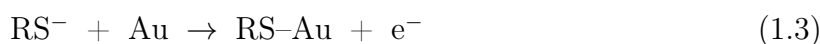


FIGURE 1.3 – Chronoampérogrammes extraits de la publication de Paik *et al.*²⁷ où sont représentées les densités de courant obtenues sur une surface d'or en fonction du temps, pour différents potentiels de polarisation, avant et après ajout de nonanethiol (A) ou de dibutyl disulfide (B).

Inversement, lorsque les auteurs ajoutent en solution un disulfure (dibutyl disulfide), ils observent l'apparition d'un courant négatif qui traduit un transfert d'électron de la surface vers la solution (figure 1.3-B). Le transfert d'électron est ainsi plus important pour des potentiels plus cathodiques. La différence d'intensité du transfert électronique observée pour un thiol et pour un disulfure conduisent les auteurs à proposer un mécanisme séquentiel pour l'adsorption des disulfures selon les équations 1.2 et 1.3.



Si nous faisons le bilan global théorique de l'adsorption, la réaction d'adsorption de disulfures a donc un bilan d'échange électronique nul. Les auteurs expliquent cependant que le bilan est en faveur de l'adsorption cathodique en raison d'une dispersion d'une partie des thiolates formés en solution ce qui défavorise la réaction 1.3.

En raison du devenir de l'hydrogène des thiols qui n'est toujours pas clairement défini et de l'ambiguïté du mécanisme d'adsorption des disulfures selon un mécanisme séquentiel en raison de la rupture possible de la liaison soufre-soufre, nous avons opté pour l'utilisation d'un cycle dithiolane comme groupe d'ancrage. En plus de l'existence de ce cycle, qui confère à la molécule l'aptitude de s'adsorber sur l'or selon un effet chélate absent dans le cas des disulfures linéaires, la présence des deux soufres devrait assurer à la molécule une plus grande affinité pour la surface. Ce cycle permettrait théoriquement de s'affranchir du problème soulevé par Paik *et al.* avec la non-dispersion en solution d'une partie des thiolates formés (équation 1.2) puisque ceux-ci demeurent liés au reste de la molécule déjà greffée. En outre, cela permettrait de discriminer la dualité thiol/disulfure. En effet, les mécanismes avancés dans la littérature font généralement état d'une rupture de la liaison soufre-soufre lors du processus d'adsorption des disulfures conduisant à la formation de deux liaisons or-soufre. Ce mécanisme doit donc *in fine* conduire à des monocouches identiques à celles obtenues avec des thiols.²⁸⁻³⁰

1.3 Modèles d'adsorption de la formation des SAMs

1.3.1 Adsorption à l'interface solution-électrode : entre thermodynamique et cinétique

Le phénomène de sorption à l'interface de deux phases (par ex. solide/liquide) est un processus qui a lieu en raison de l'anisotropie entre les deux milieux considérés. Nous distinguerons le phénomène d'adsorption, où le processus de sorption sera confiné à l'interface (à la surface dans le cas d'un solide), de celui de l'absorption où la sorption peut avoir lieu à l'intérieur d'une des deux phases en occupant ainsi tout le volume disponible (diffusion d'un gaz dans un solide poreux par exemple).

Le phénomène d'adsorption entre une solution et une électrode est un processus hétérogène qui considère que la molécule adsorbée à la surface de l'électrode est dans un état énergétiquement plus favorable que celle en solution. Dans le cas d'une adsorption suivie par électrochimie, plusieurs paramètres s'ajoutent et doivent être considérés. En effet, en plus de l'adsorbat, il peut exister une compétition avec les ions de l'électrolyte support ainsi qu'avec les molécules du solvant. De plus, étant donné qu'il s'agit d'une électrode, il est important de souligner la présence d'une charge et d'un potentiel à l'interface solution/électrode.

D'un point de vue thermodynamique, nous pouvons considérer que le processus d'adsorption est un processus équilibré entre les dérivés en solution et ceux adsorbés à la surface et qui peut être caractérisé par une isotherme d'adsorption pour une température

donnée. Dans ce cas, cette isotherme est régie par l'équation 1.4

$$\bar{\mu}_{ads} = \bar{\mu}_{sol} \quad (1.4)$$

où $\bar{\mu}_{ads}$ est le potentiel électrochimique des espèces adsorbées et $\bar{\mu}_{sol}$ est le potentiel électrochimique des espèces en solution.

Cette expression peut être développée selon l'équation 1.5

$$\bar{\mu}_{ads}^0 + RT \ln(a_{ads}) = \bar{\mu}_{sol}^0 + RT \ln(a_{sol}) \quad (1.5)$$

où $\bar{\mu}_{ads}^0$ est le potentiel électrochimique standard des espèces adsorbées, a_{ads} l'activité des espèces adsorbées, $\bar{\mu}_{sol}^0$ le potentiel électrochimique standard des espèces en solution et a_{sol} l'activité des espèces en solution.

En définissant l'énergie libre standard $\Delta\bar{G}^0$ comme la différence des potentiels électrochimique et chimique comme le montre l'équation 1.6,

$$\Delta\bar{G}^0 = \bar{\mu}_{ads}^0 - \bar{\mu}_{sol}^0 \quad (1.6)$$

il est possible d'obtenir l'équation générale 1.7 d'une isotherme d'adsorption à partir de l'équation 1.5 tel que

$$a_{ads} = a_{sol} \times K \quad \text{avec} \quad K = e^{\frac{-\Delta\bar{G}^0}{RT}} \quad (1.7)$$

Le facteur K ainsi obtenu représente la constante d'équilibre de l'espèce en question vis-à-vis de la surface.

L'isotherme d'adsorption la plus simple applicable aux gaz sur une surface considérée comme infinie est connue sous le nom de Loi de Henry (équation 1.8).

$$\Gamma = a \times K \quad (1.8)$$

avec Γ la concentration surfacique soit le nombre de moles par unité de surface.

Elle considère en effet les adsorbats comme des particules bidimensionnelles ponctuelles qui n'interagissent pas entre elles. La fraction ainsi présente à la surface ne dépend que de la pression du gaz et varie linéairement avec celle-ci.

1.3.2 Isotherme de Langmuir

Dans le cas d'une adsorption en solution, d'autres paramètres se doivent d'être considérés. En effet, la matière doit atteindre l'électrode et réagir avec la surface pour s'adsorber. Il existe ainsi deux cas limites, l'un où l'adsorption est uniquement limitée par la cinétique de transfert de masse, l'autre où elle n'est limitée que par la cinétique de réaction.

Adsorption contrôlée par la cinétique de transfert de masse

Dans le cas où l'adsorption est uniquement contrôlée par le transfert de masse, le taux de recouvrement (θ) au cours du temps, lié à la concentration surfacique (Γ), est limité par la diffusion de l'espèce jusqu'à l'électrode. Il est donc possible d'écrire l'équation 1.9.

$$\frac{1}{A} \frac{dN}{dt} = \frac{d\Gamma}{dt} = J(0, t) = D \left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (1.9)$$

Lors d'une convection forcée, l'équation 1.9 peut se résumer à l'équation 1.10.

$$\frac{d\Gamma(t)}{dt} = \frac{D}{\delta} [C^* - C(0, t)] \quad (1.10)$$

Dans ces conditions, la molécule s'adsorbe dès qu'elle entre en contact avec la surface et le transport de matière est assurée par la convection, le gradient de concentration variant linéairement avec l'épaisseur de la couche de diffusion.

Adsorption contrôlée par la cinétique de réaction

Dans le cas où l'adsorption serait limitée par la réaction avec la surface, le taux de recouvrement à un instant t est alors la différence entre la cinétique d'adsorption des espèces en solution et la désorption des molécules à la surface (équation 1.11).

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_a C(0, t)(\Gamma_m - \Gamma_t) - k_d \Gamma_t \quad (1.11)$$

avec Γ_m et Γ_t les concentrations surfaciques maximales et à un instant t .

Ainsi les molécules s'adsorbent sur les sites vacants selon une constante de vitesse k_a et se désorbent des sites occupés selon une constante de vitesse k_d . Le rapport entre k_a et k_d définit la constante d'affinité K du système.

Si la cinétique d'adsorption n'est ni purement limitée par le transfert de masse ni par la cinétique de réaction, dans des conditions hydrodynamiques, il est possible d'écrire l'équation générale 1.12 à partir des équations 1.10 et 1.11.

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_a C(0, t)(\Gamma_m - \Gamma_t) - k_d \Gamma_t = \frac{D}{\delta} [C^* - C(0, t)] \quad (1.12)$$

De la cinétique d'adsorption à l'isotherme de Langmuir

Si nous considérons l'équation 1.12, à l'équilibre le flux s'annule et la concentration au voisinage de l'électrode est équivalente à celle en solution. La vitesse d'adsorption équivaut donc à :

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_a C_{eq}(\Gamma_m - \Gamma_{eq}) - k_d \Gamma_{eq} = 0 \quad (1.13)$$

soit :

$$k_a \Gamma_m C_{eq} = k_a \Gamma_{eq} C_{eq} + k_d \Gamma_{eq} \quad (1.14)$$

En divisant par la constante de vitesse de désorption k_d , l'équation suivante est obtenue.

$$\Gamma_{eq} = \frac{\Gamma_m K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (1.15)$$

En définissant le taux de recouvrement comme le rapport de la concentration surfacique à l'équilibre sur la concentration surfacique maximale, nous obtenons l'isotherme de Langmuir.

$$\theta_{eq} = \frac{\Gamma_{eq}}{\Gamma_m} = \frac{K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (1.16)$$

Même si l'isotherme de Langmuir est un cas plus général de la loi de Henry, celle-ci émet cependant plusieurs postulats :

1. la surface d'adsorption est totalement homogène ;
2. tous les sites d'adsorption sont équivalents ;
3. une seule molécule peut s'adsorber par site ;
4. il n'y a pas d'interactions entre les molécules.

Ainsi, bien que souvent utilisée, cette isotherme est rarement applicable. En effet, pour de faibles concentrations en adsorbat, les molécules vont s'adsorber préférentiellement sur certains sites en raison d'une surface inhomogène. A l'inverse à forte concentration, avec tous les sites occupés, les molécules entrent en interaction les unes avec les autres. Enfin, cette isotherme ne tient pas compte de la possibilité de former des multicouches. Elle reste cependant une équation simple qui sert de base à d'autres modèles d'adsorption.

1.3.3 Autres isothermes développées dans la littérature

La formation de monocouches auto-assemblées étant dépendante de l'interaction entre molécules à la surface de l'électrode, d'autres modèles correctifs à l'isotherme de Langmuir ont été développés. Ainsi, Frumkin introduit un facteur exponentiel et un paramètre g dépendant du taux de recouvrement afin de traduire les interactions molécules-molécules au sein de la monocouche selon l'équation modifiée de Langmuir suivante :

$$K a_{sol} = \frac{\Gamma_{eq}}{\Gamma_m - \Gamma_{eq}} e^{\left(\frac{2g\Gamma_{eq}}{RT} \right)} \quad (1.17)$$

En introduisant les activités dans le terme K , nous obtenons l'équation 1.18.

$$KC = \frac{\theta_{eq}}{1 - \theta_{eq}} e^{(2g'\theta_{eq})} \quad \text{avec} \quad g' = \frac{2g\Gamma_m}{RT} \quad (1.18)$$

Si g est positif, les interactions entre les espèces sont attractives et si g est négatif elles sont répulsives. Lorsque g est nul, c'est-à-dire aucune interaction entre les molécules, le terme exponentiel est égal à 1 et l'isotherme de Langmuir est retrouvée.

D'autres isothermes, introduisant des paramètres plus ou moins compliqués, sont présentées dans la littérature. Nous pourrions ainsi citer les isotherme de Volmer,³¹ de Brunauer-Emmett-Tellett (BET),³² de Helfrand-Frisch-Lebowitz³³ ou de Parsons.³⁴

Bien que tous ces modèles tiennent plus ou moins compte de paramètres d'interactions entre molécules, aucun d'eux n'est capable d'expliquer certains phénomènes de la littérature et tous excluent la possibilité d'une adsorption coopérative d'une molécule à proximité d'une autre. De plus, tous ces modèles s'intéressent à l'état d'équilibre une fois les molécules adsorbées sans tenir compte de la cinétique d'adsorption elle-même.

1.3.4 Cinétiques d'adsorption

Les isothermes présentées précédemment ne sont qu'une vue à l'équilibre du système, elles correspondent donc à la partie thermodynamique du processus de formation de la monocouche. Ainsi, elles ne permettent pas d'obtenir d'informations sur la cinétique de formation de la SAM.

Pour cette raison, d'autres modèles ont été développés pour comprendre la cinétique de formation de la monocouche. Huit modèles sont ainsi présentés dans ce manuscrit : une cinétique purement limitée par la diffusion, quatre variantes du modèle cinétique développé par Langmuir, le modèle de Kisliuk et deux modèles développés par Johnson, Mehl, Avrami et Kolmogorov faisant intervenir une première phase de nucléation.

Cinétique purement limitée par la diffusion

Pour une adsorption purement contrôlée par la diffusion, le taux de recouvrement au cours du temps dans un milieu semi-infini obéit à l'équation 1.19.^{35,36}

$$\Gamma(t) = \sqrt{k_D t} \quad \text{avec} \quad k_D = \frac{4DC^2 B_{ml}^2}{\pi} \quad (1.19)$$

avec D la constante de diffusion et B_{ml} le nombre de molécules par unité de surface pour une SAM dense.

Le taux de recouvrement est ainsi proportionnel au flux de molécules qui arrivent à la surface de l'électrode. Ce modèle ne prend en compte ni la saturation de la surface, celle-ci étant semi-infinie, ni la diminution du nombre de site vacant. Il n'est donc applicable que pour des temps très courts lors de l'adsorption des quelques premières molécules.

Cinétique d'adsorption de Langmuir et ses variantes

En raison des contraintes liées au modèle purement limité par la diffusion, la cinétique prédominante dans la littérature suit une loi cinétique d'adsorption de Langmuir dont l'équation est la suivante :

$$\theta(t) = 1 - e^{-kt} \quad (1.20)$$

Elle admet les hypothèses qu'il n'existe aucune interaction entre molécules et que la surface est recouverte jusqu'à saturation.³⁷ Ce type de cinétique fait donc intervenir une constante de vitesse apparente k qui inclut la concentration en substrat, les constantes d'adsorption k_a et de désorption k_d . La courbe obtenue a la forme d'une exponentielle inverse. Il s'agit d'une adsorption aléatoire proportionnelle aux nombres de sites vacants. Bien que le modèle soit assez simple, il décrit, relativement bien, bons nombres d'exemples de la littérature lors de l'adsorption de dérivés thiols sur une surface d'or.^{38,39}

Afin de prendre en compte certaines limitations, des modifications ont été apportées. Ainsi, lors d'un échange moléculaire sur une monocouche déjà formée, il peut apparaître un temps de latence d'échange t_c qui peut être introduit dans l'équation 1.20 afin de donner l'équation 1.21 suivante.^{40,41}

$$\theta(t) = 1 - e^{-k(t-t_c)} \quad (1.21)$$

Quand l'adsorption suit une cinétique de Langmuir mais est aussi limitée par la diffusion des molécules à l'électrode, la constante de vitesse n'est plus dépendante du temps mais de sa racine carrée (équation 1.22).

$$\theta(t) = 1 - e^{-\sqrt{kt}} \quad (1.22)$$

Ce type de modèle cinétique est particulièrement adapté à l'adsorption de dérivés thiols sur or polycristallin dans le cas de solutions extrêmement diluées.^{42,43}

Enfin, il est possible de trouver dans la littérature certains exemples expérimentaux dont les modèles cinétiques nécessitent la prise en compte de la concentration en dérivés thiols dans la solution ainsi que la concentration surfacique en espèces thiols. La réaction n'est donc plus du premier ordre en dérivés thiols mais du second ordre.⁴² C'est typiquement le cas de molécules adsorbées sur des nanoparticules d'or. En effet, l'une des particularités des nano-objets est un accroissement important de la surface géométrique. La concentration d'espèces adsorbées à la surface des nanoparticules n'est donc plus négligeable en comparaison à celle de la solution. Il en résulte une vitesse de réaction, lors de l'échange des dérivés thiols, dépendante des thiols en solution mais aussi de ceux déjà greffés sur ces nanoparticules.⁴⁴ Le taux de recouvrement au cours du temps suit alors

une cinétique d'adsorption selon l'équation 1.23.

$$\theta(t) = 1 - \frac{1}{1 + kt} \quad (1.23)$$

Afin de comparer les différentes subtilités, le modèle de Langmuir et ses variantes sont présentés dans la figure 1.4.

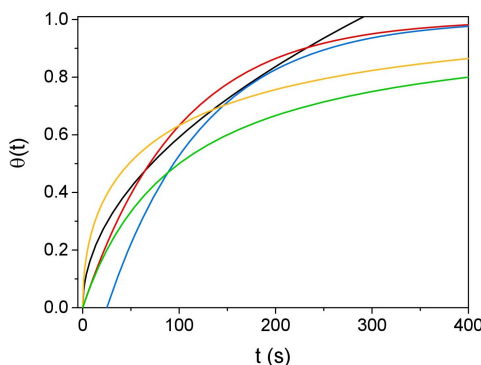


FIGURE 1.4 – Comparaison des modèles cinétiques : (—) Diffusion pure ; (—) Langmuir 1^{er} ordre ; (—) Langmuir avec latence de 25 s ; (—) Langmuir limité par diffusion ; (—) Langmuir 2^{ème} ordre

Un nombre conséquent d'exemples est donc décrit dans la littérature sur la formation de monocouches coïncidant avec une forme d'exponentielle inverse caractéristique d'une cinétique de type Langmuir sous ses différentes variantes. Cependant, certains systèmes, notamment d'échange sur monocouches déjà formées, montrent un temps de latence initial non négligeable caractéristique d'une phase de nucléation incompatible avec ce modèle cinétique. En effet, ce temps de latence est caractérisé par une courbe en forme de sigmoïde et non en forme d'exponentielle inverse tronquée comme obtenue avec l'équation 1.21.

Modèle de Kisliuk

Afin de prendre en compte ce temps de latence initiale qui peut être dû à des interactions entre molécules, certains chercheurs tels que Dannenberger *et al.* ont utilisé un autre modèle que celui de Langmuir.⁴⁵ En effet, les auteurs précisent que, bien que dans une première approche les cinétiques d'adsorption semblent correspondre à une cinétique de Langmuir, des subtilités dans l'analyse des données expérimentales montrent qu'une cinétique de 1^{er} ordre ne peut pas être utilisée. Afin d'expliquer ces résultats, les auteurs font appel au modèle de Kisliuk (équation 1.24).

$$\theta(t) = \frac{e^{(1+k_E)k_L C t} - 1}{e^{(1+k_E)k_L C t} + k_E} \quad (1.24)$$

avec k_E et k_L deux variables intégrant les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption ainsi que les coefficients de « collage », et C la concentration en solution de l'adsorbat.

Ce modèle a la particularité d'introduire une non-équivalence des sites d'adsorption au travers de coefficients de « collage » S_D et S_E . Ces coefficients traduisent la plus grande probabilité pour un adsorbat d'aller se greffer à proximité de molécules similaires (S_E) plutôt que dans un endroit de la surface n'interagissant qu'avec des molécules du solvant (S_D). Bien que ce modèle décrive relativement bien les cinétiques non exponentielles, la description physique des coefficients k_E et k_L est difficile à percevoir.

Modèle JMAK : Johnson, Mehl, Avrami et Kolmogorov

Dans les années 1940, Johnson, Mehl, Avrami et Kolmogorov (JMAK) ont développé un modèle cinétique faisant intervenir une étape de formation de noyaux de nucléation suivie d'une croissance en îlots autour d'eux jusqu'à saturation.⁴⁶⁻⁴⁹ Initialement utilisé pour décrire les transformations de phases d'alliages métalliques, ce modèle a été étendu par la suite à la croissance non uniforme d'îlots,^{50,51} de nucléations hétérogènes⁵² ainsi que de contraintes limites liées à une large variété de systèmes physiques tels que les oxydes métalliques,^{53,54} les transformations graphite-diamant⁵⁵ et la cristallisation de films minces⁵⁶ ou de protéines.⁵⁷ Appliquée à la formation de monocouches sur surface d'or, la vitesse d'adsorption est liée à la formation des noyaux (phase 1) puis est proportionnelle aux périmètres des îlots au cours de la phase de croissance (phase 2) selon l'équation 1.25.

$$\theta(t) = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (1.25)$$

Le coefficient « n », aussi appelé coefficient d'Avrami, traduit la dimensionnalité de la croissance ainsi que la dépendance en temps de la phase de nucléation. Lorsque $n = 2$, la croissance est bidimensionnelle (2D) et la phase de nucléation arrive rapidement à terme. Il s'agit d'une adsorption avec nucléation par saturation de site ou JMAK2. Lorsque $n = 3$, il s'agit d'une croissance bidimensionnelle (2D) mais avec la formation constante de points de nucléation au cours de l'adsorption, on parle d'une adsorption avec nucléation constante ou JMAK3. L'adsorption de type JMAK3 peut être observée dans certaines céramiques où de plus en plus de sites de nucléation apparaissent au cours de la transformation. Le terme exponentiel prend ainsi en compte le chevauchement des îlots lors de la phase de coalescence et dépend du temps. A titre informatif, lorsque $n = 1$, l'équation de JMAK se résume à l'équation 1.20 de Langmuir. Le coefficient d'Avrami permet donc de caractériser un phénomène qui peut avoir lieu lors des premiers instants de la formation de la monocouche. La figure 1.5 résume ces différentes cinétiques.

Ces modèles n'ont jamais été directement observés lors de l'élaboration de monocouches à base de thiols en solution. Cependant, le modèle JMAK a permis de mettre en évidence de manière indirecte l'adsorption de dérivés soufrés par nucléation lors d'expériences d'échanges avec une monocouche de 1-Adamantanethiolate⁵⁸ ou de polyoxométal-

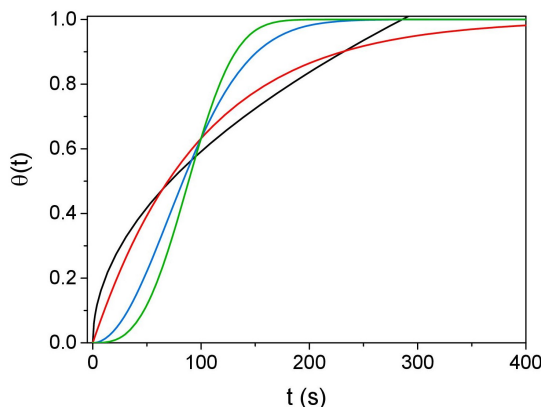


FIGURE 1.5 – Comparaison des modèles cinétiques : (—) Diffusion pure ; (—) Langmuir 1^{er} ordre ; (—) JMAK2 ; (—) JMAK3

late.⁵⁹ Ainsi, Wang *et al.*⁵⁹ ont pu observer par cryo-TEM à différents temps, la formation de trous sur des nanoparticules d'or recouvertes de α -K₉AlW₁₁O₃₉. Ces trous, correspondant à l'incorporation de 11-mercaptopundecanoate par déplacement progressif des POMs, grandissent au cours du temps et ne se forment qu'à certains endroits. La désorption des POMs n'est donc pas aléatoire et les auteurs ont démontré que la cinétique de désorption suivait le modèle de JMAK3. Saavedra *et al.*⁵⁸ ont, pour leur part, mis en évidence que l'échange d'un adamantanethiolate par un alcane thiol résultait d'une cinétique JMAK2.

Il existe donc un nombre conséquent de modèles dans la littérature que ce soit pour représenter les systèmes dans leur état d'équilibre (paramètres thermodynamiques clés), que pour décrire la cinétique de formation de la monocouche (constantes de vitesse d'adsorption ou d'échanges). Les isothermes ou les cinétiques d'adsorption qui en découlent, permettent d'émettre des hypothèses mais négligent fréquemment des paramètres clés propres au système comme par exemple la non-équivalence des sites d'adsorption ou bien l'existence d'interactions entre molécules au sein de la monocouche. Les cinétiques d'adsorption découlent toutes de l'équation de Langmuir à laquelle sont ajoutées des corrections afin de correspondre au mieux aux observations expérimentales. Nous nous intéresserons ainsi, dans la partie qui suit, aux techniques développées pour le suivi cinétique de la formation de ces monocouches.

1.4 Caractérisation et suivi *in situ* de la formation des SAMs

Les monocouches auto-assemblées de dérivés sur or ont été très largement étudiées depuis les trente dernières années.⁶⁰⁻⁶³ De nombreuses techniques de caractérisation ont été employées pour connaître la structure de la monocouche comme son organisation, son épaisseur ainsi que son mécanisme de formation. Des méthodes spectroscopiques, comme

l'infrarouge (IR) et ses analogues (FTIR, ER-FTIR, PM-IRRAS ...), la spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS), la fluorescence, l'UV-visible, l'ellipsométrie ou encore la résonance par plasmon de surface, ont été largement utilisées. Nous pouvons également noter que des techniques non-spectroscopiques, comme la microscopie à force atomique (AFM), à effet tunnel (STM), la microbalance à quartz ou l'électrochimie (voltammétrie cyclique ou impédancemétrie par exemple), ont également permis d'accéder à des informations sur la structure des SAMs. Par ailleurs, de nombreux articles sont centrés sur les facteurs influençant l'adsorption ou sur les phénomènes induits par la présence de la monocouche (modification de la surface, modification du transfert électronique, *etc.*). Cependant, toutes ces données se focalisent essentiellement sur l'étude d'une monocouche déjà formée sans se soucier de la cinétique d'adsorption elle-même. Ainsi, peu d'articles font état d'un suivi *in situ* et en temps réel de la formation de la monocouche. Nous en définirons ainsi deux grands types : les techniques spectroscopiques pour sonder l'échantillon dans son ensemble et celles physiques pour sonder l'échantillon dans son ensemble mais également de manière très localisée.

1.4.1 Techniques spectroscopiques

Une des première techniques spectroscopiques utilisées pour le suivi *in situ* de la formation d'une monocouche a été rapportée par Bain *et al.*⁶⁴ en 1989. Les auteurs suivent la formation d'une monocouche par ellipsométrie couplée à la mesure des angles de contact par avancement (figure 1.6).

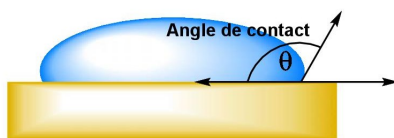


FIGURE 1.6 – Illustration de la mesure d'angle de contact

L'ellipsométrie leur permet ainsi de mesurer l'épaisseur apparente de la monocouche au cours de sa formation. D'une épaisseur nulle en début d'expérience, ils estiment une épaisseur de 1 à 2 nm à la fin de l'expérience ce qui équivaut à la longueur des dérivés thiols utilisés. La mesure de l'angle de contact associé à l'ellipsométrie permet de confirmer l'adsorption des dérivés thiols de manière organisée *via* une modification significative de l'angle de contact passant de 30 ° et 70 ° à 111 ° et 114 °. En 1992, Buck⁶⁵ suit l'adsorption de molécules d'hexadecanethiol sur une surface d'or par génération de seconde harmonique. Les données expérimentales obtenues permettent de conclure que l'adsorption suit une cinétique de Langmuir. Les auteurs précisent cependant que cette technique est très dépendante de la longueur d'onde utilisée et que des artefacts peuvent apparaître en raison d'une résonance des ondes produites et la monocouche en cours de formation.

La même technique a été employée par la suite par Grunze.^{45,66}

En 1996, DeBono *et al.* rapportent le suivi en temps réel par résonance plasmonique de surface de la formation de monocouches à base de thiol.⁶⁷ Outre ce suivi, les auteurs rapportent une adsorption en deux étapes. Ils constatent en effet un premier plateau qui intervient après quelques dizaines de minutes puis une croissance beaucoup plus lente dans une seconde phase qu'ils attribuent à un réarrangement des molécules en surface permettant ainsi l'adsorption de molécules supplémentaires.

Un suivi en temps réel a également été réalisé par Ulman⁶⁸ par ER-FTIR (Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier en réflexion externe). Les auteurs ont pu suivre la formation de la SAM par intégration d'un signal caractéristique de la molécule adsorbée (ainsi que le remplacement de cette molécule par un autre dérivé dans une expérience d'échange). Bien que tous ces articles montrent des cinétiques en forme d'exponentielle inverse, les auteurs ne précisent pas toujours si un modèle cinétique de Langmuir est applicable.

Bellino *et al.*⁶⁹ sont les premiers à tirer avantage des nanoparticules d'or pour étudier la cinétique de formation de monocouches. Les auteurs étudient la résonance plasmon des nanoparticules d'or en fonction de leur agrégation en solution. Lorsque celles-ci sont agrégées, un décalage vers le rouge de la bande plasmon de surface est observé. L'agrégation, favorisée lorsque les thiols s'adsorbent à la surface des nanoparticules, est corrélée à la diminution de la bande plasmon à 530 nm au cours du temps et donc à la vitesse d'adsorption. Pour des particules chargées positivement, la cinétique d'adsorption a une forme d'exponentielle inverse. Les auteurs sont en revanche plus prudents concernant leur interprétation des cinétiques observées pour l'adsorption d'espèces chargées négativement. Enfin, Cheng *et al.*,⁷⁰ toujours avec des nanoparticules d'or, ont observé l'adsorption par EXAFS et XANES de dodecanethiol à une concentration de 10 mM. Ils concluent également que l'adsorption semble correspondre à une cinétique de « Langmuir » (figure 1.7).

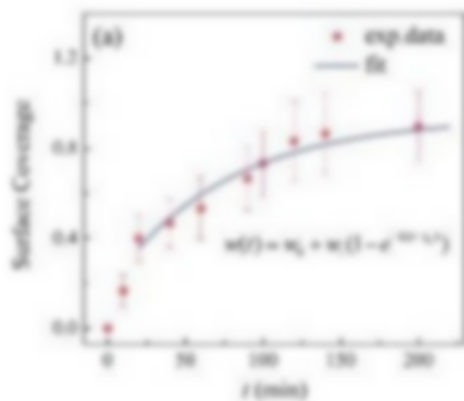


FIGURE 1.7 – Figure extraite de la publication de Cheng *et al.*⁷⁰ montrant la corrélation du modèle cinétique de Langmuir avec leurs données expérimentales.

Toutes ces techniques permettent donc le suivi en temps réel et *in situ* de la formation de la monocouche. Cependant, elles ne permettent pas de déterminer directement la concentration surfacique se limitant ainsi à un taux de recouvrement considéré comme maximal en fin d'expérience. Des techniques complémentaires sont donc indispensables pour savoir si la monocouche formée au cours de l'expérience a réellement atteint la saturation ou non.

1.4.2 Techniques physiques

Bien qu'utile pour le suivi *in situ* de la formation de SAMs, les techniques spectroscopiques ont notamment comme limitation la quantification du nombre de molécules à la surface de l'électrode.

La première alternative aux techniques spectroscopiques a été publiée par Crooks en 1991 et consistait en l'étude des perturbations des ondes acoustiques de surface lors de l'adsorption de dérivés hexadecane-1-thiol ou heptane-1-thiol.⁷¹ La technique utilisée permet de quantifier de manière absolue l'adsorbat en surface. Un an plus tard, Shimazu *et al.* réalisent le premier suivi en temps réel par microbalance à quartz couplée à l'électrochimie (EQCM).⁷² L'utilisation de l'électrochimie couplée à la QCM permet d'une part la quantification par électrochimie de la quantité d'adsorbats à la surface, d'autre part le suivi en temps réel par la QCM. Dans ce contexte, la QCM a été par la suite utilisée à de nombreuses reprises.⁷³⁻⁷⁶ L'ensemble des exemples de la littérature est ainsi conforme à une adsorption selon une cinétique de Langmuir. L'un des avantages indéniables de la microbalance à quartz est la possibilité de suivre *in situ* l'adsorption des dérivés soufrés qu'ils soient électroactifs ou non, tout en quantifiant la concentration surfacique grâce à une corrélation de la variation de fréquence avec la masse d'espèces adsorbées. Par une simple conversion et en connaissant le poids moléculaire, il est alors possible d'estimer la concentration surfacique.

L'adsorption de molécules à la surface d'une électrode modifie intimement les propriétés de l'interface électrode-solution notamment sa résistivité ou sa charge. C'est à partir de ces constats que d'autres chercheurs ont tenté de réaliser un suivi cinétique par l'étude électrochimique des propriétés de la surface. Uosaki *et coll.* ont ainsi réalisé un « suivi » par immersion d'une électrode d'or à différents temps dans une solution de toluène contenant l'adsorbat à une concentration de 50 μM .⁷⁷ Bien qu'il ne s'agisse pas à proprement parlé d'un suivi *in situ* et en temps réel, c'est le premier réalisé par électrochimie. Les auteurs parviennent ainsi à réaliser le tracé d'une cinétique assimilée à une adsorption de type Langmuir. Guo *et al.* ont pour leur part étudié l'évolution de la capacitance lors de l'adsorption d'un dérivé octadecane-1-thiol.⁷⁸ Outre une adsorption de type Langmuir, les auteurs rapportent qu'une augmentation du temps d'immersion permet de diminuer le

nombre de défauts dans la monocouche. Ces conclusions sont issues d'expériences avec du ferricyanure de potassium qui, sur une monocouche mature (après 24 h d'immersion), ne donne aucune réponse électrochimique. Les auteurs attribuent ce comportement à l'absence de trous dans la monocouche. Des études similaires ont été réalisées par Hong et Park, et Zuo *et al.* pour étudier l'influence de la longueur de chaîne dans la formation de la SAM, ainsi que du groupe terminal.^{79,80} Enfin, Hwang et Kye décrivent le réel premier suivi *in situ* de la formation d'une SAM par électrochimie. Ils corrélient la diminution de la réponse électrochimique d'un ferrocène en solution à l'imperméabilisation de la surface induite par l'adsorption d'acide 11-mercaptopundecanoïque (figure 1.8).⁸¹

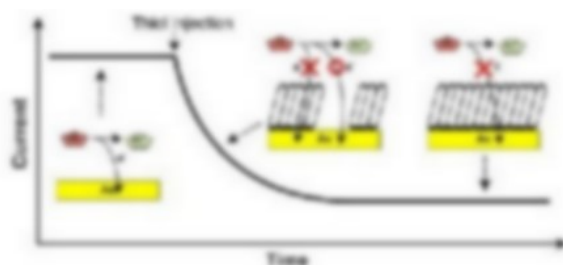


FIGURE 1.8 – Figure extraite de la publication de Kye⁸¹ expliquant la diminution de la réponse électrochimique durant le processus d'adsorption des thiols sur la surface d'or.

Toutes les techniques présentées jusqu'à présent ont permis un suivi cinétique de la formation de la SAM. Cependant, elles sont toutes basées sur une réponse moyennée de la surface et aucune d'entre elles ne permet d'étudier au niveau local la formation de la monocouche. C'est pourquoi certains chercheurs ont tenté de suivre la formation de la SAM à l'échelle moléculaire en réalisant des études par microscopie à champs proche telle que la microscopie à force atomique (AFM) ou par effet tunnel (STM) ; ces techniques ont pu être couplées à d'autres instrumentations comme l'électrochimie (SECM). Ainsi, Bard rapporte la première utilisation de la microscopie électrochimique à balayage dans l'étude des défauts présents lors de la formation de SAMs. En raison de la faible résolution de leur pointe (7 μm), les auteurs précisent qu'il leur est impossible d'observer la formation de la SAM lors de la période initiale. Ce n'est qu'un an plus tard que la même équipe rapporte le suivi en temps réel de la formation de la SAM à l'aide d'une pointe AFM capable d'interagir avec les adsorbats soufrés possédant une tête acide.⁸² Les auteurs corrélient ainsi la force de répulsion de la pointe en silice chargée négativement et les fonctions acides déprotonées en surface. En plus de la cinétique de croissance, l'imagerie AFM a permis de mettre en évidence que la formation de la SAM semblait se faire par la formation d'îlots qui croissaient au cours du temps.^{83,84} Ce sont les premières occurrences montrant la formation d'îlots de croissance comme le suppose le modèle JMAK. A partir de ces observations, les auteurs émettent l'hypothèse d'une formation de la SAM en deux phases. Une première adsorption rapide des molécules sur la surface d'or, puis une deuxième phase plus lente de réorganisation des molécules due aux interactions latérales.

1.4.3 Suivis indirects

Une autre manière d’observer la formation de monocouches auto-assemblées est de regarder de manière indirecte la désorption d’une molécule compétitrice des dérivés soufrés. Cette technique a été employée par Saavedra *et al.*⁵⁸ avec des substrats d’or sur mica. Par analyse des pics d’adsorption de spectres FT-IR, un temps de latence initial a été mis en évidence pour le remplacement de dérivé 1-adamantanethiolate. Les auteurs expliquent ainsi que seul un modèle JMAK2 permet de faire correspondre les observations expérimentales et théoriques. Weinstock *et coll.*⁵⁹ ont, par la suite, utilisé la même approche avec des nanoparticules d’or stabilisées par du citrate. Ils ont mis en évidence que l’adsorption compétitive de thiols sur une monocouche de POMs semblait se dérouler selon un processus de type nucléation croissance JMAK3. Ces observations, en temps réel, sont issues de données UV-Vis et sont couplées à de magnifiques images cryo-TEM où l’on peut voir des « trous » se former à la surface des nanoparticules (figure 1.9).

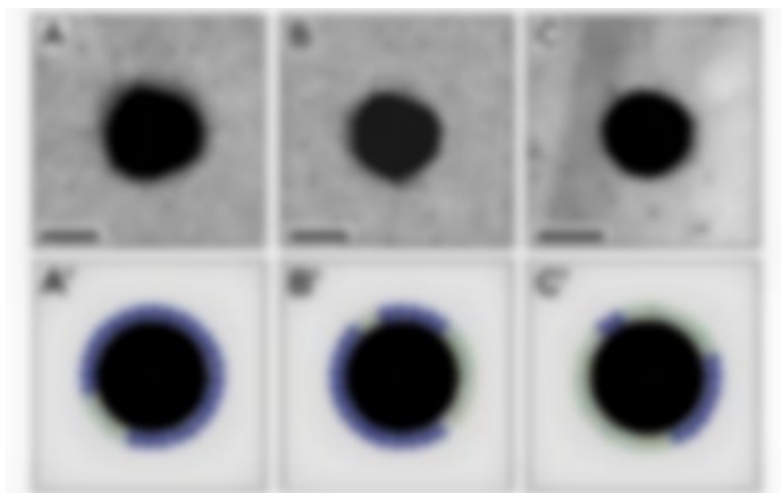


FIGURE 1.9 – Images extraites de la publication de Weinstock *et coll.*⁵⁹ - Images Cryo-TEM obtenues après ajout de mercaptoundecanoate (11-MU) à des nanoparticules d’or recouverte de POMs. Les images A à C ont été obtenues après titration à 20 %, 50 %, and 70 % de couverture par le 11-MU. Les schémas A’ à C’ illustrent l’organisation des domaines inorganiques et organiques périphériques. La barre représente une longueur de 10 nm.

En résumé, bien que les monocouches auto-assemblées de dérivés soufrés sur or aient été largement étudiées au cours des trente dernières années, très peu d’études sur la cinétique de formation sont présentées dans la littérature. Ceci peut s’expliquer en raison de la difficulté d’une analyse en temps réel dans le cas de montage sous vide par exemple, de l’interface solide-liquide ou solide-gaz difficile à analyser par certaines techniques spectroscopiques notamment en transmission, d’une résolution temporelle insuffisante ou bien d’une concentration dans le milieu liquide suffisamment élevée pour perturber l’analyse de la surface (problème majeur en électrochimie notamment). En outre, très peu de techniques permettent d’obtenir simultanément le taux de recouvrement et la concentration surfacique nécessitant donc l’emploi de techniques supplémentaires.

1.5 Monocouches mixtes

Bien que le mécanisme d'adsorption ne soit toujours pas totalement élucidé, de nombreuses applications basées sur les monocouches auto-assemblées de dérivés soufrés sur or ont déjà été développées. Afin d'élaborer des systèmes de reconnaissances moléculaires ou de catalyses hétérogènes, il peut être intéressant d'incorporer deux ou plusieurs molécules dont les groupes fonctionnels seraient différents sur une même surface d'or. On parle alors de monocouches mixtes. Ces secondes molécules, qui diffèrent des premières, peuvent ainsi jouer un rôle de diluant en espaçant les molécules d'intérêt les unes des autres pour accroître ainsi la réactivité des premières.⁸⁵ Levillain *et coll.* rapportent ainsi que l'oxydation catalytique de dérivés alcools en aldéhydes par des dérivés TEMPO confinés à la surface d'une électrode d'or est plus efficace en présence d'alcanethiol (jouant le rôle de diluant) que dans le cas de monocouches formées uniquement par les TEMPO-thiols. Ils estiment ainsi que, pour une monocouche saturée, l'efficacité catalytique est maximale pour un ratio de TEMPO-thiol et d'alcanethiol de 45 % et 55 % respectivement.

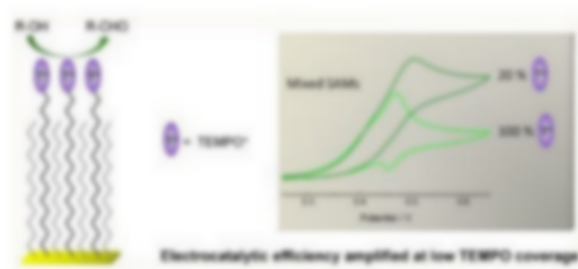


FIGURE 1.10 – Figure extraite de la publication de Levillain *et coll.*⁸⁵ montrant une efficacité catalytique plus élevée de l'oxydation d'un alcool en aldéhyde pour un dérivé TEMPO impliqué dans une SAM mixte comparée à une SAM simple.

De plus, si ces nouvelles molécules possèdent des fonctions réactives différentes des premières, il est possible de former une monocouche multifonctionnelle.^{86,87} Mas-Torrent *et coll.* décrivent ainsi l'élaboration d'une monocouche avec multicentre et multiétat d'oxydoréduction et, Dugger et Webb l'adsorption contrôlée de protéines par cycloaddition de Huisgen⁸⁸ sur une SAM mixte contenant des fonctions azotures terminales.

En plus des monocouches mixtes pré-formées par lithographie ou de celles obtenues par post-fonctionnalisation,^{89,90} il est possible de distinguer deux approches (figure 1.11) pour l'élaboration de monocouches mixtes binaires à partir d'une solution :

- l'adsorption simultanée sur le substrat d'or d'une solution contenant les différents composés d'intérêt à une concentration et dans des proportions données.
- l'adsorption séquentielle correspondant à l'immersion successive du substrat dans différentes solutions contenant chacune un composé et ce pendant des temps plus ou moins longs.

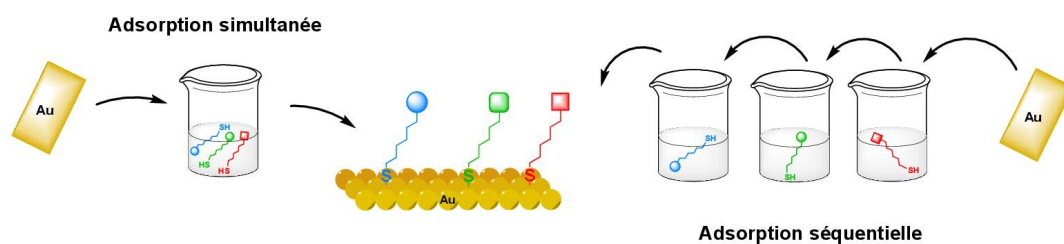


FIGURE 1.11 – Représentation schématique des deux stratégies pour l’élaboration d’une monocouche mixte.

Alévêque *et al.* ont ainsi montré que ces deux procédures, avec les mêmes composés, pouvaient induire des monocouches différentes.⁹¹ Dans les deux cas, les proportions en surface seront dépendantes de l’affinité des différentes molécules pour le substrat en raison de différents paramètres (nature des fonctions d’ancrage, interactions intermoléculaires, interactions électrostatiques, longueur de la chaîne alkyle, *etc*) mais aussi des temps d’immersion et des concentrations. D’une manière générale, le problème fréquemment rencontré est le non-respect des ratios en surfaces vis-à-vis de ceux initialement introduits en solution comme le montre la figure 1.12.^{90,92–98}

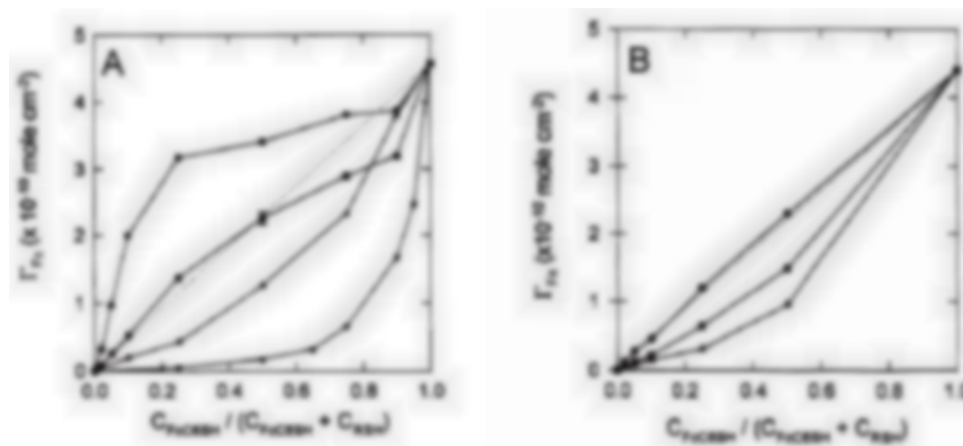


FIGURE 1.12 – Images extraites de la publication de Creager et Rowe⁹³ où sont représentées les concentrations surfaciques en ferrocènehexanethiol à différents ratios en solution en présence de différents alcanethiols — A) réalisées dans l’éthanol avec (●) butanethiol (■) hexanethiol (▲) octanethiol (▼) decanethiol — B) réalisées dans l’hexanol avec (●) hexanethiol (■) octanethiol (▲) decanethiol

Creager et Rowe y expliquent ainsi que les interactions entre de plus longues chaînes tendent à stabiliser la monocouche au regard de chaînes plus courtes dans un solvant comme l’éthanol (figure 1.12-A). En effet, il existe moins d’interactions entre la chaîne alcane du thiol et celui du solvant qu’avec la molécule incorporée dans la monocouche. Ainsi, plus la chaîne du thiol est longue, plus il existe des interactions de type London au sein de la monocouche qui défavorisent l’incorporation du composé électroactif possédant une chaîne à six carbones. Cette hypothèse est appuyée par la même expérience réalisée dans l’hexanol. Dans ces conditions, la différence de stabilisation entre une molécule en solution et celle impliquée dans une SAM est moins prononcée. Ceci permet, dans une

certaine mesure, d'obtenir des ratios en surface proches de ceux en solution (figure 1.12-B) quel que soit le composé.

Bien qu'il soit possible de jouer sur des effets de solvant afin d'ajuster au mieux les proportions en surface, les optimisations pour un système donné ne fonctionnent pas forcément pour un système différent et nécessitent d'être réévaluées au cas par cas.⁹¹ Même si différentes méthodes spectroscopiques ont été développées pour prédire à partir de données thermodynamiques la composition d'une monocouche mixte,⁹⁹ aucune n'a permis d'obtenir une reproduction linéaire entre les proportions en surface et celles en solution de manière généralisée. L'unique co-adsorption de dérivés électroactifs dont les ratios en surfaces respectent ceux en solution a été réalisée sur une surface de platine et rapportée par Forster et Faulkner¹⁰⁰ comme le montre la figure 1.13. A noter que les complexes utilisés sont des dérivés à base d'Osmium complexés par des ligands de type bipyridinium, et donc non soufrés.

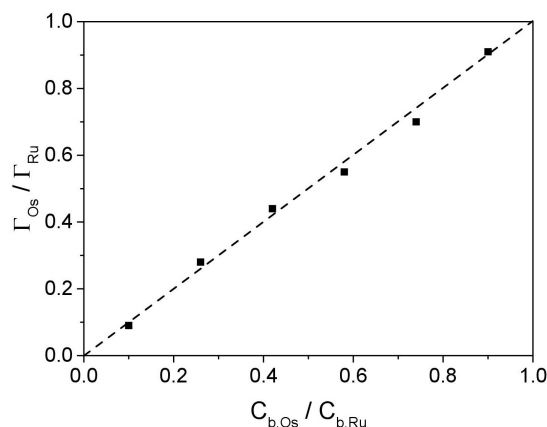


FIGURE 1.13 – Tracé réalisé à partir des données extraites de la publication de Faulkner et Forster¹⁰⁰ où les auteurs montrent une linéarité entre les ratios introduits en solution et ceux présents à la surface estimés par chronoampérométrie à haute vitesse.

Outre les respects des ratios en surface, une autre problématique sous-jacente à l'adsorption de plusieurs composés se pose. En effet, il peut exister différentes répartitions des molécules à la surface de l'électrode. Si nous considérons les postulats de Langmuir, chaque site d'adsorption étant équivalent et les molécules n'interagissant pas les unes avec les autres, la probabilité qu'une molécule s'adsorbe à un endroit spécifique plutôt qu'à un autre est nulle. La répartition des molécules à la surface est donc totalement aléatoire et se doit d'être homogène. Dans le cas où il existe des sites énergétiquement favorables à l'adsorption de certaines molécules, ou que les interactions des chaînes latérales influencent fortement l'agencement des molécules suivantes, il est possible dans un cas extrême d'observer une totale ségrégation des molécules à la surface. Enfin, ce qui est sans doute le cas le plus probable, les deux extrêmes co-existent pour différents temps d'incubation et un état intermédiaire est observé. Les trois possibilités sont présentées dans la figure 1.14.

Dans le cas de monocouches possédant des dérivés électroactifs, ces différentes répar-

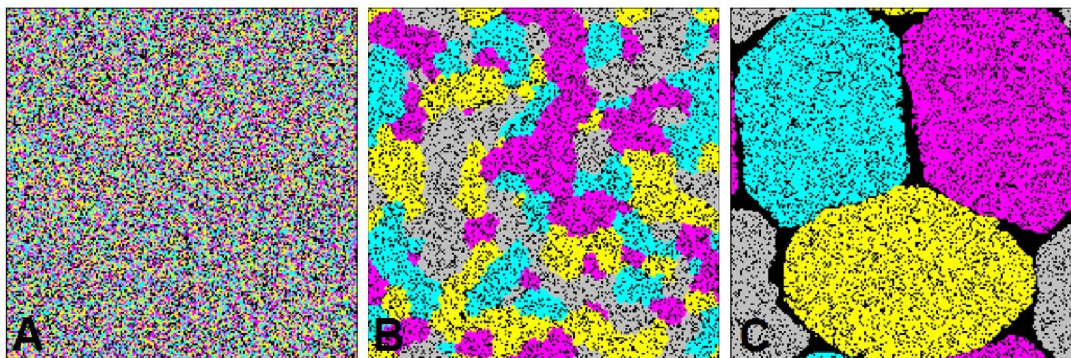


FIGURE 1.14 – Répartitions possibles des molécules à la surface de l'électrode : A) Répartition aléatoire - B) Répartition partiellement ségréguée - C) Répartition totalement ségréguée

titions des molécules à la surface de l'électrode devraient induire des changements non négligeables de l'allure des vagues observées. Levillain *et coll.* ont tenté ainsi, à l'aide de modélisations numériques couplées à des données expérimentales, de corrélérer la répartition des molécules à la surface de l'électrode en fonction des interactions latérales et leurs effets sur la réponse électrochimique.^{95,101–105} Afin d'estimer la probabilité qu'une molécule s'adsorbe préférentiellement à proximité d'un site déjà occupé plutôt que sur un site aléatoire, Mues et Heuer ont réalisé, pour leur part, une simulation informatique en utilisant la méthode Lattice Monte-Carlo (LMC) et en introduisant une composante probabiliste.¹⁰⁶ L'incorporation de cette composante probabiliste à ce modèle très utilisé pour les phénomènes de nucléation-croissance permet de regarder l'évolution d'un système au cours du temps. Les auteurs rapportent ainsi qu'une molécule donnée aurait une probabilité plus importante de s'adsorber à coté d'une autre molécule déjà greffée plutôt que sur un site aléatoire. Il est cependant très complexe de simuler de manière complète par calcul DFT la formation de dérivés soufrés sur or et de prédire ainsi l'adsorption en surface de plusieurs dérivés. En effet, la plupart des calculs DFT se basent sur des clusters d'or ne dépassant pas quelques centaines d'atomes, ce qui est différent du comportement d'une surface d'or. De plus, beaucoup d'interactions doivent être considérées ce qui rend les calculs extrêmement complexes en temps de résolution. Ainsi, il faut considérer les interactions molécules-molécules, molécules-solvant, molécules-surface, surface-solvant, les constantes d'affinités, les constantes cinétiques ... auxquelles peuvent s'ajouter des paramètres supplémentaires comme la présence d'électrolyte support ou bien d'un potentiel de polarisation influant la surface d'or.

Le contrôle précis de la composition en surface de différentes espèces apparaît donc comme un enjeu crucial pour l'élaboration de systèmes mixtes binaires ou tertiaires. Il est indispensable de développer une méthode générique indépendante des temps d'incubation ou des caractéristiques intrinsèques des molécules utilisées. Elle permettrait ainsi l'élaboration de capteurs ou de systèmes biomimétiques de manière aisée à partir de quelques données thermodynamiques en utilisant ainsi peu d'adsorbats. Nous développerons ainsi

les résultats obtenus à l'aide de notre technique dans le chapitre 4.

1.6 Adsorption sous potentiel contrôlé de monocouches d'alcane thiol

Les exemples de formation de monocouches auto-assemblées de dérivés soufrés sur or présentés dans la littérature sont majoritairement réalisés par une simple immersion du substrat dans une solution contenant l'adsorbat à greffer. Cette technique a l'avantage d'être très facile à mettre en œuvre et ne nécessite aucun appareillage. Cependant, pour obtenir des monocouches saturées et organisées, les procédures décrites dans la littérature nécessitent de travailler avec des concentrations élevées en adsorbat (de l'ordre du millimolaire) et les auteurs laissent généralement les électrodes immergées pendant des temps relativement longs (en général 24 h) afin de permettre une bonne réorganisation de la monocouche. Pour pallier ces problématiques, certaines équipes se sont concentrées sur l'élaboration de monocouches assistée par potentiel électrique. Très peu d'exemples existent dans la littérature mais les résultats obtenus sont significativement probant sur la relation entre potentiel à l'électrode et adsorption.

L'idée d'assister la formation des monocouches à l'aide d'un potentiel continu appliqué à l'électrode, découle de données faisant état d'une adsorption et/ou d'une désorption préférentielles à certaines gammes de potentiel. Deux approches contraires sont ainsi détaillées dans la littérature, l'une exposant une adsorption sous potentiel anodique, l'autre sous potentiel cathodique.

Adsorption sous potentiel anodique

C'est la technique « majoritairement » employée. Riepl *et al.* rapportent ainsi une chimisorption d'alcanethiols pour un potentiel idéal de + 0.3 V *vs* ECS dans l'eau à pH neutre, et une concentration en thiols de 5 mM.¹⁰⁷ Les auteurs, par l'étude du courant capacitif, montrent ainsi la chimisorption des dérivés thiols puisque la monocouche formée s'avère résistante à différents rinçages. Ils opposent ces données à la simple physisorption observée lorsqu'ils appliquent un potentiel de - 1.4 V *vs* ECS, le courant capacitif initial étant retrouvé après chaque procédure de rinçage. Cependant, bien qu'ils démontrent un effet du potentiel par l'étude de la variation du courant capacitif, les auteurs ne quantifient pas la concentration surfacique finale à la surface de l'électrode ce qui ne permet pas d'estimer précisément le gain apporté par le potentiel lors du processus d'adsorption.

Lennox et Ma ont par la suite utilisé ce procédé dans l'élaboration de monocouches mixtes binaires.⁹² Bien que les ratios en surface ne correspondaient pas à ceux en solution, ils ont pu mettre en évidence que l'application d'un potentiel légèrement anodique tendait à une

meilleure conservation des proportions en surface qu'en absence de potentiel. Ainsi pour un mélange dans différentes proportions d'hexadecanethiol et de mercaptohexadecanoate, les auteurs observent que pour les SAMs réalisées par simple immersion, la monocouche ne comportait quasi-systématiquement que les dérivés alcanethiols tandis que celles, réalisées sous un potentiel contrôlé de $+ 0.6 \text{ V vs Ag/AgCl}$, comportaient des fractions croissantes en mercaptohexadecanoate.

Comme nous l'avons vu dans la section 1.2 sur les mécanismes d'adsorption, Paik *et al.* avaient montré que le potentiel devait avoir une influence sur l'adsorption des dérivés soufrés en favorisant la réaction d'adsorption des disulfures sous potentiel cathodique et des thiols sous potentiel anodique.²⁷ Ils montrent ainsi qu'un potentiel d'autant plus anodique ($+ 0.5 \text{ V}$ comparé à $+ 0.15 \text{ V}$) accélère l'adsorption des alcanethiols.

Ce potentiel de $+ 0.5 \text{ V}$ a aussi été utilisé pour comprendre le mécanisme d'adsorption de thiols par Meunier-Prest *et al.*¹⁰⁸ Les auteurs démontrent ainsi qu'un potentiel anodique permet de greffer des dérivés thiols dans des temps courts (5 min) pour de faibles concentrations en adsorbats (500 μM). Les auteurs précisent, par ailleurs, qu'ils sont capables dans une certaine mesure, de contrôler les ratios en surface avec une meilleure reproductibilité que dans le cas d'une simple immersion.

Adsorption sous potentiel cathodique

Wang *et al.*¹⁰⁹ ont, pour leur part, mis en évidence l'effet d'un potentiel cathodique pour l'élaboration de SAMs à base de dérivés thiols ce qui va pourtant à l'encontre des résultats présentés par Riepl *et al.*¹⁰⁷ et du mécanisme proposé par Paik *et al.*²⁷ Ainsi, ils démontrent que l'application d'un potentiel de $- 1.5 \text{ V vs Ag/AgCl}$ permet de réaliser des monocouches denses en moins de 1 min pour une concentration en solution de 100 μM . L'ensemble des conditions expérimentales est rassemblé dans le tableau 1.1.

Concentration en solution	Potentiel appliqué	Temps	Réf
5 mM	$+ 0.3 \text{ V}$ ^[a]	15 min	Riepl ¹⁰⁷
5 mM	$+ 0.2 \text{ V}$ à $+ 0.6 \text{ V}$ ^[b]	10 min	Lennox ⁹²
1 mM	$+ 0.15 \text{ V}$ à $+ 0.5 \text{ V}$ ^[b]	5 min	Paik ²⁷
0.5 mM	$+ 0.5 \text{ V}$ ^[b]	5 min	Meunier-Prest ¹⁰⁸
0.1 mM	$- 1.5 \text{ V}$ ^[b]	1 min	Wang ¹⁰⁹

Tableau 1.1 – Comparatif des conditions d'adsorption d'alcanethiols sous potentiel contrôlé issues de la littérature. ^[a] vs ECS ^[b] vs Ag/AgCl

Il apparaît donc que le mécanisme de formation des SAMs sur or assisté par potentiel n'est pas clairement identifié. Ainsi, certains groupes de recherche appliquent un potentiel

cathodique tandis que d'autres vont appliquer un potentiel anodique. Bien que les concentrations en adsorbat soient plus faibles que celles usuellement utilisées dans la littérature (0.1 mM pour Wang *et al.* en comparaison au 1 mM usuel), nous allons voir qu'il est encore possible de diminuer cette concentration tout en formant une monocouche saturée.

1.7 Suivi électrochimique de la formation de SAMs sur or

Nous avons récemment développé au sein du laboratoire une nouvelle technique pour l'élaboration de monocouches.¹¹⁰ Elle permet non seulement de réduire considérablement les temps de formation de la SAM mais aussi et surtout de permettre un suivi *in situ* et en temps réel de l'adsorption de dérivés soufrés possédant une sonde électrochimique. Par ailleurs, il a été possible de réduire de manière significative les concentrations de l'adsorbat en solution nécessaires à l'élaboration de SAMs denses. Ainsi, avec un maximum de 10 μM en solution, il est possible d'obtenir une monocouche à saturation en un temps inférieur à 10 min. Cette méthode nous a également permis de déterminer relativement facilement les constantes d'affinité des molécules étudiées vis-à-vis de la surface d'or.

1.7.1 Principe de la technique et résultats antérieurs

La technique employée dans cette thèse est une méthode d'analyse électrochimique. Un montage standard, consistant en une cellule électrochimique à trois entrées sous atmosphère inerte comportant une électrode de référence (électrode au calomel saturé ou ECS) séparée du milieu par une allonge en verre fritté, une contre-électrode de platine et une électrode de travail en or polycristallin, a été utilisé. Comme il s'agit d'une analyse électrochimique, nous favoriserons donc l'utilisation d'adsorbats électroactifs qui permettent une réponse directe en voltammétrie cyclique. L'électrode a été polarisée à un potentiel donné durant tout le processus de formation de la SAM. Enfin, nous avons tiré profit de la grande affinité des dérivés disulfures cycliques pour l'or lors de l'élaboration des monocouches, utilisant de ce fait des molécules contenant un motif 1,2-dithiolane.

Choix du potentiel de polarisation

Afin de favoriser l'adsorption de nos composés sous potentiel appliqué, une large gamme de potentiel allant de -1 V à $+0.3\text{ V}$ *vs* ECS a été étudiée. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure 1.15.

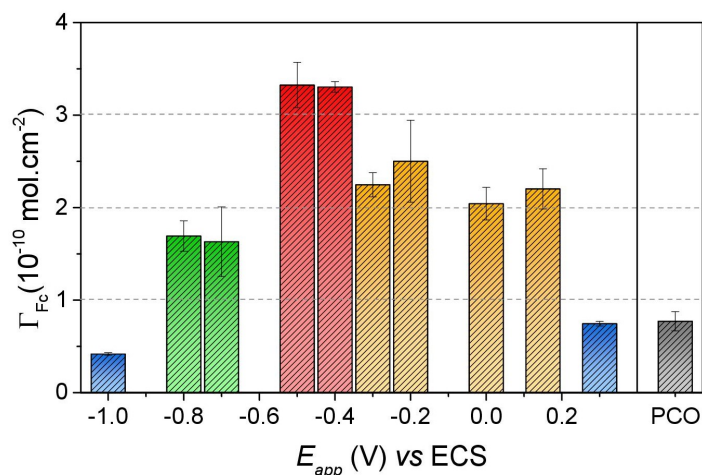


FIGURE 1.15 – Etude de l’influence du potentiel sur la concentration surfacique de la monocouche (exprimée en 10^{-10} mol.cm $^{-2}$) pour une concentration en dérivé en solution de 1 μ M après 39 min de polarisation — (■) Γ inférieure à 1; (■) Γ compris entre 1 et 2; (■) Γ compris entre 2 et 3; (■) Γ supérieure à 3. — (■) En circuit ouvert pendant 1 h à 1 μ M

Nous remarquons tout d’abord que l’application d’un potentiel permet d’augmenter, de manière significative, la quantité d’adsorbat à la surface de l’électrode. En effet, après 1 h d’immersion en circuit ouvert (PCO) à une concentration de 1 μ M, la concentration surfacique est inférieure à 1×10^{-10} mol.cm $^{-2}$. Par ailleurs, le potentiel le plus adapté pour le greffage de nos dérivés semble être un potentiel de -0.4 V *vs* ECS. En effet, c’est le potentiel qui permet d’obtenir les plus fortes concentrations surfaciques avec la plus grande reproductibilité. A titre d’exemple à 1 μ M, une concentration surfacique de 3.3×10^{-10} mol.cm $^{-2}$ avec un écart type inférieur à 2 % a été obtenue. Ce choix de potentiel est par ailleurs en accord avec les résultats obtenus par Paik *et al.* qui proposaient un processus cathodique pour l’adsorption des disulfures.²⁷ A titre informatif, comme l’a démontré notre équipe, un potentiel supérieur à $+0.5$ V empêche l’adsorption ou entraîne la désorption des dérivés dithiolanes.¹¹⁰

Principe

Il est dès à présent important de souligner qu’à un potentiel de -0.4 V, les dérivés dithiolanes ne subissent aucune transformation électrochimique. Ce point sera abordé plus en détail lors de la caractérisation électrochimique des différents composés utilisés.

La technique consiste en l’immersion de l’électrode d’or dans une solution contenant l’adsorbat à une concentration donnée et préalablement dégazée à l’argon pour minimiser la formation d’oxyde d’or. Un potentiel de -0.4 V est appliqué à l’électrode et une voltammétrie cyclique à haute vitesse de balayage (10 V.s $^{-1}$) est réalisée pour échantillonner la quantité d’adsorbats greffés à un instant donné. Le potentiel de polarisation est de nouveau appliqué durant une dizaine de secondes avant qu’une nouvelle voltammétrie cyclique soit réalisée. Ce processus est répété « n » fois pour un temps total d’environ 27

min. Le choix d'une haute vitesse de balayage est la conséquence de la désorption observée des dérivés dithiolanes au dessus d'un potentiel de + 0.5 V. Ainsi à 10 V.s^{-1} , le temps pendant lequel l'électrode est à un potentiel supérieur à + 0.5 V (environ 100 ms) devient négligeable à l'échelle de l'expérience (cela correspond à un total de 10 s après 100 cycles). Une vue schématique de la procédure d'adsorption est représentée dans la figure 1.16.

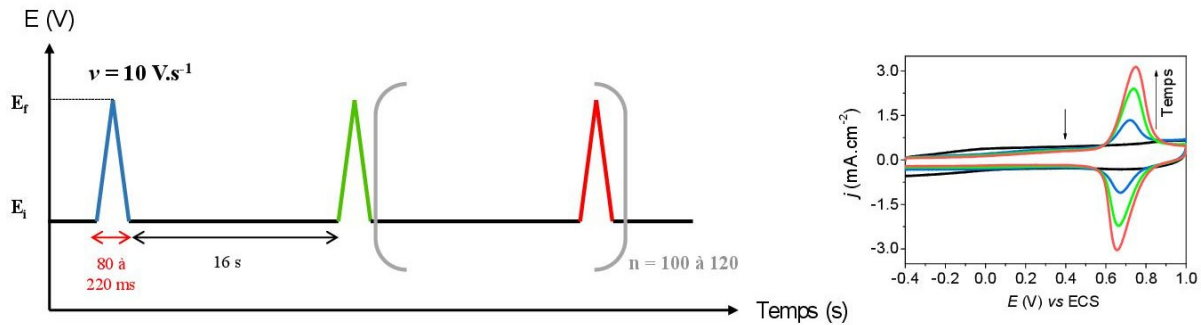


FIGURE 1.16 – Vue schématique de la procédure utilisée pour le greffage des molécules possédant un motif 1,2-dithiolane.

La gamme de potentiel utilisée pour la voltammétrie cyclique est comprise entre - 0.4 V (potentiel de polarisation) et + 1.0 V. Cela permettra d'échantillonner l'ensemble des dérivés électroactifs synthétisés, puisque les potentiels standards du ferrocène dans nos dérivés vont de + 0.4 V à + 0.7 V, sans altérer le groupement dithiolane qui s'oxyde au-delà de + 1.1 V.

1.7.2 Avantages et possibilités de la technique utilisée

Le signal obtenu par voltammétrie cyclique ne résulte que des espèces adsorbées à la surface des électrodes. En effet, la composante faradique des molécules en solution, qui diffusent jusqu'à l'électrode, devient négligeable pour des concentrations inférieures à $50 \mu\text{M}$. Il est donc possible de réaliser le suivi *in situ* sans devoir analyser la quantité d'espèces adsorbées dans une solution vierge.

La possibilité de réaliser une succession de voltammétries cycliques *in situ* de manière continue durant le temps de l'expérience permet par ailleurs de réaliser ce suivi en temps réel. Ceci permet d'évaluer de manière immédiate la quantité d'adsorbats à un temps bien défini. En effet, lors de l'analyse dans une solution vierge, il existe un temps mort entre le moment où l'électrode est retirée et celui où elle est rincée. Durant ce temps, l'électrode est toujours en contact avec la solution contenant l'adsorbat et celui-ci continue de s'adsorber ce qui résulte en une baisse de reproductibilité des expériences.

Enfin, l'utilisation de techniques électrochimiques telles que la voltammétrie cyclique permet une quantification des molécules à la surface des électrodes selon l'équation 1.26.

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (1.26)$$

avec Γ (en mol.cm^{-2}) correspondant à la concentration surfacique, Q (en C) correspondant à la charge totale transférée, " n " correspondant au nombre d'électrons transférés (1 dans le cas d'un ferrocène), F correspondant à la constante de Faraday ($96485 C.\text{mol}^{-1}$) et A correspondant à l'aire de l'électrode (0.02 cm^2 sauf indication contraire).

La quantification en temps réel permet ainsi de s'assurer de la saturation de la surface, ce qui n'est pas le cas avec la plupart des méthodes spectroscopiques qui considèrent que la monocouche est formée lorsqu'un plateau est atteint. Ceci est un point particulièrement important puisque nous verrons qu'un plateau ne traduit pas forcément une saturation de la surface mais simplement un équilibre thermodynamique entre adsorption et désorption.

1.8 Conclusions

Bien que connu depuis maintenant plus de trente ans, le mécanisme de formation des monocouches auto-assemblées de dérivés soufrés sur or et les phénomènes sous-jacents qui en résultent, tels que la prévision de la composition d'une monocouche mixte ou bien la nature de la liaison or-soufre avec la dualité thiol-disulfure, sont toujours débattus. Comme nous l'avons vu, bien que de nombreuses études aient été menées, peu d'exemples montrent un suivi *in situ* et en temps réel de cette formation. L'effet du potentiel sur la cinétique n'a été que très peu étudié et la majorité des exemples cités fait état d'une adsorption selon une cinétique de Langmuir. Cependant, de récentes études montrent clairement que l'adsorption par nucléation-croissance serait une piste à privilégier. Pour des applications biologiques à des fins de conceptions de capteurs, il est primordial de concevoir un procédé qui permettrait très aisément et avec peu de matière, la fabrication de détecteurs dont la composition serait prédéterminée à partir de paramètres connus, et qui permettrait une quantification simple et rapide des molécules greffées.

Synthèses et Caractérisations des dérivés soufrés

2.1 Introduction

Ce chapitre s'articule autour des différentes stratégies de synthèse employées pour l'élaboration des dérivés soufrés étudiés. En effet, les trois parties de la molécule (ou adsorbat), à savoir la fonction d'ancrage, l'espaceur et le groupe terminal (figure 1.1), peuvent être modifiées. En jouant sur la nature du groupe d'ancrage, il est possible de changer l'affinité de la molécule pour la surface d'or. Faire varier l'espaceur peut induire des effets notamment sur les interactions intermoléculaires au sein de la monocouche. Enfin, en modifiant le groupe terminal, le potentiel standard de la sonde varie et peut être ainsi ajusté selon les besoins.

Toutes les molécules présentées dans ce chapitre ont été caractérisées par RMN du proton et du carbone. Les molécules d'intérêt ont en outre été analysées par spectrométrie de masse. L'ensemble de ces données est détaillé dans la partie expérimentale. La figure 2.1 résume l'ensemble des molécules étudiées, regroupées selon leur similitude. Les composés **5** et **8** (carrés violets) correspondent aux molécules les plus étudiées. Leurs propriétés seront présentées tout au long de ce manuscrit et ces molécules serviront de point de comparaison avec les autres systèmes synthétisés et présentés ici.

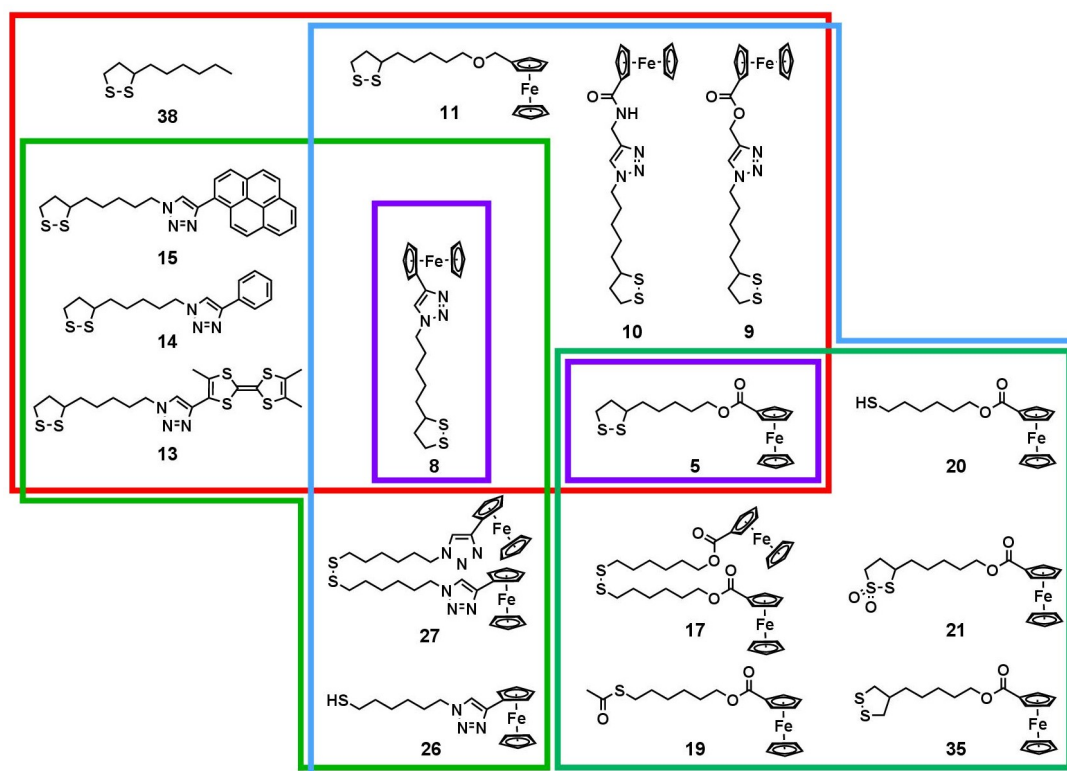


FIGURE 2.1 – Ensemble des molécules cibles synthétisées - (—) molécules possédant le même groupe d'ancrage; (—) molécules possédant la même sonde rédox; (—) molécules possédant le même espaceur.

2.2 Synthèse des dérivés dithiolanes - variation de l'espaceur

L'objet de cette thèse est notamment le suivi cinétique de la formation de monocouches auto-assemblées à partir de dérivés soufrés et en particulier de dérivés 1,2-dithiolane, alkylés en position 3 dite « asymétrique », dont le motif est présenté dans la figure 2.2.

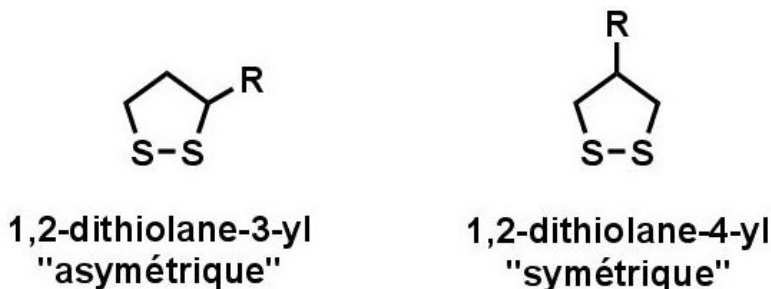


FIGURE 2.2 – Motif 1,2-dithiolane asymétrique et son analogue symétrique.

A cette fin, nous avons décidé dans un premier temps, pour ces dérivés 1,2-dithiolane, de faire varier le lien entre la sonde ferrocène et la chaîne alkyle. La seule modification du lien a pour but de conserver un même groupe d'ancrage et une même sonde électrochimique pour une étude comparative des SAMs obtenues. Outre l'effet sur les interactions intermoléculaires au sein de la monocouche, la variation de la nature du lien permet de moduler le potentiel standard de la sonde. Par exemple, le potentiel standard du couple ferrocénium/ferrocène (Fc^+/Fc) est de + 0.40 V *vs* ECS dans l'acétonitrile mais celui de l'acide ferrocenecarboxylique, dans les mêmes conditions, est déplacé à + 0.65 V *vs* ECS en raison de l'effet attracteur de la fonction acide sur le ferrocène rendant l'oxydation de ce dernier plus difficile.¹¹¹

Ainsi trois liens différents ont été introduits à savoir les fonctions ester, triazole et éther. Nous développerons cette stratégie pour la série des dérivés dithiolanes mais elle sera applicable à l'ensemble des composés faisant l'objet de cette thèse. La molécule commerciale permettant l'élaboration de tous les dérivés 1,2-dithiolanes est l'acide thioctique (ou α -lipoïque). Sa modification a permis l'élaboration des précurseurs employés lors des différents couplages avec la sonde électrochimique.

Il est important de souligner que les dérivés dithiolanes sont relativement instables et qu'à forte concentration ou à sec, ils peuvent polymériser spontanément à la lumière ou à des températures élevées.¹¹² Des précautions particulières ont été prises pour limiter ces problèmes. Les dérivés ont ainsi été conservés au congélateur à l'abri de la lumière et l'évaporation de tous les solvants a été réalisée à une température maximale de 30 °C. Ces précautions ne s'avèrent toutefois pas efficaces sur de longues périodes ; la stabilité est très variable d'un composé à l'autre et difficilement prédictible.

2.2.1 Synthèse des précurseurs alcool et azoture

En partant de l'acide thioctique, il est possible de réaliser la synthèse d'un précurseur clé, l'alcool thioctique **2**, en deux étapes (figure 2.3). La première correspond à la réduction de la fonction acide par les hydrures d'aluminium lithium. Cette réaction induit également la rupture du pont disulfure, confirmée par l'apparition d'une bande à 2550 cm^{-1} sur le spectre infrarouge, et caractéristique de la liaison S-H des thiols. De ce fait, une oxydation du dithiol intermédiaire avec le dioxyde de manganèse activé est nécessaire pour obtenir l'alcool **2**. Ces deux étapes ont un rendement global quantitatif.

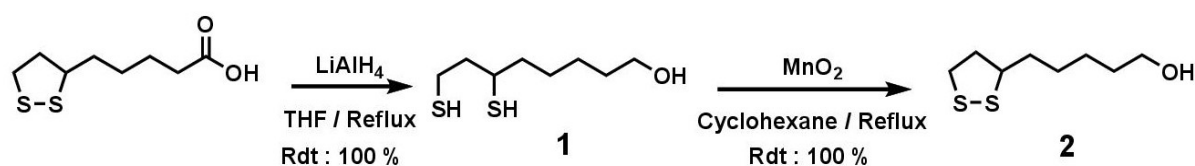


FIGURE 2.3 – Synthèse de l'alcool thioctique **2**.

A partir de l'alcool **2**, il est possible de synthétiser un autre précurseur en activant la fonction alcool par méthylation et en la substituant par une fonction azoture selon le schéma réactionnel de la figure 2.4. La formation du dérivé méthyloxy **3** est attestée par RMN avec l'apparition d'un singulet à 2.98 ppm, intégrant pour trois protons, caractéristique du groupement méthyloxy. Ce signal disparaît par la suite lors de la formation de l'azoture et est couplé à un déplacement du CH_2 en α du méthyloxy, initialement à 4.19 ppm, à 3.25 ppm pour le dérivé azoture. Par ailleurs, le spectre infrarouge de **4** montre deux bandes caractéristiques des elongations du groupement N_3 à 1257 et 2096 cm^{-1} .

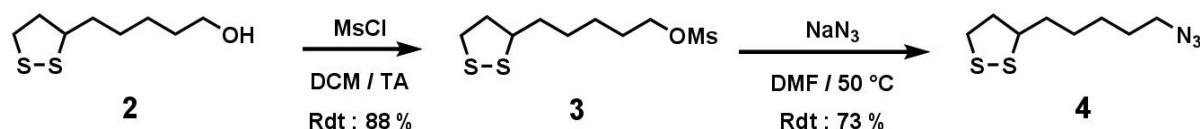


FIGURE 2.4 – Synthèse du dérivé azoture **4** à partir de l'alcool thioctique **2**.

A partir des dérivés **2** et **4**, la grande majorité des molécules dithiolanes utilisées dans cette thèse a pu être obtenue. Elles ont été synthétisées en mettant en jeu l'estérification de Steglich, la réaction click de Huisgen et Sharpless ou la formation d'éther selon Williamson, et possèdent pour la plupart un groupe d'ancrage de type [1,2-dithiolane-3-yl].

2.2.2 Formation du lien ester par estérification de Steglich

La formation du lien ester a été réalisée *via* l'estérification de Steglich.¹¹³ Elle consiste en la réaction d'un alcool avec un acide carboxylique en présence d'une quantité stœchiométrique d'un dérivé carbodiimide et d'une quantité catalytique de diméthylaminopyridine (DMAP), selon le mécanisme de la figure 2.5.

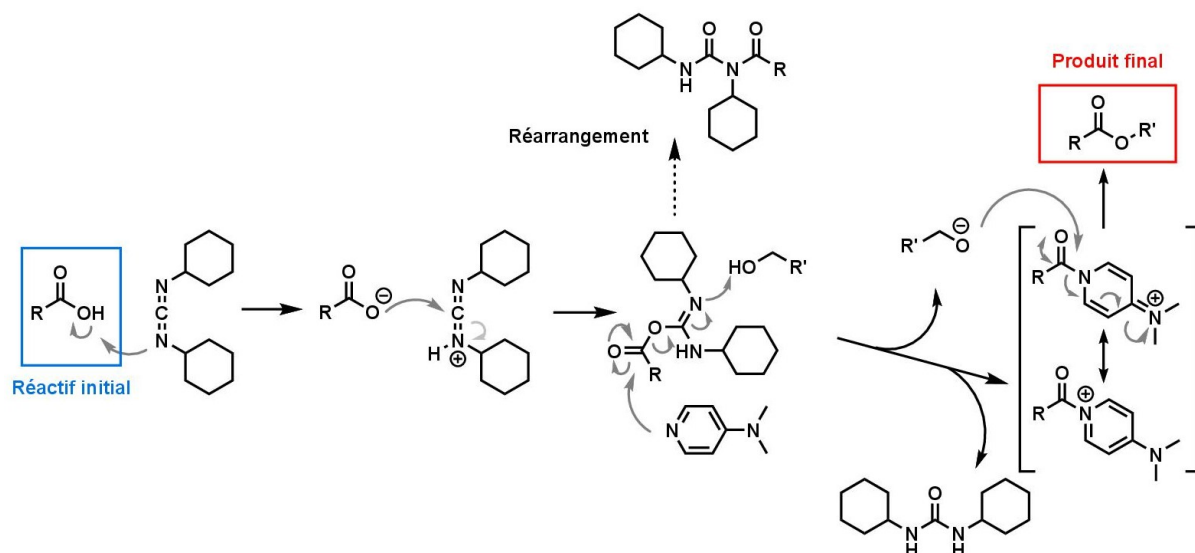


FIGURE 2.5 – Mécanisme d'estérification de Steglich en présence de DMAP.

Contrairement à l'estérification de Fischer, réalisée en milieu acide fort, l'estérification de Steglich permet un rendement théorique quantitatif en empêchant l'hydrolyse de l'ester formé.

Il est important de souligner le rôle crucial du nucléophile DMAP ajouté en quantité catalytique. En effet, la cinétique de réaction entre l'adduit acide/carbodiimide et l'alcool est lente. L'ajout de DMAP dans le milieu réactionnel permet de former un acide « activé » beaucoup plus réactif, ce qui facilite l'attaque de l'alcoolate et accélère la réaction. En effet, cette attaque doit être suffisamment rapide afin de défavoriser la réaction de réarrangement entre l'adduit carbodiimide et l'acide carboxylique. La DMAP agit ainsi comme un agent de transfert d'acyle.

Le dérivé dithiolane ester ferrocène **5** peut ainsi être synthétisé à partir de l'alcool **2** et de l'acide ferrocèncarboxylique en présence de 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC) et de DMAP selon la réaction présentée dans la figure 2.6 avec un rendement expérimental de 80 %.



FIGURE 2.6 – Formation de l'ester **5**.

La spectre de masse a montré un pic $m/z = 404.0$, masse molaire attendue pour le dérivé **5**. De plus, la formation de l'ester est confirmée par son spectre RMN ^1H avec l'apparition d'un set de trois signaux (2H, 2H et 5H) caractéristiques des neuf hydrogènes du ferrocène substitué ainsi qu'un triplet centré à 4.21 ppm correspondant au CH_2 en α de l'oxygène, initialement centré à 3.64 ppm pour l'alcool **2**.

2.2.3 Formation du lien triazole par couplage de Huisgen catalysé au cuivre

A partir du dérivé azoture **4**, il est possible de réaliser une cycloaddition 1,3-dipolaire avec un alcyne vrai. Cette cycloaddition découverte puis étudiée par Huisgen à partir de 1963 permet la formation d'un cycle triazole de grande robustesse.^{114–116} Sa variante, catalysée par du cuivre(I) (CuACC) fait partie des « réactions click », comme l'a défini Sharpless en 2001, en raison de son rendement élevé et de la grande variabilité des substrats utilisables. La CuACC permet, en outre, la formation exclusive dans des temps courts du régioisomère 1,4 comme l'ont démontrée Sharpless¹¹⁷ et Meldal.¹¹⁸ Bien qu'il ne soit pas totalement élucidé, un mécanisme plus détaillé de cette cycloaddition a été proposé par Fokin en 2013 et est représenté dans la figure 2.7.¹¹⁹

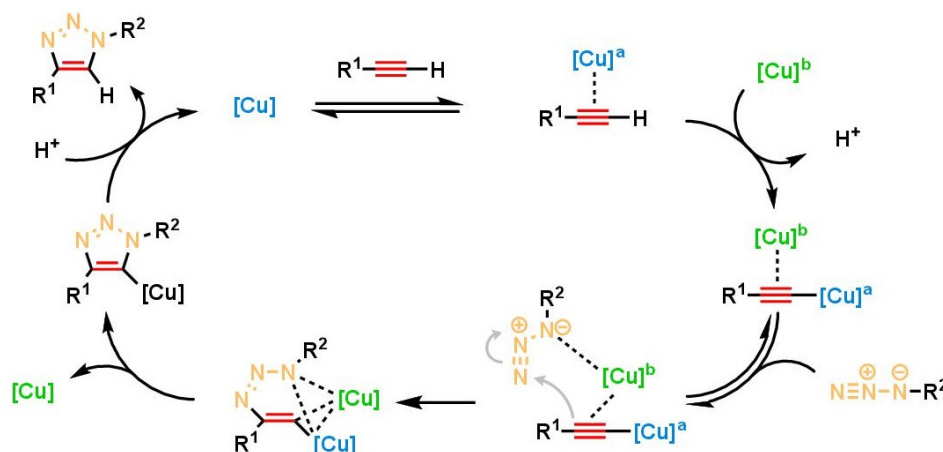


FIGURE 2.7 – Mécanisme de la cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par le cuivre(I) (CuAAC) selon Fokin.¹¹⁹

Les auteurs y réalisent un marquage isotopique du cuivre pour expliquer le mécanisme réactionnel avec deux centres cuivres. D'autres mécanismes avec deux centres cuivres ont depuis été proposés.^{120–122}

A l'aide de ce couplage, une large gamme de composés a été synthétisée, électroactifs ou non. Les synthèses impliquent le précurseur triazole **4** et des dérivés possédant une fonction alcyne terminale. Les alcynes utilisés proviennent soit de sources commerciales comme l'éthynylferrocène, soit ont été synthétisés. Le composé **6** provient de la réaction entre l'acide ferrocénecarboxylique et l'alcool propargylique, et **7** avec la propargylamine. L'ensemble des molécules cibles possédant un cycle triazole et une sonde ferrocène est présenté dans la figure 2.8.

Outre l'apparition des signaux caractéristiques d'un ferrocène mono-substitué, la réussite du couplage CuAAC est attestée par l'apparition d'un singulet à des déplacements chimiques très élevés (compris entre 7.4 et 7.8 ppm) caractéristique d'un proton particulièrement déblindé, attribué au CH du cycle aromatique triazole. Par ailleurs, le CH₂ de

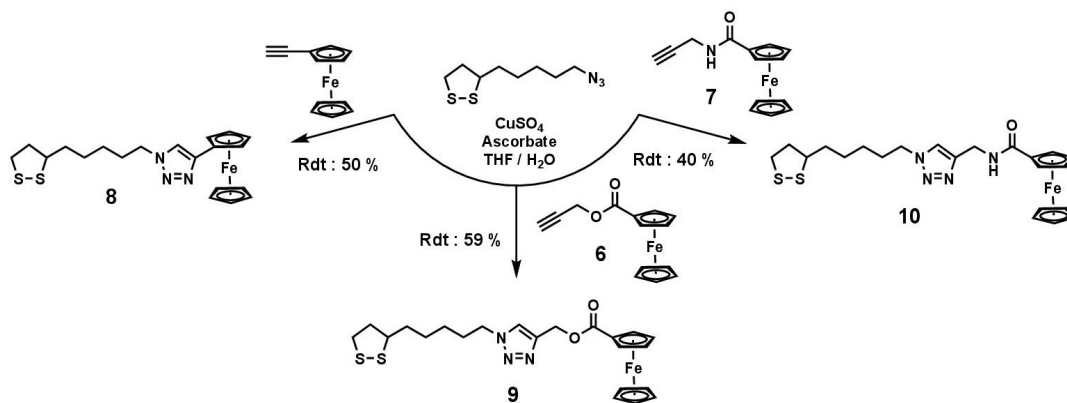


FIGURE 2.8 – Synthèses des dérivés ferrocènes comportant un cycle triazole et un groupe d’ancrage de type dithiolane.

la chaîne alkyle en α du triazole est aussi déblindé, entraînant un déplacement chimique de ces protons à 4.36 ppm alors qu’il n’était que de 3.25 ppm dans le dérivé azoture **4**. En RMN ^{13}C , le déplacement chimique de ce même CH_2 initialement centré à 62.8 ppm pour l’azoture est positionné à 50.1 ppm après la cycloaddition. Les rendements de ces cycloadditions sont compris entre 40 % et 60 %. Les structures des composés **8** à **10** ont, par ailleurs, été confirmées par spectrométrie de masse avec une masse $m/z = 427.08$ ($m/z_{\text{théorique}} = 427.08$) pour le dérivé **8**, $m/z = 485.08$ ($m/z_{\text{théorique}} = 485.09$) pour **9** et $m/z = 484.11$ ($m/z_{\text{théorique}} = 484.11$) pour **10**.

2.2.4 Formation du lien éther

Le lien éther est formé selon une procédure rapportée par Mamane et Allali.¹²³ En présence de triflate d’aluminium en quantité catalytique (1% mol), il est possible de réaliser à température ambiante le couplage entre le ferrocène méthanol et l’alcool thioctique **2** avec un rendement de 60 % (figure 2.9).

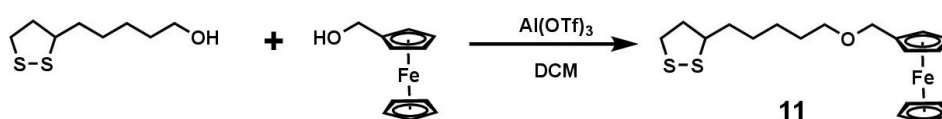


FIGURE 2.9 – Synthèse du dérivé éther **11**.

Le spectre RMN ^1H du produit montre l’apparition de trois signaux attribuables au ferrocène ainsi que l’apparition d’un singulet intégrant pour deux protons correspondant au CH_2 positionné entre l’oxygène et le ferrocène.

2.2.5 Conclusions

Dans un premier temps une série de dérivés dithiolanes possédant le même groupe ferrocényle comme sonde électrochimique a été réalisée. Par différents types de couplages,

le lien entre la chaîne alkyle et la sonde, permettant d'en moduler ses propriétés rédox comme nous le verrons dans le chapitre 3, a pu être modifié. De plus, dans ce même chapitre, nous montrerons que la modification du lien peut entraîner une variation de la cinétique d'adsorption. Enfin, cette diversité des potentiels électrochimiques sera un atout majeur lors de la conception de monocouches mixtes puisqu'il sera possible de suivre simultanément l'adsorption de différents composés (Chapitre 4).

2.3 Modification du groupe terminal

A partir du dérivé azoture **4**, la synthèse de molécules possédant des fonctions terminales autres que le ferrocène a été réalisée. Ainsi, le dérivé **13** portant un groupement trimethyltetrathiafulvalène (Me₃TTF) a été préparé selon le schéma de retro-synthèse présenté dans la figure 2.10.

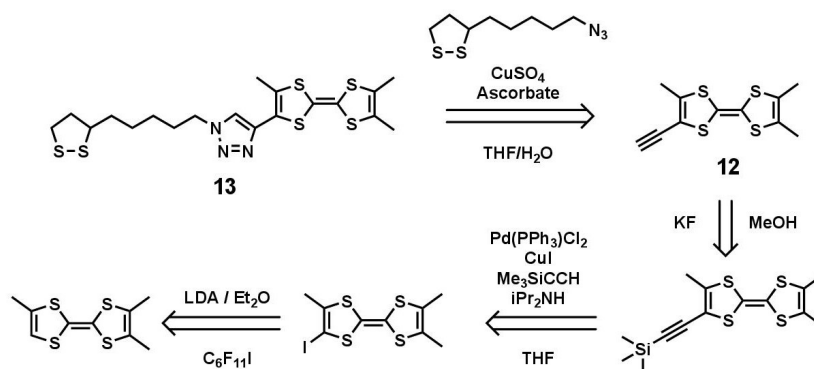


FIGURE 2.10 – Rétro-synthèse du dérivé TTF **13**.

A partir du Me₃TTF alcyne silylé, synthétisé par l'équipe de Dominique Lorcy (Laboratoire MaCSE - Université de Rennes 1), déprotégé à l'aide de fluorure de potassium pour élaborer l'alcyne **12**, un couplage entre le dérivé **12** et l'azoture **4** par réaction de Huisgen comme décrit précédemment a été réalisé. Le rendement de la réaction est cependant très faible (inférieur à 10 %) en raison de la grande difficulté de purification du produit obtenu. En effet, le dérivé **13** se dégrade facilement sur silice et s'oxyde assez rapidement en solution (notamment dans le chloroforme) pour former des radicaux ou des dimères. Ces produits de dégradation se retrouvent dans le spectre RMN du brut (dans CD₂Cl₂) avec l'apparition de trois singulets correspondant au proton du triazole des dérivés TTF, TTF^{•+} et TTF²⁺. A noter qu'un élargissement du signal du proton du triazole du TTF^{•+} est observé en raison du caractère radicalaire de la molécule.

En parallèle, deux molécules non-électroactives ont été synthétisées soit par couplage avec un éthynylbenzène soit avec un éthynylpyrène (figure 2.11).

Comme pour tous les dérivés triazoles, nous noterons l'apparition, sur les spectres RMN du proton, d'un singulet relatif au proton du cycle triazole en plus des protons portés par les

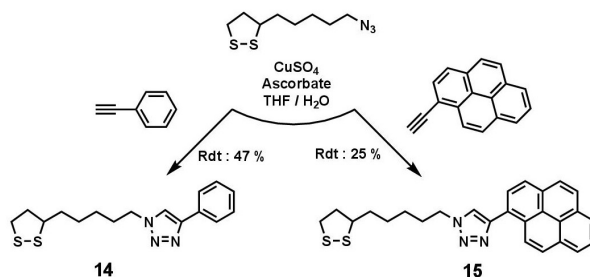


FIGURE 2.11 – Synthèses des dérivés non-électroactifs **14** et **15**.

cycles aromatiques. Dans le cas du dérivé pyrène **15**, qui ne présente qu'un multiplet non défini pour les protons aromatiques, la présence de l'intégralité des signaux des carbones en RMN ^{13}C entre 124 et 132 ppm, confirme l'obtention du produit.

En conclusion, à partir du dérivé azoture **4**, les synthèses de trois dérivés supplémentaires, dont deux non-électroactifs, ont pu être réalisées. Ces dérivés possèdent un système π -conjugué plus ou moins étendu couplé au cycle triazole qui pourra ainsi renforcer les interactions intermoléculaires par π -stacking notamment.

2.4 Modification du groupe d'ancrage

Bien que le sujet de cette thèse soit essentiellement centré sur l'adsorption des dérivés comportant un cycle dithiolane, il apparaissait indispensable de tester la procédure d'adsorption développée dans notre laboratoire sur d'autres dérivés électroactifs, en modifiant la nature du groupe d'ancrage. Nous avons ainsi étudié et comparé l'adsorption des disulfures cycliques et linéaires dans un premier temps, puis celle des dérivés disulfures en général et des thiols dans un second temps, cette dualité portant toujours à débat dans la littérature. Cependant, d'autres composés ont été également synthétisés comme un thiosulfonate cyclique ou encore un thioester. Nous présentons dans cette partie les différentes synthèses qui ont permis l'obtention de tous ces dérivés dans la série ester et dans la série triazole.

2.4.1 Dérivés esters

La synthèse du disulfure **17** est une synthèse relativement aisée en deux étapes avec un couplage oxydant de deux molécules de 6-mercaptohexan-1-ol puis une estérification selon Steglich entre les groupes alcools et l'acide ferrocène-carboxylique (figure 2.12). Le rendement global de cette synthèse est de 63 % et l'obtention du dérivé désiré est attestée par spectrométrie de masse avec un pic pour l'ion moléculaire à $m/z = 690$. En outre, comme pour le dérivé thiooctique **5**, nous noterons un déplacement chimique pour le CH_2 en α de l'oxygène à 4.21 ppm caractéristique des esters (initialement à 3.63 ppm pour l'alcool).

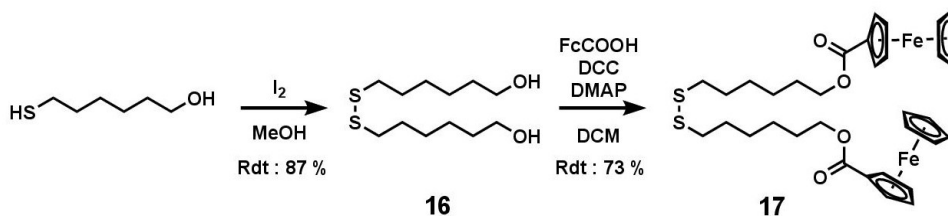


FIGURE 2.12 – Synthèse en deux étapes du dérivé disulfure ester **17**.

La synthèse du dérivé thiol nécessite en revanche plus d'étapes. En effet, il est impossible de réaliser la réaction de Steglich directement sur le 6-mercaptohexan-1-ol. La fonction thiol étant plus nucléophile que l'alcool, cela conduirait à la formation du thioester et non de l'ester voulu. La formation du dérivé thiol en trois étapes à partir de 6-bromohexan-1-ol a donc été privilégiée. La procédure consiste en la formation de la liaison ester par couplage entre le 6-bromohexanol et l'acide ferrocèncarboxylique, puis en la substitution nucléophile du bromure par le thioacétate de potassium (dérivé thioester **19**). Ce dérivé est ensuite converti en thiol **20** par hydrolyse, selon le schéma réactionnel présenté dans la figure 2.13.

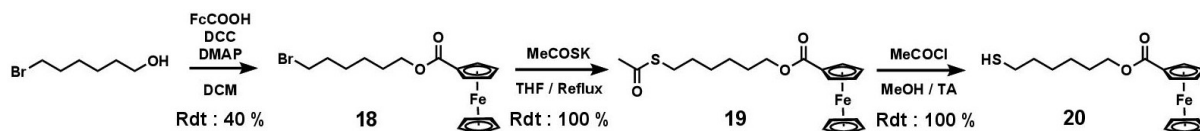


FIGURE 2.13 – Synthèse en trois étapes permettant l'obtention successive des dérivés thioester **19** et thiol **20**.

Le rendement global de cette synthèse en trois étapes est de 40 %; seule la première étape de couplage est véritablement limitante. En effet, les étapes de thioestérification et d'hydrolyse du thioester sont quantitatives. La preuve de l'obtention du thioester **19** est apportée par la présence d'un singulet à 2.32 ppm, intégrant pour trois protons, et correspondant au méthyle du thioester en RMN ^1H . En revanche, les spectres RMN des molécules **17** et **20** sont très similaires. Bien que la masse montre un pic pour l'ion moléculaire différent, le degré de pureté est estimé par RMN. Il est important de souligner que leur différenciation se fait uniquement sur le couplage des protons en α du soufre. En effet, dans un solvant deutéré aprotique comme le chloroforme, il existe un couplage entre le CH_2 en α du soufre et le proton porté par le thiol ce qui donne un quadruplet pour le dérivé thiol **20**. En revanche, dans le cas du disulfure **17**, ce couplage n'existe pas et le signal RMN résultant a donc la structure fine d'un triplet. La figure 2.14 illustre ainsi, à titre d'exemple, cette différence pour un échantillon de mercaptohexanol contaminé par son homologue disulfure. Cette différence quadruplet/triplet permet de distinguer de manière générale et non ambiguë les thiols de leurs disulfures correspondants. A noter que pour nos composés, la variation du déplacement chimique du carbone en α du soufre (inférieure à 1 ppm) n'est pas assez significative pour distinguer le thiol du disulfure. Il

en va de même vis-à-vis de l'intensité des bandes en spectroscopie infrarouge.

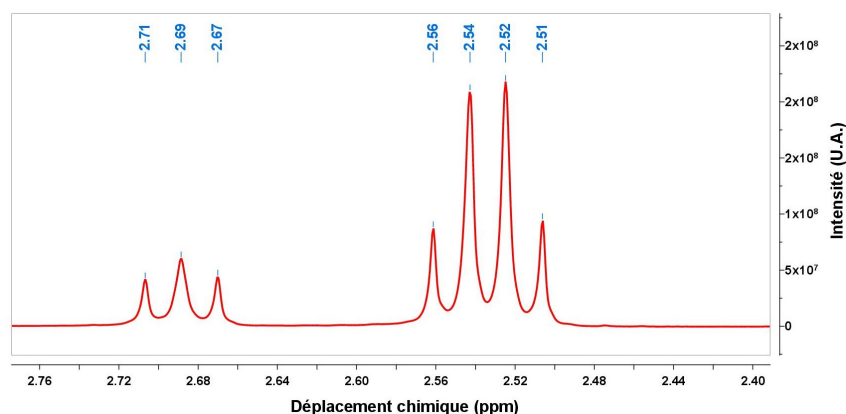


FIGURE 2.14 – Exemple de différence de couplages scalaires entre un thiol et un disulfure — Spectre RMN ^1H dans CDCl_3 centrée sur le CH_2 en α du soufre pour le mercaptohexanol ($\delta = 2.53$ ppm, quadruplet) et le disulfure **16** ($\delta = 2.69$ ppm, triplet).

La synthèse du dérivé **21** comportant le cycle 1,1-dioxyde-1,2-dithiolane (thiosulfone cyclique) est réalisée suivant une réaction photocatalysée en présence d'oxygène de l'air et du photocatalyseur tétraphénylporphyrine (TPP).¹²⁴ Elle conduit à la formation des dérivés mono- et dioxydés en proportion 33 % et 66 % respectivement. Seul le dérivé dioxydé a été isolé. Ainsi le composé 1,1-dioxyde-1,2-dithiolane-3-hexylferrocenecarboxylate **21** a été obtenu par ajout de TPP en quantité catalytique (10 %–mol) à une solution du dithiolane **5** en présence d'oxygène de l'air, de lumière naturelle et à température ambiante selon la réaction présentée dans la figure 2.15.

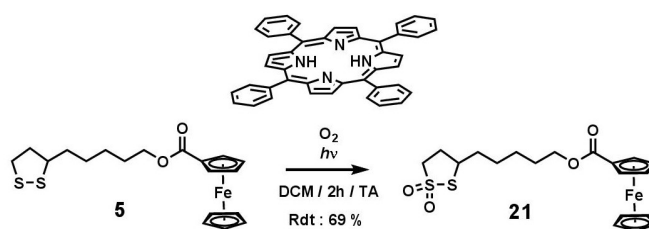


FIGURE 2.15 – Synthèse photocatalysée pour l'obtention du dérivé **21**.

Le rendement de la réaction est de 69 % pour le dérivé **21**. Outre sa couleur verte, ce composé se distingue notamment du dérivé **5** par le déplacement chimique des protons du cycle dithiolane. Ainsi, un dédoublement du signal des protons du CH_2 en α du soufre est observé. Les 2H centrés à 3.14 ppm pour **5** se dédoublent à 3.47 et 3.58 ppm dans le dérivé **21**, chacun intégrant pour un proton. Les autres protons du cycle sont aussi plus déblindés en raison de l'effet attracteur des oxygènes et passent ainsi respectivement de 1.93, 2.45 et 3.58 à 2.29, 2.67 et 4.20 ppm. Par ailleurs, l'analyse du spectre infrarouge montre l'apparition d'une bande à 1311 cm^{-1} ainsi qu'un accroissement de la bande à 1132 cm^{-1} , relatifs à la vibration d'élongation de la liaison $\text{S}=\text{O}$ (figure 2.16)

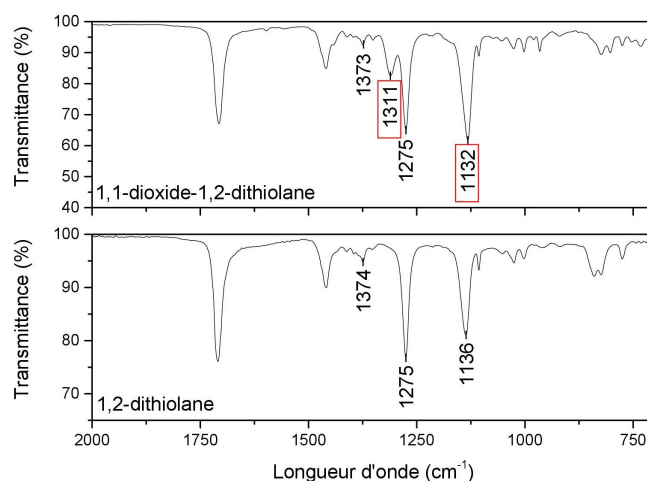


FIGURE 2.16 – Comparaison des spectres infrarouges du dérivé **21** (haut) et du dérivé **5** (bas)

Enfin, la spectrométrie de masse montre une variation de la masse moléculaire de + 32 comparé au dérivé **5** et qui correspond aux deux oxygènes supplémentaires.

En conclusion, nous avons donc synthétisé quatre dérivés supplémentaires en série ester. Il sera ainsi possible de réaliser une étude systématique liée à l'influence du groupe d'ancrage sur la cinétique de formation des SAMs ainsi que sur leur stabilité thermodynamique.

2.4.2 Dérivés en série triazole

Afin de compléter le panel moléculaire et de pouvoir étudier plus en détail la dualité disulfure/thiol, nous avons entrepris de réaliser la synthèse des dérivés thiol et disulfure en série triazole. Il s'agit d'une synthèse en six étapes à partir du 6-bromohexan-1-ol. Cette synthèse consiste d'abord en la formation du précurseur **25** portant un azoture et d'une fonction thiol (figure 2.17). Ceci permettra de réaliser la cycloaddition d'Huisgen d'une part, puis l'homo-couplage du dérivé thiol triazole obtenu pour la formation du dérivé disulfure linéaire d'autre part.

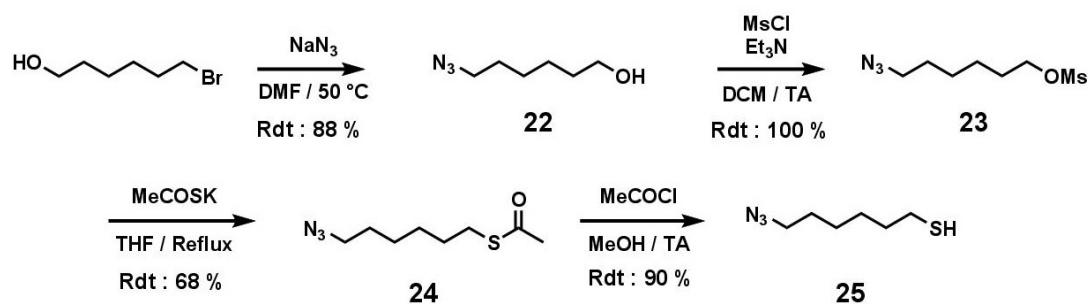


FIGURE 2.17 – Synthèse du précurseur azoture thiol **25**.

La première étape consiste en une simple substitution nucléophile de la fonction bromure par l'azoture de sodium pour donner le dérivé **22**. La seconde phase, contenant

trois étapes, est la formation de la fonction thiol à partir de l'azoture **22**. Elle consiste en l'activation de la fonction alcool par une réaction de méthylation, puis en sa substitution par du thioacétate de potassium, et en l'hydrolyse du thioester **24** formé en thiol **25** par analogie à la synthèse du dérivé thiol ester **19** présentée dans la section 2.4.1. L'obtention de ces différents dérivés est notamment confirmée par RMN ^1H . En effet, le déplacement des protons de la chaîne alkyle varie peu d'un composé à l'autre mais nous observons des déplacements chimiques caractéristiques du CH_2 en α des différentes fonctions introduites. Ainsi, nous retrouvons bien un déplacement à environ 3.25 ppm caractéristique d'une fonction azoture (composé **22**), à 4.20 ppm pour une fonction méthyle (composé **23**), à 2.84 ppm pour une fonction thioester (composé **24**) et enfin à 2.56 ppm pour une fonction thiol (composé **25**). Le rendement global après ces quatre étapes de synthèse est de 54 % avec une réaction de méthylation quantitative.

A partir du précurseur **25**, il est possible de former successivement les dérivés thiol **26** et disulfure **27**. La réaction de click CuAAC avec l'éthynylferrocène permet dans un premier temps la synthèse du dérivé thiol triazole ferrocène **26**, puis dans un second temps, l'homo-couplage oxydant de ce dérivé permet d'obtenir le disulfure **27** (figure 2.18).

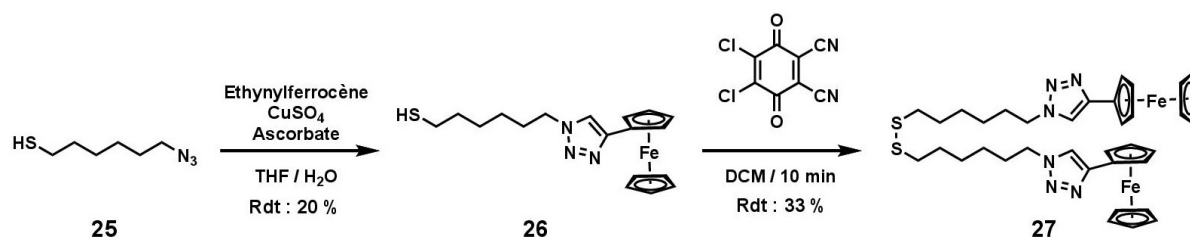


FIGURE 2.18 – Synthèse des dérivés thiol triazole **26** et disulfure triazole **27**.

Le dérivé **26** présente bien un signal à 7.42 ppm caractéristique du cycle triazole. Contrairement à la série ester, l'analyse de la forme du signal RMN du CH_2 en α du soufre, ne permet pas de discriminer le quadruplet attendu d'un triplet et donc de s'assurer de la conservation de la fonction thiol. Le déplacement chimique du thiol et du disulfure étant identique en RMN du carbone, cette technique ne permet pas non plus leur différenciation. Une analyse par spectrométrie de masse a donc été réalisée et montre bien un unique pic pour l'ion moléculaire à $m/z = 369$ correspondant au dérivé thiol. Le rendement de cette synthèse est assez faible (20 %) en comparaison aux autres couplages réalisés.

A partir du dérivé **26**, il est possible de former le dérivé disulfure triazole **27** par un homo-couplage réalisé selon la méthode de Wang.¹²⁵ Il consiste en la formation du pont disulfure par oxydation des fonctions thiols à l'aide de 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ). En raison du potentiel d'oxydoréduction de la DDQ, proche de celui du dérivé ferrocène, une étude préliminaire a été réalisée afin de s'assurer que la DDQ ne réagit pas en premier avec le dérivé ferrocène, par réaction d'oxydoréduction,

pour conduire à une dégradation du dérivé **26** sous sa forme ferrocénium. Après 15 min d'agitation entre un équivalent de dérivé ferrocène et un équivalent de DDQ, seul 5 % du ferrocène initialement introduit a réagi. La réaction d'homo-couplage ne nécessitant que 10 min et un équivalent de DDQ pour deux équivalents de thiol (et donc de ferrocène), la perte induite par cette réaction secondaire est négligeable. La réaction d'homo-couplage est donc réalisée par l'ajout de deux équivalents de dérivé thiol **26** et d'un seul de DDQ. Le mélange réactionnel est agité 10 min à température ambiante et l'ensemble est filtré sur coton avant d'être purifié sur silice. Bien que le dérivé disulfure **27** ait exactement la même signature que le dérivé thiol **26** par RMN du proton et du carbone, il se distingue de ce dernier selon quatre points :

- un point de fusion de 105 °C pour le thiol et de 82 °C pour le disulfure ;
- un pic pour l'ion moléculaire $m/z = 369$ pour le thiol et $m/z = 736$ pour le disulfure ;
- une solubilité différente : le thiol est insoluble dans l'acétonitrile pur contrairement au disulfure.
- une caractérisation électrochimique différente (figure 3.36 page 84)

L'ensemble de ces propriétés suggère fortement que le disulfure **27** a bien été obtenu, et ce, avec un rendement de 33 %.

2.4.3 Conclusions

Au travers de différentes techniques de synthèse, un ensemble de molécules comportant une sonde ferrocène reliée à la chaîne principale par un lien, ester ou triazole, en modifiant uniquement la nature du groupe d'ancrage, a pu être réalisé. Il sera ainsi possible de comparer réellement, aux travers de différentes expériences, l'effet du groupe d'ancrage et/ou du lien (ester *vs* triazole) sur la formation de la SAM. Nous pourrions ainsi voir si des effets prédominent sur la cinétique et sur la thermodynamique.

2.5 Synthèse *de novo* du cycle dithiolane

Toutes les molécules possédant un motif dithiolane présentées jusqu'à présent sont basées sur la modification de l'acide thiooctique. Elles possèdent donc toutes un groupe d'ancrage de type [1,2-dithiolane-3-yl], asymétrique. Afin d'étudier l'influence de cette géométrie sur la formation de la SAM, nous avons décidé de créer un analogue symétrique du dérivé **5** possédant une fonction d'ancrage de type [1,2-dithiolane-4-yl]. Pour cela, le cycle dithiolane a dû être créé *de novo*.

L'idée retenue ici est de former une fonction 1,3-diol puis de former un cycle dithiolane symétrique par une double substitution nucléophile.

La figure 2.19 représente le schéma réactionnel global conduisant à la formation du dérivé dithiolane ester ferrocène symétrique **35** s'inspirant de la stratégie de synthèse développée par Guillonnet *et al.*¹²⁶

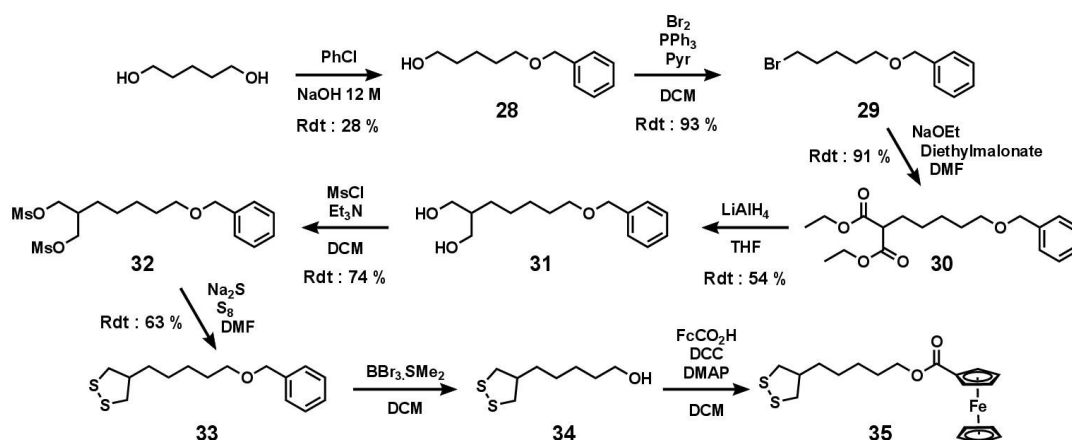


FIGURE 2.19 – Synthèse du dithiolane symétrique **35**.

La synthèse commence par la protection d'un des deux alcools sous forme d'éther benzylique. Son obtention est confirmée par l'apparition de signaux correspondant aux protons aromatiques en RMN ^1H . La bromation du deuxième groupe hydroxyle permet d'obtenir le composé **29**. Celui-ci se distingue du composé **28** par un déplacement du CH_2 en α du brome à 3.41 ppm alors qu'il était de 3.63 ppm pour l'alcool. Le dérivé **30** est synthétisé en présence de diéthylemalonate et d'une base forte, le malonate ainsi déprotonné réagit sur la fonction bromure par une substitution nucléophile entraînant la formation du diester. Les signaux caractéristiques à 4.19 ppm et 1.24 ppm intégrant respectivement pour 4 et 6 protons apparaissent sur le spectre RMN et correspondent aux deux chaînes alkyles des esters. L'étape clé, conduisant à la formation du groupement 1,3-diol, est réalisée par la réduction des fonctions esters par les hydrures d'aluminium lithium. Ce diol possède un signal particulier en RMN puisque la molécule est stabilisée grâce aux liaisons hydrogènes intramoléculaires formant un cycle à six chaînons en conformation chaise. Le groupement diol présente ainsi deux doublets de doublets issus des couplages différents entre les deux protons diastéréotopiques du CH_2 et celui du CH (figure 2.20).

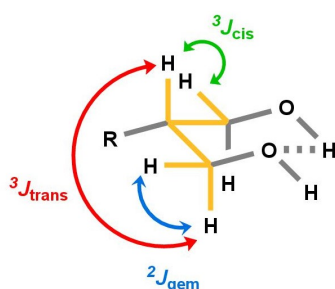


FIGURE 2.20 – Illustration des couplages entre protons du 1,3-diol **31** en RMN ^1H .

Ainsi, l'un est en position « syn » par rapport au CH, tandis que l'autre est en position « anti ». Il apparaît donc trois constantes de couplage : deux couplages vicinaux ${}^3J_{\text{cis}} = 7.5 \text{ Hz}$ et ${}^3J_{\text{trans}} = 4.0 \text{ Hz}$ et un couplage *gemini* ${}^2J_{\text{gem}} = 10 \text{ Hz}$.

Les fonctions diols sont ensuite activées par une double méthylation entraînant l'apparition d'un singulet intégrant pour six protons correspondant aux deux méthyles des métyles. Ces alcools activés permettent la formation du cycle dithiolane par une double substitution de l'intermédiaire réactif « S_2^{2-} » formé par réaction entre le Na_2S et le soufre cristallin. La cyclisation est attestée par la disparition des signaux des métyles mais aussi par la conservation des couplages « cis » et « trans » des CH_2 impliqués dans le cycle nouvellement formé et dont les déplacements chimiques sont proches de ceux du dérivé dithiolane asymétrique (3.14 ppm pour l'asymétrique et 2.77 et 3.23 ppm pour le symétrique).

Pour former l'ester **35**, il convient de rompre dans un premier temps la fonction éther, ce qui est fait par réaction en présence de $\text{BBr}_3 \cdot \text{SMe}_2$, pour obtenir le précurseur dithiolane symétrique **34**. Il est important de noter que le rendement de cette seule étape est très faible puisqu'inférieur à 4 % (alors que dans les mêmes conditions un rendement supérieur à 90 % était avancé dans la littérature¹²⁶). Ce très faible rendement s'explique en raison d'une dégradation importante du cycle dithiolane lors de la déprotection de l'alcool, et d'une réaction de polymérisation du produit isolé. Les modifications du temps de réaction, de la température ainsi que du réactif de déprotection n'ont cependant pas permis d'obtenir le composé avec de meilleurs rendements. Une fraction isolée du dérivé **34** a cependant permis une caractérisation par RMN du proton, montrant les signaux du cycle dithiolane symétrique, avec son jeu de doublets à 2.80 et 3.25 ppm, ainsi qu'un déplacement à 3.62 ppm caractéristique d'un CH_2 en α de la fonction alcool comme pour le dérivé **2**.

En tenant compte de ces difficultés, le couplage de Steglich a été réalisé dans un second temps directement sur le brut ce qui a permis d'obtenir tout de même le dérivé dithiolane ester symétrique **35** avec un rendement approximatif de 15 %. Le dérivé **35** a été caractérisé par RMN et montre des signaux identiques au dérivé **33** pour la composante « dithiolane symétrique », et au dérivé **5** pour la composante « ferrocène ester ».

Malgré un rendement global inférieur à 1 % après ces huit étapes, la quantité d'ester symétrique **35** a été suffisante pour les études effectuées sur la formation des SAMs. Cependant, nous proposons dans la figure 2.21 une voie alternative qui permettrait d'obtenir également le dérivé **35** probablement avec un meilleur rendement.

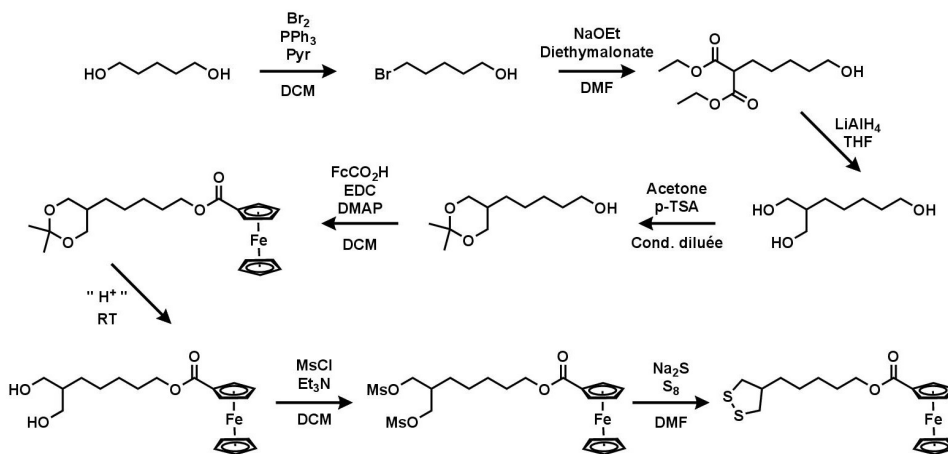


FIGURE 2.21 – Proposition de synthèse du dérivé symétrique **35** par une voie alternative.

L'utilisation d'un précurseur 1,3-diol s'avère donc une technique efficace pour former *de novo* un cycle dithiolane. Cette stratégie a été utilisée pour la formation d'un analogue de l'acide thioctique possédant une chaîne alcane sans fonction chimique sur sa partie terminale. Nous avons donc formé dans un premier temps un diol, possédant une chaîne alcane linéaire à neuf carbones, qui a par la suite été cyclisé (figure 2.22). Le diol alcane

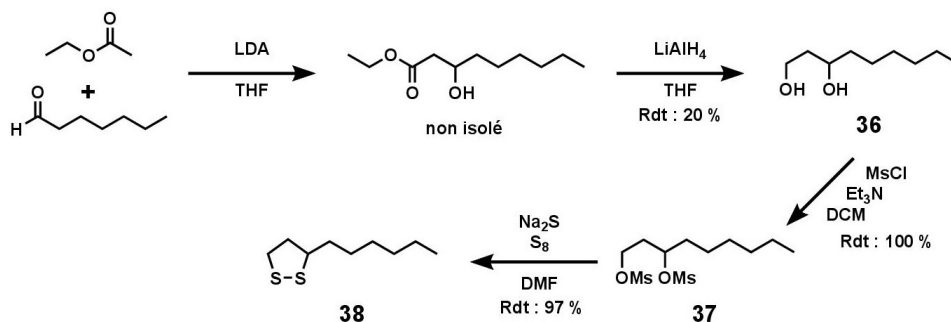


FIGURE 2.22 – Synthèse du dérivé alcane **38**.

est ainsi obtenu par réaction d'un aldéhyde, l'heptanal, sur un ester, l'acétate d'éthyle, en présence d'un amidure de lithium ce qui permet d'obtenir l'intermédiaire non isolé présenté dans la figure 2.22.¹²⁷ Cet hydroxyester intermédiaire est ensuite réduit par l'hydrure d'aluminium lithium pour former le diol **36**. Il a été caractérisé par RMN mais aussi par spectroscopie infrarouge montrant l'absence d'une bande à 1740 cm^{-1} (vibration d'élongation de la liaison C=O) et la présence d'une large bande à 3320 cm^{-1} (vibration d'élongation de liaison O-H).

Les alcools sont ensuite métylés ce qui est confirmé par l'apparition d'un double signal en RMN à 3.00 et 3.05 ppm. Enfin, le cycle dithiolane est formé selon la réaction présentée précédemment avec le réactif intermédiaire S_2^{2-} pour obtenir le dérivé alcane **38**. Le cycle dithiolane formé présente ainsi des caractéristiques similaires à celui de l'acide thioctique. Le CH_2 en α du soufre a un déplacement chimique de 3.16 ppm et celui en β est dédoublé à 1.91 et 2.45 ppm.

A partir d'un 1,3-diol, il est donc aisé de concevoir un cycle dithiolane. Ceci peut être mis à profit pour l'élaboration de molécules complexes dont les synthèses seraient incompatibles avec une fonction dithiolane pré-existante, ou bien pour l'élaboration de molécules nécessitant un cycle dithiolane non naturel (comme le dithiolane symétrique).

2.6 Conclusions

Pour conclure, une gamme importante de composés a été élaborée, permettant d'étudier, de manière précise et séparée, l'influence des trois parties de l'adsorbat : le groupe d'ancrage (composés **5/17/19/20/21/35** ou **8/26/27**), l'espaceur (molécules **5/8/11**, **17/27** et **20/26**) ou le groupe terminal (dérivés **8**, **9**, **10**, **13**, **14** et **15**)

A l'aide de la méthode électro-assistée développée au laboratoire, nous allons pouvoir étudier, à très faibles concentrations, les cinétiques d'adsorption de tous ces différents dérivés. Nous pourrions ainsi discriminer les différences qui peuvent exister entre les thiols et les disulfures tant en termes de thermodynamique que de cinétique. Les différences de potentiels standards entre certains dérivés, nous permettront par ailleurs d'étudier, indépendamment mais simultanément, l'adsorption de plusieurs dérivés lors de l'élaboration de monocouches mixtes.

3

Nucléation et Croissance

3.1 Introduction

L'objectif d'apporter des éléments pour une meilleure compréhension du mécanisme de formation des monocouches auto-assemblées a été un fil conducteur tout au long de ma thèse et a conduit à de nombreuses expériences. Afin de suivre la cinétique d'adsorption, la méthode électro-assistée développée au laboratoire et décrite dans le chapitre 1 a été employée. Des solutions d'adsorbats ayant des concentrations, allant de 50 nM à 20 μ M, ont été étudiées, marquant ainsi une vraie rupture avec les expériences généralement présentées dans la littérature. Nous détaillerons l'ensemble des cinétiques obtenues pour le dérivé ester **5** ainsi que les paramètres clés associés. En première approximation, la cinétique d'adsorption semble correspondre à une cinétique de type Langmuir, cependant un examen minutieux de l'allure des courbes conduit à une interprétation différente. Nous verrons, par la suite, les cinétiques du dérivé triazole **8**, où un temps de latence sera mis en évidence lors de la formation de la SAM.

Pour rappel, comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, deux grands types de modèles sont développés dans la littérature :

- le premier basé sur une adsorption aléatoire des molécules sans aucune interaction entre les différentes molécules. Les modèles cinétiques de Langmuir et ses variantes décrivent typiquement ce type d'adsorption,^{37,40–44}
- le second tenant compte de ces interactions dans le processus d'adsorption, favorisant ainsi préférentiellement l'adsorption d'une molécule à proximité d'autres, plutôt que de manière aléatoire sur la surface. Ces cinétiques sont caractérisées dans certaines conditions par une adsorption à l'allure de « sigmoïde » traduisant un temps de latence initial. Les modèles de Kisliuk et JMAK entrent dans cette catégorie.^{45–49,128,129}

3.2 Cinétique de formation des SAMs à partir du dérivé ester **5**

Sauf mention contraire dans la suite de ce chapitre, l'ensemble des potentiels est référencé par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS) dont le potentiel standard par rapport à une électrode normale à hydrogène est de $E^\circ = + 0.241 \text{ V vs ENH}$. La référence est isolée du milieu d'étude par l'utilisation d'une allonge en verre fritté. La contre-électrode utilisée est une grille ou un fil de platine. Le volume de la solution est de 5 mL et la solution est systématiquement préalablement dégazée à l'argon avant toute expérience. L'acétonitrile utilisé est séché sur tamis moléculaire et filtré avant utilisation sur une membrane en PTFE (polytétrafluoroéthylène) dont les pores font 0.2 μ m de dia-

mètre. Les électrodes utilisées, qu'elles soient de carbone vitreux ou d'or, font 1.6 mm de diamètre (soit une surface géométrique de 0.02 cm²).

3.2.1 Caractérisation de l'adsorbat en solution

La caractérisation du composé **5** par voltammétrie cyclique, illustrée dans la figure 3.1, a été réalisée en solution sur une électrode de carbone vitreux à une concentration de 1 mM et à une vitesse de balayage $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

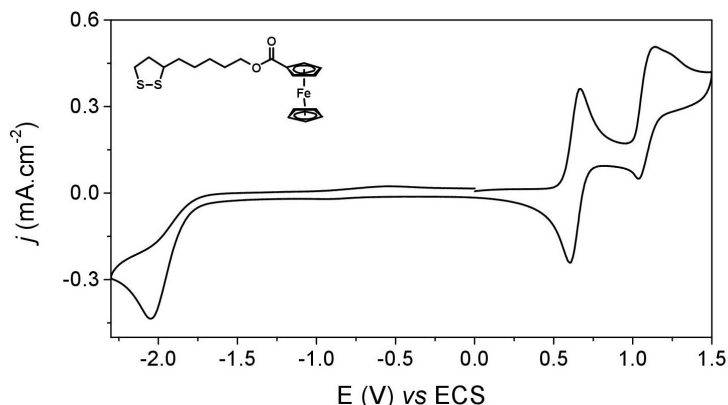


FIGURE 3.1 – Voltammogramme du dérivé **5** à 1 mM (TBAPF₆/0.1 M dans CH₃CN) — Electrode de travail : carbone vitreux — $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Le dérivé **5** présente trois vagues en voltammétrie cyclique. Une première vague totalement réversible ($i_{PA}/i_{PC} = 1.02$) est attribuée au ferrocène avec un potentiel standard $E^\circ = + 0.67 \text{ V}$. Cette valeur est légèrement plus cathodique que celle obtenue pour un ferrocène non-substitué et s'explique par la présence du groupe carboxyle électroattracteur, rendant le ferrocène plus difficilement oxydable. La différence de pic (ΔE_p) entre les pics anodique et cathodique vaut 60 mV, caractéristique d'un système Nerstien ($\Delta E_{p_{\text{idéal}}} = 59 \text{ mV}$). Deux autres vagues peuvent également être observées dont l'une est totalement irréversible. Elles sont caractéristiques de la réduction et de l'oxydation du cycle dithiolane respectivement à $- 2.03 \text{ V}$ et à $+ 1.13 \text{ V}$.¹³⁰

Coefficient de diffusion et couche de diffusion

Afin d'estimer certains paramètres clés qui peuvent influencer la cinétique d'adsorption de nos dérivés à la surface d'une électrode d'or, et notamment les paramètres gouvernant le transport de matière, la réponse électrochimique du dérivé **5** a été analysée à différentes vitesses de balayage. En effet, si le transport de matière est sous contrôle diffusionnel alors l'intensité du pic du courant du ferrocène doit obéir à la loi de Randles-Sevcik selon l'équation 3.1 suivante :

$$i_p = 0.4463 nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

Cette équation peut être reformulée avec la constante des gaz parfaits $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et la constante de Faraday $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$ à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ en l'équation 3.2.

$$i_p = 268722 \times n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C \quad (3.2)$$

avec i_p l'intensité du pic (A), n le nombre d'électron(s) transféré(s), A l'aire de l'électrode (cm^2), D le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), v la vitesse de balayage (V.s^{-1}) et C la concentration (mol.cm^{-3}).

La figure 3.2-A correspond aux différents voltammogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage tandis que la figure 3.2-B représente le tracé de l'intensité du pic du ferrocène en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Comme nous pouvons le remarquer, l'intensité du pic est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui confirme bien que le transport de matière est sous contrôle diffusionnel. A partir de la pente de la droite, en considérant un transfert mono-électronique pour le ferrocène, il est alors possible d'estimer le coefficient de diffusion du dérivé **5**. Celui ci vaut $1.72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ dans l'acétonitrile. A titre de comparaison, ce coefficient de diffusion est légèrement inférieur à celui d'un ferrocène libre, compte tenu d'une masse moléculaire supérieure pour le dérivé **5**, mais reste du même ordre de grandeur.^{131–133}

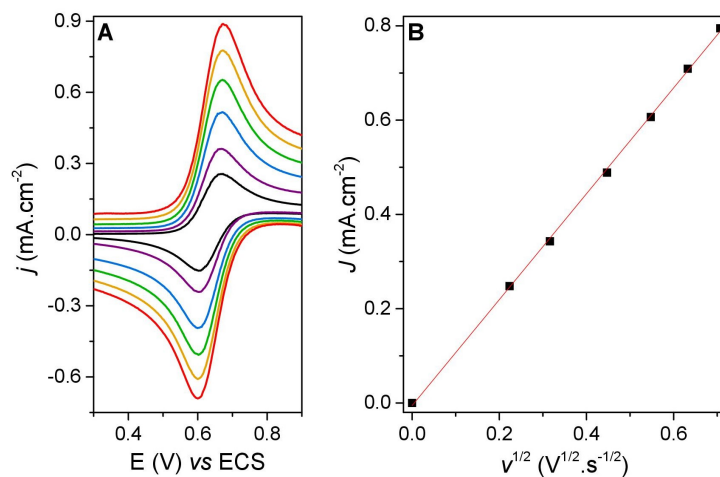


FIGURE 3.2 — A- Voltammogrammes du dérivé **5** en solution ($\text{TBAPF}_6/0.1 \text{ M}$ dans CH_3CN) à une concentration de 1 mM pour différentes vitesses de balayage (de 50 mV.s^{-1} à 500 mV.s^{-1}) réalisés sur carbone vitreux — B- Densité de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

A noter qu'une couche de diffusion d'une épaisseur égale à $100 \mu\text{m}$ (propre à des électrodes de tailles millimétriques) est caractéristique d'un temps de diffusion d'environ 10 s pour une espèce ayant un coefficient de diffusion de $0.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. L'échelle de temps pour la formation des SAMs, dans nos conditions, est de l'ordre de la dizaine de minutes. La quantité de matière au voisinage de l'électrode sera donc liée à la concentration en solution.

3.2.2 Formation électro-assistée d'une monocouche d'ester 5

Préparation des surfaces d'or et pré-requis

Dans le souci d'assurer la reproductibilité des expériences, avant toute formation de SAMs, les électrodes d'or ont été préparées selon un protocole spécifique réalisé impérativement le jour même de l'expérience. Les électrodes d'or sont ainsi polies mécaniquement sur un tapis de velours avec deux tailles d'alumine (1 puis 0.3 μm) afin de nettoyer la surface d'or. Puis, elles sont rincées dans trois bains successifs d'acétone, d'eau et d'éthanol absolu sous ultrasons pendant 3 min afin d'éliminer les traces résiduelles d'alumine. Les électrodes sont ensuite restructurées électrochimiquement dans une solution d'acide sulfurique à 0.5 M, en réalisant trois voltammétries successives de -0.1 V à $+1.5$ V à une vitesse de balayage de 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Un blanc est enfin réalisé dans une solution d'acétonitrile ne contenant que du TBAPF_6 à 0.1 M afin de s'assurer que toutes les électrodes donnent une réponse électrochimique identique. Les électrodes ne doivent ainsi présenter aucune vague sur la gamme -0.4 V / $+1.0$ V et la densité de courant doit être strictement inférieure à 0.5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 10 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Toute électrode ne validant pas ces critères est écartée.

Formation d'une monocouche auto-assemblée et caractérisations de surface

Les monocouches ont été réalisées selon la méthode électro-assistée développée dans le chapitre 1. Brièvement, l'électrode est polarisée ($E_{\text{app}} = -0.4$ V *vs* ECS) dès son immersion dans la solution contenant l'adsorbat **5** à la concentration souhaitée. Une voltammétrie cyclique de -0.4 V à $+1.0$ V à $v = 10$ $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ est réalisée après 5 s de polarisation. Puis, le potentiel est de nouveau appliqué pendant une période de 16 s avant qu'une nouvelle voltammétrie soit réalisée. Cette dernière étape est répétée « n » fois pour une durée totale de l'expérience de 27 min. Il est important de souligner que dans la gamme de potentiel

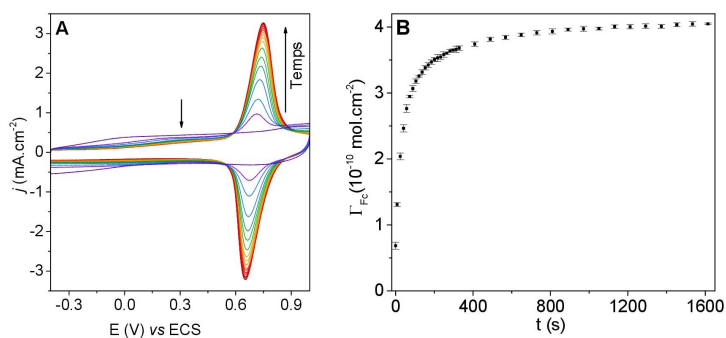


FIGURE 3.3 – A- Voltammogrammes du dérivé ester **5** enregistrés à différents temps de polarisation à -0.4 V lors de la formation de la monocouche à une concentration de 10 μM en solution. Pour plus de clarté, seuls les voltammogrammes 1 à 10, 12, 14, 16, 18, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90 et 100 sont représentés. — B- Variation de la concentration surfacique en fonction du temps de polarisation obtenue après intégration des vagues du ferrocène des voltammogrammes de la figure A.

de -0.8 V et $+0.3$ V, aucune réaction électrochimique n'a lieu. Il est particulièrement important de noter que la méthode électro-assistée détaillée dans le chapitre 1 implique l'application d'un potentiel à l'électrode de -0.4 V auquel l'adsorbat est électrochimiquement inactif.

La figure 3.3-A montre les voltammogrammes enregistrés à différents temps durant la formation de la monocouche du dérivé **5** à une concentration de $10 \mu\text{M}$. La figure 3.3-B présente le profil cinétique de l'adsorption de ce dérivé réalisé par intégration du courant faradique (selon l'équation 1.26 page 34) résultant de l'oxydation des ferrocènes adsorbés en surface. En effet, pour des concentrations de l'ordre du micromolaire, le signal des espèces en solution libres de diffuser jusqu'à l'électrode reste négligeable.

Afin d'attester d'une adsorption des molécules rédox sur la surface de l'électrode, plusieurs voltammétries cycliques à différentes vitesses de balayage ont été réalisées. Les voltammogrammes obtenus sont présentés dans la figure 3.4-A.

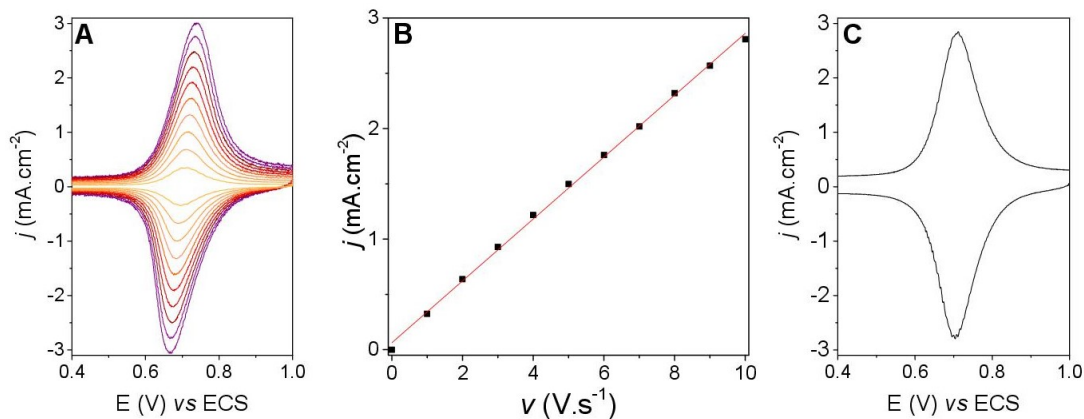


FIGURE 3.4 — A- Voltammogrammes du dérivé **5** adsorbé en surface à différentes vitesses de balayages (1 à 10 V.s^{-1}) ($\text{TBAPF}_6/0.1 \text{ M}$ dans CH_3CN) — B- Variation de la densité de courant en fonction de la vitesse de balayage — C- Voltammogramme de la monocouche réalisé à $v = 10 \text{ V.s}^{-1}$ avec compensation de la chute ohmique ($i\text{RC} = 370 \Omega$).

Comme le montre la figure 3.4-B, la densité de courant est directement proportionnelle à la vitesse de balayage ce qui signifie que les espèces sont bien confinées à la surface de l'électrode.^{134,135} Par ailleurs, la différence de potentiel entre les pics anodique et cathodique après compensation de la chute ohmique montre un $\Delta E_p = 8$ mV (figure 3.4-C), ce qui est proche de la valeur théorique attendue de 0 mV. Le signal obtenu en voltammétrie cyclique est donc bien uniquement dû aux espèces adsorbées à la surface de l'électrode.

Influence de la concentration sur la cinétique de formation de la SAM

Afin d'extraire certains paramètres thermodynamiques, l'étude de la cinétique de formation des monocouches avec le dérivé **5** a été réalisée à plusieurs concentrations en solution, allant de $0.05 \mu\text{M}$ à $10 \mu\text{M}$. La figure 3.5 présente ainsi les cinétiques d'adsorption en fonction de la concentration en solution.

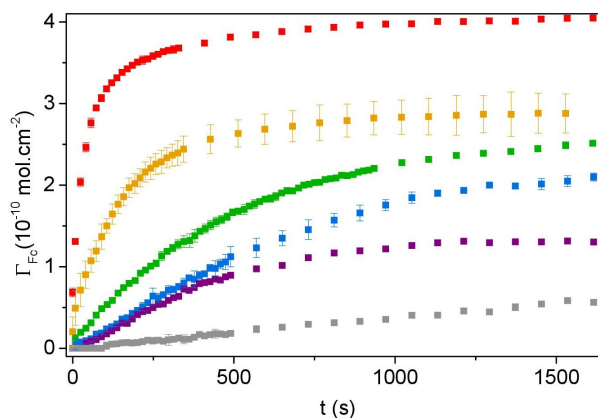


FIGURE 3.5 – Cinétiques d'adsorption du dérivé **5** en fonction de la concentration en solution : (■) 10 μM ; (■) 1 μM ; (■) 0.5 μM ; (■) 0.2 μM ; (■) 0.1 μM ; (■) 0.05 μM .

Comme nous pouvons le constater, la cinétique d'adsorption est dépendante de la concentration en solution. Plus la concentration en solution est élevée, plus la cinétique est rapide. Par ailleurs, nous remarquons que le plateau à l'équilibre est lui aussi dépendant de la concentration. Ainsi, il vaut $2.87 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ à 1 μM et $4.02 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ à 10 μM . Ceci traduit un équilibre thermodynamique entre l'adsorption des molécules soufrées et leur désorption. Il est important de noter qu'à partir d'une concentration de 10 μM en solution, le plateau obtenu à l'équilibre correspond au plateau de saturation de la surface de l'électrode. En effet, si nous réalisons une simple immersion à 1 mM, protocole standard décrit dans la littérature, la saturation de la surface de l'électrode est obtenue avec une concentration surfacique de $4.07 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ après 19 h d'immersion, valeur identique à celle obtenue à 10 μM avec polarisation. A partir des plateaux à l'équilibre, il est possible de tracer une isotherme semblable à une isotherme de Langmuir. Pour cela, nous reportons la concentration surfacique à l'équilibre en fonction des concentrations en solution (figure 3.6).

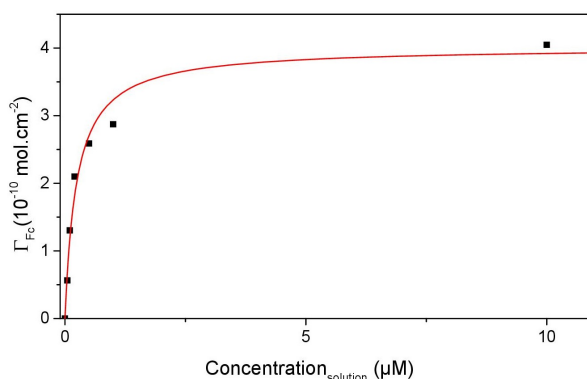


FIGURE 3.6 – Détermination de la constante d'affinité par une approximation selon l'isotherme de Langmuir. Les points (■) sont les données issues de l'expérience. La courbe (—) représente la simulation réalisée à partir de l'équation 1.16

A partir des points, l'équation théorique d'une simple isotherme de Langmuir (chapitre 1 équation 1.16) a été ajustée, par régression non linéaire, aux données expérimentales.

tales obtenues. Le meilleur ajustement permet ainsi de déterminer la constante d'affinité K du dérivé **5** pour la surface d'or ainsi que la concentration surfacique à saturation.

$$\theta_{eq} = \frac{\Gamma_{eq}}{\Gamma_m} = \frac{KC_{eq}}{1 + KC_{eq}} \quad (1.16)$$

L'ajustement réalisé* (courbe rouge figure 3.6) nous permet ainsi d'extraire la valeur de la concentration surfacique maximale estimée à 4.01×10^{-10} mol.cm⁻² (cette valeur est en accord avec celle obtenue par simple immersion) et une constante d'affinité pour le dérivé **5** pour la surface d'or de 4.14×10^6 M⁻¹. Cette valeur est comparable avec les données de la littérature qui donnent une constante d'affinité comprise entre 2.91 et 4.51×10^6 M⁻¹ pour les dérivés alkyle thiols.⁷⁹

Comme nous l'avons exposé dans le chapitre 1, la plupart des cinétiques d'adsorption décrites dans la littérature font référence à une adsorption selon le modèle cinétique de Langmuir. L'ensemble des courbes de la figure 3.5 semble correspondre à une forme d'exponentielle inverse comme attendu pour ce modèle, cependant la normalisation de ces cinétiques par rapport au plateau à l'équilibre permet de constater quelques nuances (figure 3.7). En effet, la courbe à 0.2 μ M laisse apparaître un temps de latence dans les premières secondes de l'adsorption contrairement à 1 μ M.

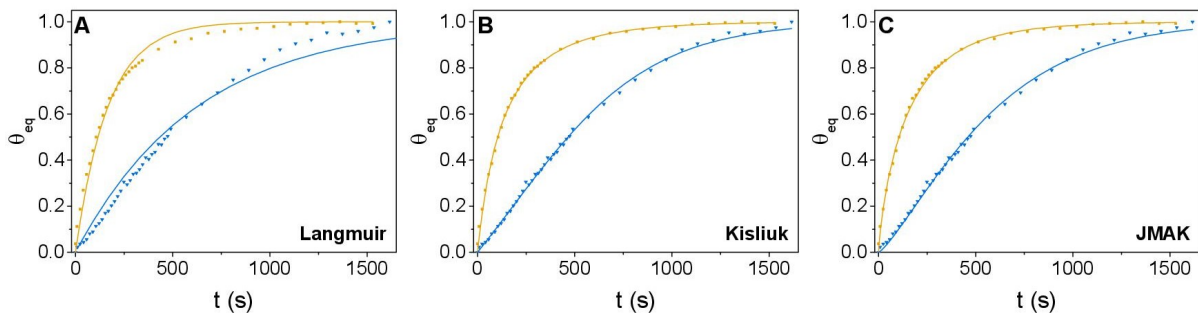


FIGURE 3.7 — Simulation de la cinétique de formation de la SAM en fonction du modèle d'adsorption à partir des cinétiques du dérivé **5** à 1 μ M (●) et 0.2 μ M (▼) — A- Modèle de Langmuir — B- Modèle de Kisliuk — C- Modèle JMAK

Nous avons donc tenté, dans un premier temps, de faire coïncider les données expérimentales avec l'équation cinétique d'un mécanisme d'adsorption de type Langmuir[†] (figure 3.7-A). Comme nous pouvons le remarquer, le tracé de l'équation théorique ne s'ajuste pas parfaitement aux points expérimentaux. Pour une concentration de 1 μ M par exemple (courbe jaune), la cinétique observée devrait être légèrement plus lente que celle issue du modèle de Langmuir lors des premières secondes d'expérience, et inversement, elle devrait être légèrement plus rapide au delà de 4 min. Par ailleurs à 0.2 μ M (courbe bleue), le modèle de Langmuir ne permet pas de traduire le temps de latence observé.

*. Régression réalisée sous Origin - Méthode itérative de Levenberg-Marquardt selon l'équation 1.16

†. Idem selon l'équation 1.20

Deux autres modèles cinétiques caractéristiques de phénomènes de nucléation croissance, à savoir le modèle de Kisliuk (figure 3.7-B[‡]) et le modèle de JMAK (figure 3.7-C[§]) ont alors été étudiés. Comme le montre ces figures, il est possible de faire coïncider de manière assez précise, par régression non linéaire, le tracé des équations théoriques avec les cinétiques expérimentales obtenues. Les paramètres utilisés lors de ces simulations sont présentés dans le tableau 3.1.

Modèle	Expression	Paramètres ^[a-d]	Concentration	
			1 μM	0.2 μM
Langmuir	$\theta(t) = 1 - e^{-kt}$	k	0.0060	0.0016
Kisliuk	$\theta(t) = \frac{e^{(1+k_E)k_L C t} - 1}{e^{(1+k_E)k_L C t} + k_E}$	k _E	- 0.6279	1.6244
		k _L C	0.00824	0.00105
JMAK	$\theta(t) = 1 - e^{-(kt)^n}$	k	0.00603	0.00163
		n	0.8188	1.2656

Tableau 3.1 – Paramètres utilisés pour les différentes simulations. ^[a] k exprimé en s⁻¹ ; ^[b] k_E adimensionnel ; ^[c] k_L exprimé en L.mol⁻¹s⁻¹ ; ^[d] C concentration en solution (en mol.L⁻¹).

Si nous examinons les valeurs figurant dans le tableau 3.1, nous remarquons que les valeurs de « k » du modèle cinétique de Langmuir et de JMAK sont très similaires. Seul le facteur « n » dans le modèle de JMAK, traduisant la dimensionnalité de la croissance, varie. Cette variation de « n » traduit des interactions molécules-molécules ou molécules-surface au cours du processus de formation de la monocouche. Dans le cas du dérivé ester **5**, il est intéressant de souligner que plus la concentration en adsorbat en solution diminue, plus le paramètre « n » tend vers 2, caractéristique d'une adsorption par nucléation-croissance bidimensionnelle selon le modèle JMAK2. En effet, celui ci vaut 1.26 à 0.2 μM, 1.31 à 0.1 μM et 1.50 à 0.05 μM.

Bien que l'utilisation de ces modèles ne nous permette pas d'élucider complètement le mécanisme d'adsorption, il apparaît évident que la cinétique de formation de la monocouche à partir du dérivé **5** ne suit pas le modèle cinétique classique de Langmuir. L'application, aussi bien du modèle de Kisliuk que de celui de JMAK, nous permet cependant d'émettre comme hypothèse l'existence d'interactions non négligeables entre molécules, et certainement une phase de nucléation préliminaire à une phase de croissance de la monocouche.

‡. Régression réalisée sous Origin - Méthode itérative de Levenberg-Marquardt selon l'équation 1.24

§. Idem selon l'équation 1.25

3.3 Cinétique de formation des SAMs à partir du dérivé triazole 8

La même étude que précédemment a été réalisée avec le dérivé triazole **8** afin de généraliser les observations obtenues avec le dérivé ester **5**. La caractérisation en solution et la détermination du coefficient de diffusion ont été réalisées dans un premier temps, puis dans un second temps, les cinétiques de formation des SAMs à différentes concentrations ont été étudiées.

3.3.1 Caractérisation en solution et détermination du coefficient de diffusion

Le dérivé triazole **8** a été caractérisé en solution par voltammétrie cyclique en suivant une approche similaire à celle réalisée pour l'ester **5**. Comme le montre la figure 3.8-A, le dérivé **8** possède une signature électrochimique similaire au dérivé **5**. Nous retrouvons deux vagues non réversibles à + 1.16 V et - 1.94 V *vs* ECS attribuées respectivement à l'oxydation et à la réduction du cycle dithiolane. Le potentiel standard du ferrocène est quant à lui déplacé à + 0.47 V avec un $\Delta E_p = 58$ mV entre le pic anodique et le pic cathodique. En faisant varier la vitesse de balayage, le coefficient de diffusion (figure 3.8-B), estimé à $2.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, a pu être déterminé. Cette valeur est très proche de celle du dérivé ester **5** ($1.72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 25 °C dans l'acétonitrile).

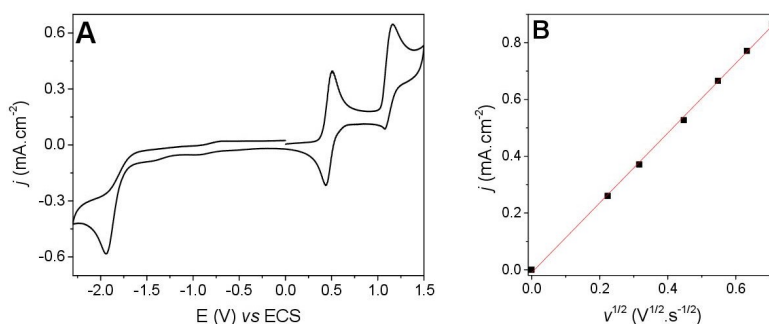


FIGURE 3.8 — A- Voltammogramme du dérivé **8** à 1 mM (TBAPF₆/0.1 M dans CH₃CN) — Electrode de travail : carbone vitreux — $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ — B- Densité de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour la détermination du coefficient de diffusion.

3.3.2 Formation de la monocouche avec le dérivé triazole 8 et détermination de la constante d'affinité

Le suivi cinétique de la formation de la monocouche en utilisant le dérivé **8** a été réalisé à différentes concentrations en solution (figure 3.9-A). Comme pour le dérivé ester **5**, nous constatons que la cinétique est dépendante de la concentration en solution. Ainsi,

différentes valeurs de plateau d'équilibre sont obtenues. A partir de ces plateaux, correspondant à l'équilibre thermodynamique, la constante d'affinité de la molécule **8** pour l'or sous potentiel appliqué (figure 3.9-B) ¶ a été estimée à une valeur de $3.98 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$. Elle est donc légèrement inférieure à celle du dérivé ester **5** mais reste du même ordre de grandeur.

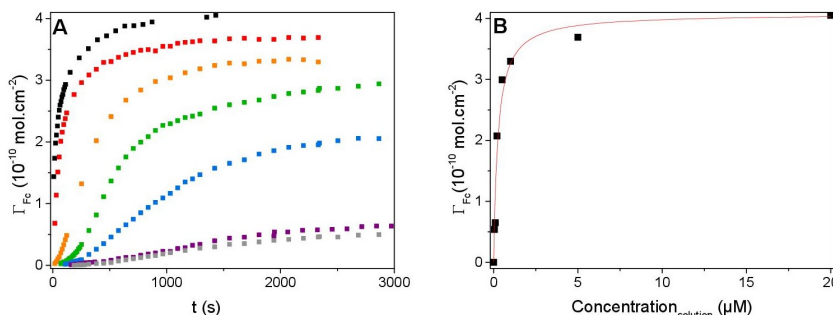


FIGURE 3.9 – A- Cinétiques d'adsorption du dérivé **8** en fonction de la concentration en solution : (■) 20 μM ; (■) 5 μM ; (■) 1 μM ; (■) 0.5 μM ; (■) 0.2 μM ; (■) 0.1 μM ; (■) 0.05 μM — B- Détermination de la constante d'affinité selon une approximation avec l'isotherme de Langmuir

A partir d'une simple immersion réalisée avec le composé **8** à 1 mM, nous avons pu estimer la concentration surfacique à saturation de l'électrode à $4.2 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. A partir de 20 μM en solution sous potentiel appliqué, il est possible d'obtenir des monocouches à saturation. En effet à 20 μM , la concentration surfacique à l'équilibre vaut $4.05 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$.

Un fait marquant des cinétiques présentées dans la figure 3.9-A est le temps de latence prononcé pour de faibles concentrations en solution. Contrairement au dérivé ester **5**, ce temps de latence peut être observé sans normalisation des profils cinétiques. De nouveau, comme le présente la figure 3.10, les points expérimentaux ne coïncident absolument pas avec les simulations cinétiques en utilisant l'équation de Langmuir. A la vue du temps de latence prononcé, nous avons opté pour une autre modélisation en utilisant le modèle JMAK2. A noter qu'en raison de la complexité d'interprétation du modèle de Kisliuk, notamment des paramètres k_E et k_L , celui-ci n'a pas été utilisé pour le dérivé **8**.

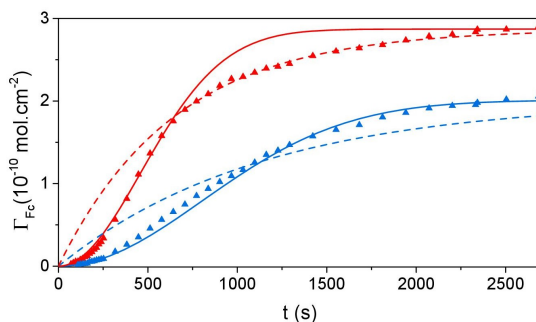


FIGURE 3.10 – Cinétiques d'adsorption du dérivé **8** à 0.5 μM (▲) et 0.2 μM (▲) (points expérimentaux) comparées aux modèles cinétiques de Langmuir (- -) et de JMAK2 (—).

¶. Simulation réalisée sous Origin - Méthode itérative de Levenberg-Marquardt selon l'équation 1.16

Afin de pouvoir modéliser la concentration surfacique en fonction du temps et non uniquement le taux de recouvrement θ à un instant t , l'équation de JMAK a été modifiée, en introduisant les plateaux à l'équilibre observés pour des temps longs (isotherme d'adsorption de Langmuir 1.16). La constante de vitesse a , par ailleurs, été décomposée comme la somme de la constante de vitesse d'adsorption des espèces en solution « k_a » dépendante de la concentration en solution, et de la vitesse de désorption « k_d ». Ceci permet de reformuler l'équation de JMAK (équation 3.3).

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{KC}{1 + KC} \left(1 - e^{-[(k_a C + k_d)t]^n}\right) \quad (3.3)$$

$$\text{avec : } \Gamma_m = 4.05 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}; K = 4.86 \times 10^6 \text{ M}^{-1}; k_a = 2200 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}; \\ k_d = 4.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}; n = 2.$$

En appliquant le modèle cinétique de JMAK2 modifié selon l'équation 3.3 avec les paramètres cités, nous remarquons qu'il est possible de faire coïncider les points expérimentaux à la simulation en particulier pour des temps courts de polarisation. Le modèle de JMAK2 semble donc mieux correspondre aux observations expérimentales. Afin de déterminer le paramètre « n » de manière plus générale, le tracé des cinétiques d'adsorption du dérivé **8** a été réalisé selon une double échelle logarithmique (figure 3.11).

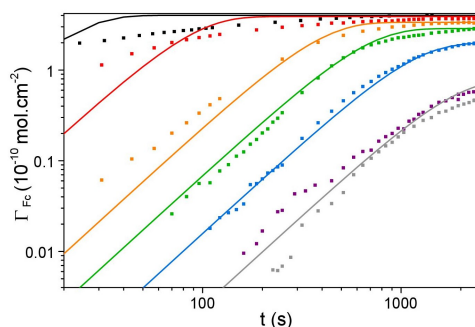


FIGURE 3.11 – Cinétiques d'adsorption du dérivé **8** en fonction de la concentration en solution selon une double échelle logarithmique : (■) 20 μM ; (■) 5 μM ; (■) 1 μM ; (■) 0.5 μM ; (■) 0.2 μM ; (■) 0.1 μM ; (■) 0.05 μM . Les lignes continues représentent les simulations réalisées à partir de l'équation 3.3.

Pour des temps courts, il est ainsi possible de déterminer le coefficient d'Avrami. Celui-ci est équivalent au coefficient directeur de la partie linéaire (temps courts) sur la figure 3.11. Ce paramètre vaut $n = 2$ pour des concentrations faibles en solution. Pour des concentrations supérieures à 1 μM , le modèle ne semble plus s'appliquer, il est ainsi possible que la phase de croissance soit suffisamment rapide pour masquer la phase de nucléation. Le coefficient $n = 2$ est, selon le modèle de JMAK, représentatif d'une adsorption en surface initiée par une nucléation rapide, suivie d'une phase de croissance. Il apparaît donc que l'adsorption, en particulier du dérivé triazole **8**, se déroule selon un processus de nucléation-croissance. Bien que rapporté en phase gazeuse, ce phénomène

n'a jamais été décrit dans la littérature dans le cas d'une adsorption d'un dérivé soufré (thiol, ...) en solution sur une surface d'or.

Il est important de souligner, par ailleurs, la valeur d'ajustement de la constante de vitesse d'adsorption k_a . En effet, celle-ci pourrait non pas traduire uniquement la vitesse d'adsorption des composés à la surface mais plutôt englober aussi une composante liée à la vitesse de nucléation. En effet, bons nombres d'exemple de la littérature, pour l'adsorption de dérivés thiols, rapportent des constantes de vitesse de l'ordre de 10^3 M^{-1} . Ces constantes de vitesse se réfèrent pourtant à des composés différents (fragments d'ADN, dérivés alkyles thiols ou alkyles disulfures) dans des conditions toutes aussi différentes (éthanol, hexane, dodécane ou eau).^{45,66,74,79,108,136–138} Cette indépendance de la vitesse d'adsorption vis-à-vis des conditions expérimentales pourrait donc être liée à la vitesse de nucléation.

3.3.3 Influence du potentiel appliqué sur la cinétique d'adsorption

« Est ce que la valeur du potentiel appliqué joue un rôle significatif sur la cinétique d'adsorption de la molécule étudiée ? » Pour répondre à cette question, l'influence du potentiel avec le dérivé triazole **8** a été étudiée.

Nous avons exposé dans le chapitre 1, que le potentiel avait une influence significative sur la concentration surfacique à l'équilibre en modulant l'affinité de la molécule pour la surface d'or. Afin de savoir si le potentiel pouvait aussi jouer un rôle important dans le mécanisme de formation de la SAM, les cinétiques de formation de la monocouche en fonction du potentiel de polarisation ont été analysées (figure 3.12).

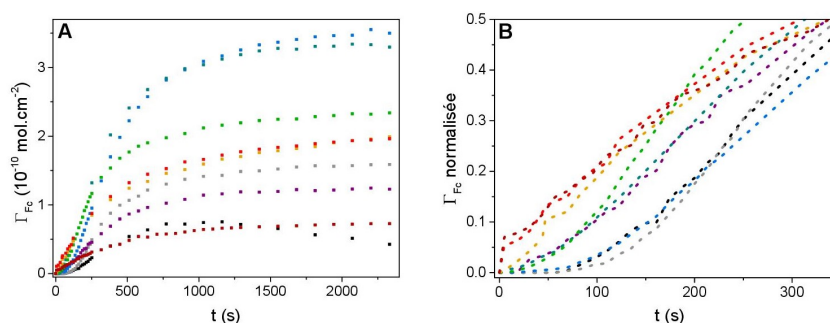


FIGURE 3.12 – A- Cinétiques d'adsorption du dérivé **8** ($1 \mu\text{M}$) en fonction du potentiel de polarisation — (■) -1 V ; (■) -0.8 V ; (■) -0.7 V ; (■) -0.5 V ; (■) -0.4 V ; (■) -0.3 V ; (■) 0 V ; (■) $+0.15 \text{ V}$; (■) $+0.3 \text{ V}$. B- Zoom sur les cinétiques entre 0 et 350 s après normalisation par rapport aux plateaux d'équilibre.

Comme nous pouvons le remarquer, il semble effectivement que le potentiel induise une modification de l'allure de la cinétique d'adsorption. Un zoom (figure 3.12-B) permet en effet de constater qu'il est possible de rassembler les potentiels appliqués en trois grands groupes distincts :

- les potentiels très cathodiques (incluant -1 V (■) et -0.8 V (■)) avec un temps de latence fortement marqué (une centaine de secondes)
- les potentiels légèrement cathodiques (-0.7 V (■), -0.4 V (■) et -0.3 V (■)) avec l'apparition d'un léger temps de latence (quelques dizaines de secondes)
- les potentiels anodiques (0 V (■), $+0.15$ V (■) et $+0.3$ V (■)) avec la disparition totale du temps de latence.

A noter que nous n'avons pas d'explication précise quant au temps de latence prononcé pour un potentiel de -0.5 V (■), une centaine de secondes, comme pour les potentiels fortement cathodiques.

Pour aider à visualiser ces propos, la figure 3.13 représente le temps nécessaire pour atteindre 5 % du plateau d'équilibre (taux de recouvrement choisi arbitrairement).

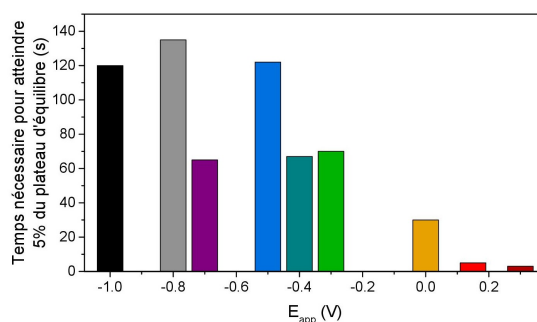


FIGURE 3.13 – Temps nécessaire pour atteindre 5 % du plateau d'équilibre en fonction du potentiel appliqué à l'électrode dans une solution de **8** à $1 \mu\text{M}$.

Outre un plateau à l'équilibre différent, le potentiel appliqué à l'électrode influence donc de manière significative la cinétique d'adsorption du dérivé **8**. Deux hypothèses ont été envisagées pour expliquer le temps de latence observé. La première propose l'induction, par le potentiel, d'une initiation radicalaire liée à l'ouverture du cycle triazole de manière homolytique, la formation du premier radical interagissant avec un second dérivé, ce dernier avec un troisième et ainsi de suite. Ce mécanisme en chaîne est impliqué dans les phénomènes de polymérisation des cycles dithiolanes en présence de lumière.¹¹² La seconde hypothèse suggère une interaction entre le cycle triazole et la surface de l'électrode, dépendante du potentiel appliqué à l'électrode. De nombreux exemples de la littérature rapportent une adsorption privilégiée de cycles azotés, notamment les cycles 1,2,3-triazole, sur des surfaces ou nanoparticules de métaux nobles tel que l'or ou l'argent.^{139–143} Pergolese *et al.*¹³⁹ et Huang *et al.*¹⁴³ montrent ainsi des déplacements de bandes spectroscopiques, respectivement par analyses SERS et UV-Vis, dus à des interactions entre les nanoparticules d'or et les cycles triazoles, tandis que Holze¹⁴⁰ montre, en plus des preuves spectroscopiques, une passivation de la surface d'or par électrochimie en présence de 1,2,3-triazole. Avant d'étayer ces deux hypothèses, nous allons présenter des résultats AFM et STM sur la formation de SAMs sur Au(111).

3.4 Imagerie AFM et STM des monocouches formées à partir du dérivé **8**

Afin d'analyser la surface d'or à l'échelle moléculaire, avant et après formation des monocouches, des observations AFM et STM ont été réalisées par Fouad Maroun et Catherine Henry de Villeneuve du laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC) à l'École Polytechnique. Philippe Allongue, du PMC, a par ailleurs participé aux discussions. Les analyses ont été réalisées sur des électrodes d'or (111) évaporé sous vide sur Mica, achetées chez Phasis^{||}. Ces substrats font 1 cm² pour une épaisseur d'or de 200 nm et n'ont subi aucun traitement après réception.

A noter que les substrats reçus comportent une anomalie inhérente au procédé de fabrication. Les deux lots d'électrodes présentent des îlots blancs en imagerie AFM. Toute tentative de traitements (nettoyage chimique à l'éthanol, l'acétone ou le piranha, ou bien un recuit) n'a pas permis d'éliminer ces îlots. Cependant, aucune variation notable de la taille ou de la hauteur de ces îlots n'a été observée au cours des expériences réalisées ce qui nous a permis de les distinguer aisément des caractéristiques morphologiques dues aux SAMs.

Avant de réaliser l'imagerie par AFM et STM, les substrats d'or ont été testés selon la procédure standard. Les voltammogrammes obtenus et la cinétique d'adsorption sont présentés dans la figure 3.14 et montrent que les substrats d'or réagissent de manière similaire aux électrodes polycristallines. La seule exception est la vague entre 0 et + 0.3 V qui, bien qu'observée sur électrode polycristalline, est plus intense sur substrat plan. Les observations réalisées sur ces substrats peuvent tout de même être transposées aux électrodes polycristallines en prenant soin d'étudier la vague en réduction qui est moins affectée par ce comportement.

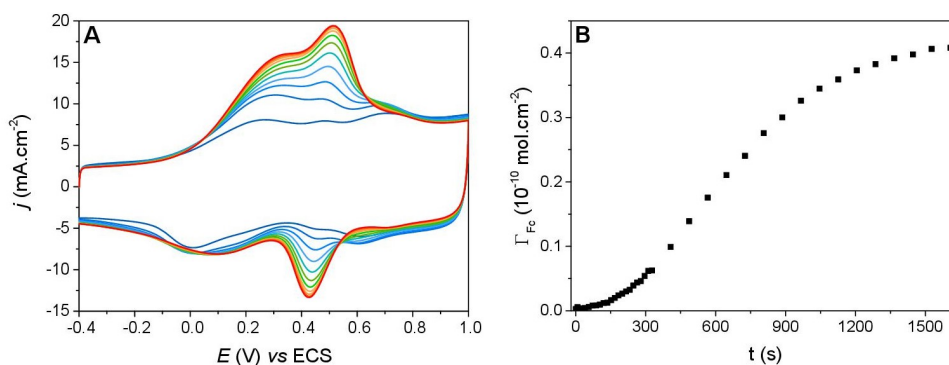


FIGURE 3.14 – A- Voltammogrammes enregistrés à différents temps de polarisation en présence du composé **8** à une concentration de 0.5 μM. B- Cinétique d'adsorption obtenue par intégration des voltammogrammes de la figure 3.14-A.

^{||}. Phasis Sarl — Geneva - Switzerland — www.phasis.ch

3.4.1 Analyse des substrats par imagerie AFM

Nous avons tout d'abord imagé, par microscopie AFM en mode oscillant, les surfaces d'or d'une électrode nue et d'une électrode nue immergée dans une solution ne contenant que l'électrolyte support, et polarisée à -0.4 V. Le but était de déterminer si le potentiel affectait d'une quelconque manière la surface d'or. La figure 3.15 représente la surface d'or nue à différentes échelles.

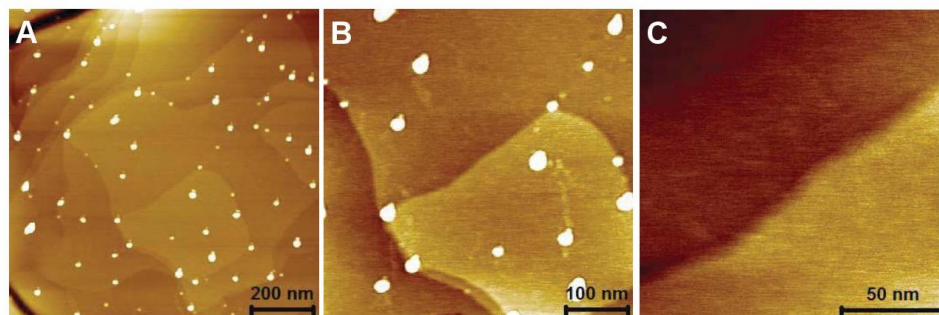


FIGURE 3.15 – Images topographiques AFM de la surface d'or nue — A- Zone $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$; B- Zone $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$; C- Zone $150 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$. La différence de couleurs sur l'image C représente deux terrasses d'or décalées d'une hauteur de marche atomique soit 2.3 \AA .

Hormis les massifs blancs liés au procédé de fabrication, nous pouvons constater que la surface est parfaitement plane et présente des terrasses de quelques centaines de nanomètre. Le signal de phase (non présentée dans la figure) permet de constater par ailleurs que la surface est homogène.

La même analyse a été réalisée sur un substrat ayant subi la procédure électrochimique utilisée pour l'adsorption des dérivés dithiolanes, à savoir une polarisation à -0.4 V entrecoupée de voltammétries cycliques à haute vitesse de -0.4 V à $+1.0$ V dans une solution contenant uniquement l'électrolyte support (TBAPF_6) à 0.1 M dans l'acétonitrile.

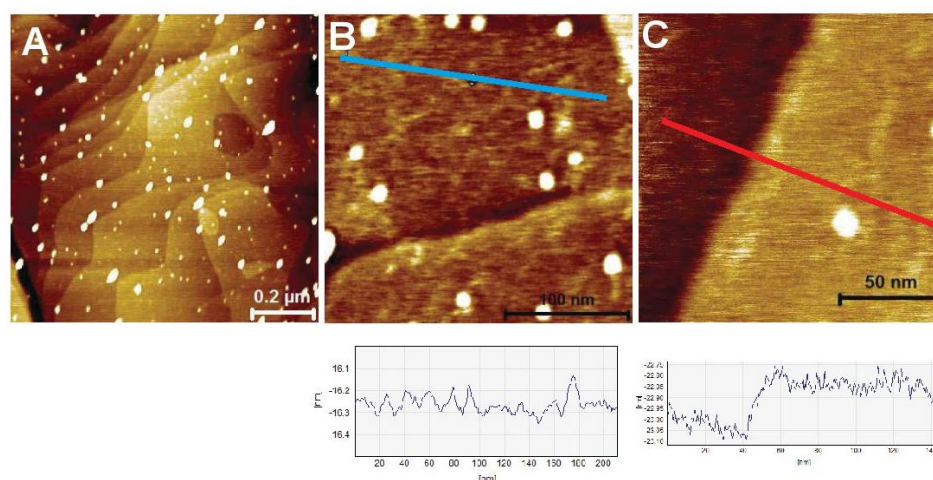


FIGURE 3.16 – Images topographiques AFM de la surface d'or après polarisation à -0.4 V dans une solution contenant uniquement l'électrolyte support ($\text{TBAPF}_6/0.1$ M dans CH_3CN) — A- zone $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$; B- zone $250 \text{ nm} \times 250 \text{ nm}$; C- zone $150 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$ — Les graphiques positionnés sous les images correspondent aux coupes selon les lignes bleue et rouge.

La figure 3.16 présente ainsi la surface d'or obtenue après 27 min de polarisation. Comme nous pouvons le constater, la polarisation n'altère pas la surface d'or. La différence de rugosité observée, entre l'électrode nue et celle obtenue après polarisation, n'est pas significative compte tenu des traces résiduelles d'électrolyte support ayant pu contaminer la surface. Cette rugosité de pic à pic initialement à 2.1 Å augmente légèrement pour atteindre une valeur moyenne de 2.9 Å. Nous remarquons ainsi sur la vue en coupe de l'image C que la variation de hauteur (0.8 Å) est négligeable en comparaison au saut dû à une marche atomique (2.3 Å) (coupe de la figure 3.16-C).

L'ensemble de ces observations permet de dire, tout d'abord, que l'application d'un potentiel et la réalisation de voltammétries successives n'altèrent pas la rugosité de la surface d'or.

Nous avons par la suite observé la surface d'or après la formation d'une couche ayant un taux de recouvrement inférieur à un ($\theta < 1$) réalisée à partir du dérivé **8** à une concentration en solution de 0.2 μM . A cette concentration, sur électrodes polycristallines, le plateau obtenu après 27 min de polarisation est un plateau d'équilibre et non de saturation ce qui pourrait laisser supposer que la surface ne serait que partiellement recouverte. La figure 3.17 montre ainsi la topographie de la surface d'or après 27 min de polarisation. Le taux de recouvrement estimé par voltammétrie cyclique est de 15 %.

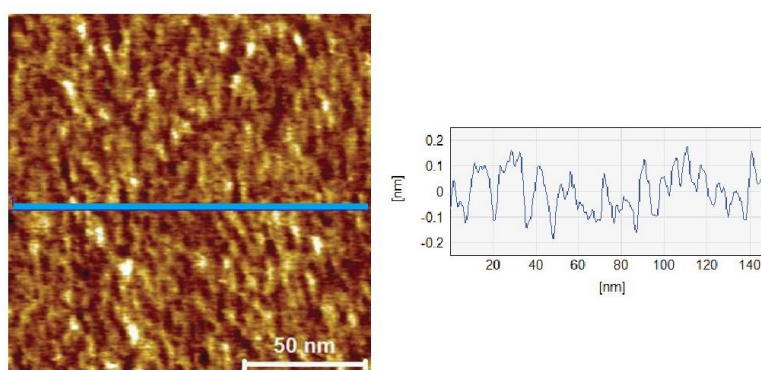


FIGURE 3.17 – Images topographiques AFM de la surface d'or sur une zone de 150 nm \times 150 nm après une immersion sous potentiel appliqué de -0.4 V pendant 27 min dans une solution contenant le dérivé **8** à une concentration de 0.2 μM . Le taux de recouvrement estimé par voltammétrie cyclique est de 15 %. Le graphique représente une coupe transversale relative à la ligne bleue.

Comme nous pouvons le constater sur l'image de la figure 3.17, la surface semble beaucoup plus rugueuse. L'écart de pic à pic sur une coupe transversale vaut environ 2 Å. Cette augmentation de la rugosité est due à l'adsorption des dérivés soufrés à la surface de l'électrode d'or. Cette rugosité est assez homogène sur l'ensemble de la surface.

A titre de comparaison, nous avons observé une monocouche obtenue dans des conditions de saturation. L'électrode a ainsi été polarisée dans une solution contenant le dérivé **8** à une concentration de 20 μM pendant 27 min. Les images topographiques de cette surface sont présentées dans la figure 3.18.

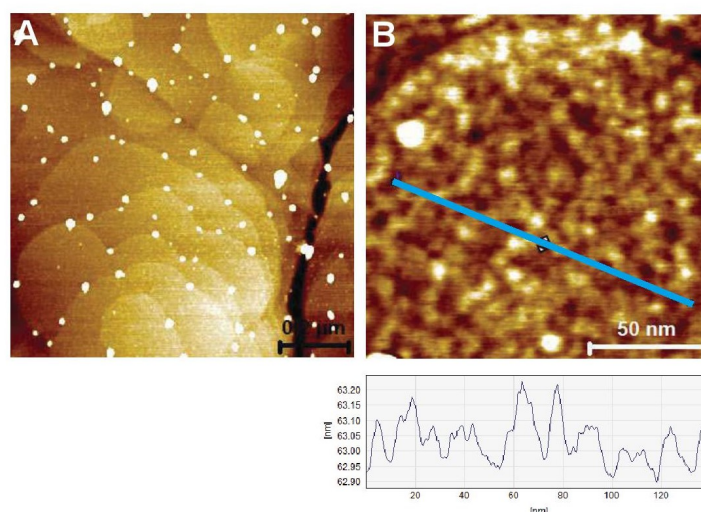


FIGURE 3.18 – Images topographiques AFM de la surface d’or sur une zone de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ (A) et $150\ \text{nm} \times 150\ \text{nm}$ (B) obtenues après 27 min de polarisation à $E_{\text{app}} = -0.4\ \text{V}$ dans une solution contenant le dérivé **8** à $20\ \mu\text{M}$. Le taux de recouvrement est de 100 %. Le graphique représente une coupe transversale selon la ligne bleue de l’image B.

Les images 3.18-A et 3.18-B montrent ainsi, à différentes échelles, l’état de la surface d’or. La rugosité de pic à pic estimée dans l’image B à partir d’un profil est de $3\ \text{\AA}$. Que ce soit au niveau de la rugosité ou de l’analyse de l’image elle même, il ne semble y avoir aucune différence entre une électrode à saturation et une électrode couverte à 15 %.

La répartition homogène des molécules à la surface de l’électrode pouvant être due au long temps de polarisation qui favorise l’équilibre thermodynamique, une expérience à une concentration de $1\ \mu\text{M}$ mais pour un temps de polarisation de 3 min 24 s a été réalisée. Ce temps correspond à la phase de croissance rapide observée sur une électrode polycristalline.

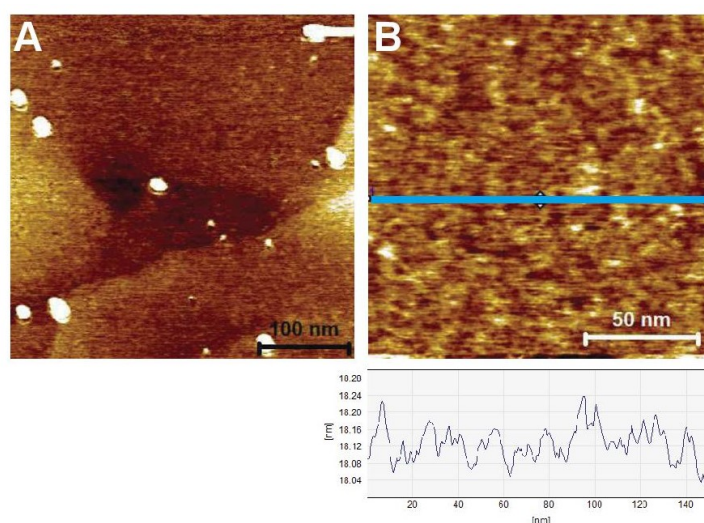


FIGURE 3.19 – Images topographiques AFM de la surface d’or sur une zone de $400\ \text{nm} \times 400\ \text{nm}$ (A) et $150\ \text{nm} \times 150\ \text{nm}$ (B) obtenues après 3 min 24 s de polarisation à $E_{\text{app}} = -0.4\ \text{V}$ dans une solution contenant le dérivé **8** à $1\ \mu\text{M}$. Le taux de recouvrement est de 14 %. Le graphique représente une coupe transversale selon la ligne bleue de l’image B.

Comme nous le montre la figure 3.19, la rugosité est plus faible que précédemment avec une différence de hauteur de pic à pic de 2.4 \AA .

Les images AFM obtenues ne permettent donc pas de conclure ou de donner des informations directes sur le phénomène de formation de la SAM. Nous pouvons simplement conclure que la surface d'or devient plus rugueuse pendant la formation de la SAM. Cette « rugosification » est d'autant plus importante que le temps de polarisation est long.

3.4.2 Observations des îlots par imagerie STM

Les mêmes surfaces, que celles présentées précédemment, ont été analysées par imagerie STM. Deux configurations ont été utilisées, l'une consistant à appliquer un fort courant tunnel (de l'ordre de la centaine de pA) afin de sonder la surface d'or située sous la monocouche, l'autre consistant à appliquer un faible courant (quelques pA) afin de sonder la monocouche elle-même.

Comme pour l'imagerie AFM, nous avons dans un premier temps comparé l'échantillon ayant subi une polarisation de -0.4 V dans une solution contenant uniquement l'électrolyte support à un échantillon vierge de toute expérience. Les images comparatives sont présentées dans la figure 3.20.

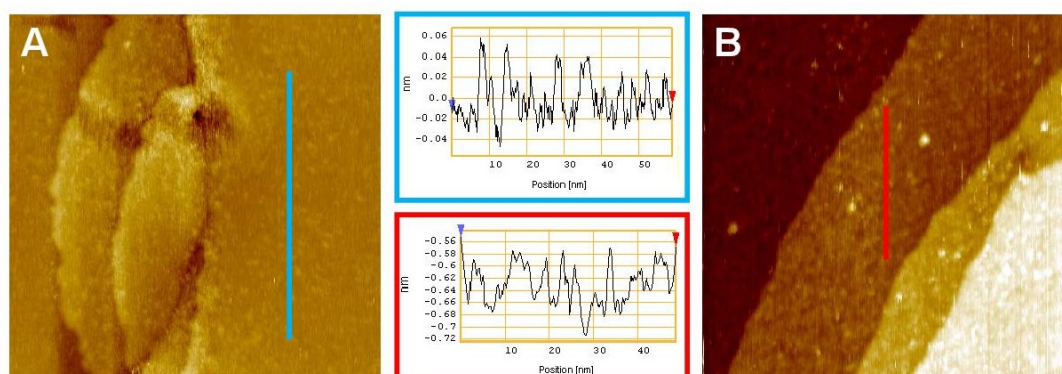


FIGURE 3.20 – Images topographiques STM de la surface d'or ($100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$) avant (A) et après (B) réalisation de la procédure de greffage sous potentiel appliqué dans une solution ne contenant que l'électrolyte support TBAPF₆ à 0.1 M dans l'acétonitrile.

Comme nous pouvons le constater les deux surfaces sont globalement planes. Nous noterons, dans les deux cas, la présence d'impuretés en surface pouvant provenir du stockage des électrodes entre deux expériences ainsi qu'une contamination éventuelle par des molécules d'électrolytes support dans le cas de l'image 3.20-B. Aucune modification apparente de la surface ne semble due à l'application du potentiel. La figure 3.21 présente l'analyse de la surface d'or après adsorption du dérivé **8**. La figure 3.21-A est issue d'une adsorption sous potentiel contrôlé pendant $3 \text{ min } 24 \text{ s}$ à une concentration de $1 \text{ }\mu\text{M}$ tandis que la figure 3.21-B a été obtenue après une polarisation de 27 min dans une solution à $0.5 \text{ }\mu\text{M}$. Les deux images sont à la même échelle à savoir $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$.

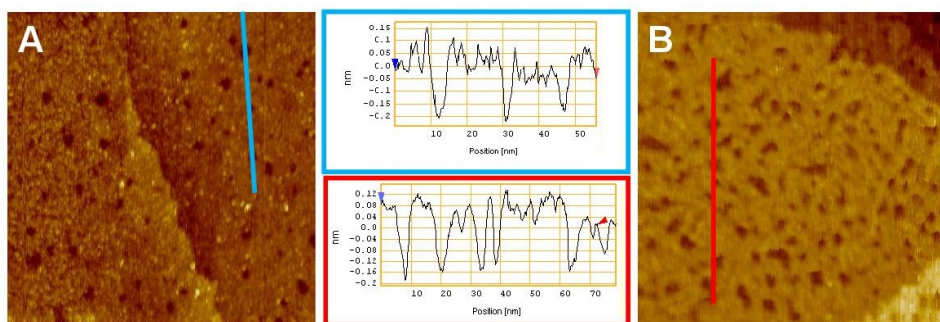


FIGURE 3.21 – Images topographiques STM réalisées à fort courant tunnel (centaine de pA) permettant de sonder la surface d’or après adsorption du composé **8** selon les conditions suivantes : A- Polarisation à -0.4 V pendant 3 min 24 s à une concentration de $1 \mu\text{M}$ (taux de recouvrement : 14 %) ; B- Polarisation à -0.4 V pendant 27 min à une concentration de $0.5 \mu\text{M}$ (taux de recouvrement : 21 %).

L’électrode ayant subi le contact le plus prolongé avec la solution contenant **8** est celle qui présente le plus de dépressions (« points noirs »). Ces points noirs, d’une marche atomique de profondeur et pour une taille d’environ 2 nm de diamètre sur l’image 3.21-A, correspondent à des trous dans la surface d’or relatifs à la dissolution de l’or durant le processus de formation de la SAM. Ces trous sont dus à une réorganisation de la surface d’or lors de l’adsorption des dérivés soufrés.¹⁴⁴ Il n’est donc pas étonnant d’observer des trous de plus grande envergure et en plus grands nombres sur l’image B puisque l’électrode a été en contact avec le dérivé soufré plus longtemps. Ceci est cohérent avec les observations AFM et implique indirectement la formation de la monocouche à la surface.

Les figures 3.22-A et 3.22-B représentent deux scans successifs de la même zone d’un échantillon polarisée pendant 27 min dans une solution contenant **8** à $0.2 \mu\text{M}$.

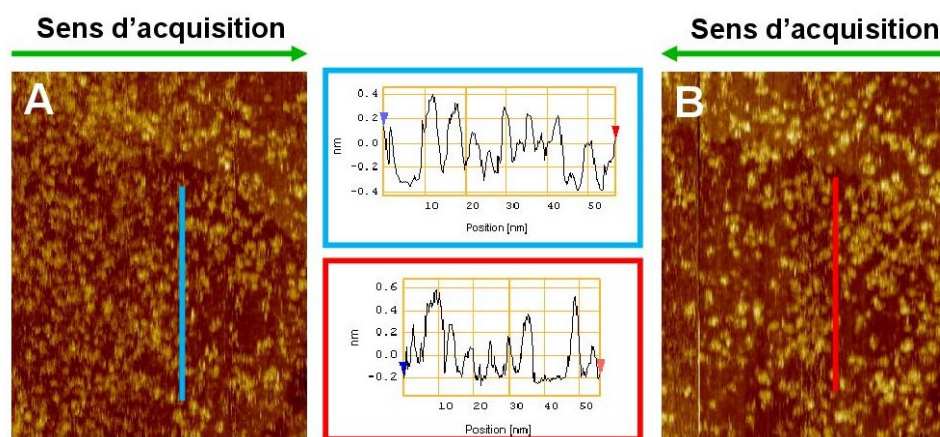


FIGURE 3.22 – Images topographiques STM réalisées à faible courant tunnel (quelques pA) permettant de sonder la monocouche après adsorption du composé **8** à un potentiel appliqué $E_{\text{app}} = -0.4$ V pendant 27 min à une concentration en dérivé **8** de $0.2 \mu\text{M}$ (taux de recouvrement : Electrochimie : 15 % — STM : 20 %). Les images A et B représentent la même région ($80 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$) acquises l’une à la suite de l’autre.

La surface présente une multitude de petits domaines non observables sur une électrode nue (figure 3.20). Ces domaines ont une hauteur typique de 0.5 nm et ont un diamètre d’environ 2 nm. Le taux de recouvrement de la surface par ces îlots est estimé à environ

20 % ce qui est en accord avec la voltammétrie cyclique avec un taux de couverture de 15 %. Les deux images successives ne sont pas totalement similaires, traduisant une modification de la surface par la pointe STM malgré le faible courant tunnel. Il est donc important de souligner que les conclusions liées aux images obtenues sont à prendre avec précaution.

Nous avons imagé par STM la surface ayant été immergée dans une solution contenant l'adsorbat à plus forte concentration (1 μM) mais pour des temps plus courts (3 min 24 s). Les images obtenues (de deux différentes zones) sont présentées dans la figure 3.23.

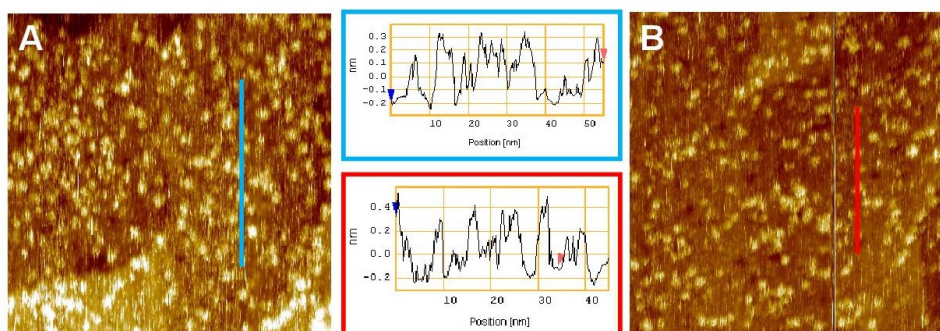


FIGURE 3.23 – Images topographiques STM réalisées à faible courant tunnel (quelques pA) permettant de sonder la monocouche après adsorption du composé **8** à un potentiel appliqué $E_{\text{app}} = -0.4$ V pendant 3 min 24 s à une concentration en dérivé **8** de 1 μM (Electrochimie : 14 % — STM : 15 %). Les images A et B représentent différentes régions de la surface (100 nm \times 100 nm).

Comme nous pouvons le remarquer, ces deux images sont assez similaires. Par ailleurs, le taux de couverture estimé par STM est en accord avec la voltammétrie cyclique (respectivement de 14 % et de 15 %). Cependant, la taille des îlots formés est très proche de celle observée dans une solution plus diluée à des temps plus longs (figure 3.22). L'explication possible est la formation d'îlots de taille définie et indépendante de la concentration en solution. Ceci est fortement appuyé par l'analyse d'un échantillon présentant un taux de couverture plus élevé montrant une densité d'îlots plus importante mais dont la taille varie très peu (figure 3.24).

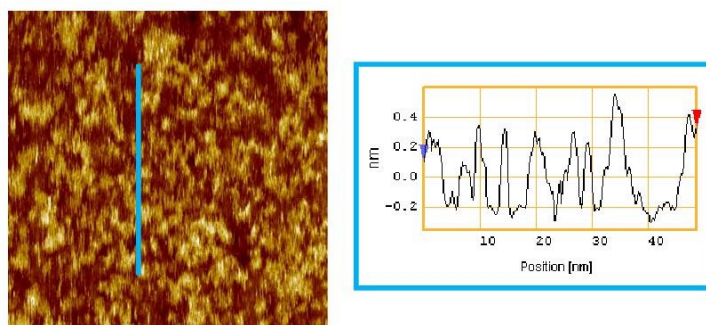


FIGURE 3.24 – Image topographique STM (75 nm \times 75 nm) réalisée à faible courant tunnel (quelques pA) permettant de sonder la monocouche après adsorption du composé **8** à 2 μM et à un potentiel appliqué $E_{\text{app}} = -0.4$ V pendant 2 min 42 s (Electrochimie : 28 % — STM : 30 %).

3.4.3 Conclusion

L'imagerie AFM et STM nous permet de confirmer la formation de la SAM à la surface de nos électrodes. L'adsorption de nos composés entraîne une modification profonde de la couche d'or non attribuable à un effet de potentiel. Bien qu'il faille prendre ces données avec la plus grande précaution compte tenu de l'impossibilité, à ce jour, de trouver des conditions permettant d'observer les mêmes images d'une même zone à différents temps, les images STM semblent montrer des domaines à la surface de l'électrode. La formation de ces domaines pouvant être la conséquence du temps de latence observé, il nous apparaissait indispensable de comprendre les effets qui pouvaient induire ce retard dans la cinétique de formation de la SAM. Afin d'étayer les hypothèses émises dans la section 3.3, nous avons dans un premier temps étudié la cinétique d'adsorption des dérivés **5** et **8** en présence de pièges à radicaux. Dans un second temps, nous avons analysé la cinétique de différents composés ayant tous comme particularité de posséder un cycle triazole entre le groupement fonctionnel et l'espaceur afin de voir si la présence ou non de ce cycle triazole pouvait avoir des conséquences sur la cinétique de formation des SAMs.

3.5 La nucléation est elle liée à un mécanisme radicalaire ?

Une des premières hypothèses envisagées pour expliquer l'adsorption par nucléation croissance de nos dérivés à la surface de l'électrode était un mécanisme radicalaire initié par l'application d'un potentiel. En effet, bien qu'aucune réaction électrochimique ne se produise à $E_{app} = -0.4$ V, les dérivés dithiolanes sont connus pour former des espèces radicalaires en présence de lumière.¹¹² La formation de quelques radicaux suivie d'une réaction en chaîne pourrait se traduire par un temps de latence. La formation de monocouches avec les dérivés **5** et **8** a donc été tentée en présence d'un large excès de différents pièges à radicaux tels que le TEMPOL (4-hydroxy-2,2,6,6-tetraméthylpiperidin-1-oxyl) et le DMPO (5,5-diméthyl-1-pyrroline N-oxide). Les structures de ces deux composés sont présentées dans la figure 3.25.

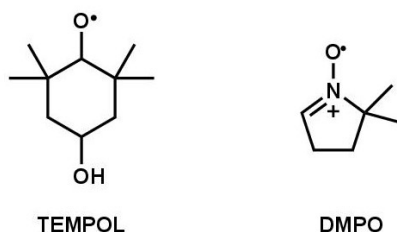


FIGURE 3.25 — Structures des pièges à radicaux utilisés lors de la formation des SAMs sous potentiel appliqué.

Les cinétiques d'adsorption des deux dérivés en présence des pièges à radicaux sont présentées dans la figure 3.26. Elles montrent clairement que le mécanisme impliqué ne semble pas être de type radicalaire puisqu'aucune différence significative n'est observée en présence et en absence de pièges.

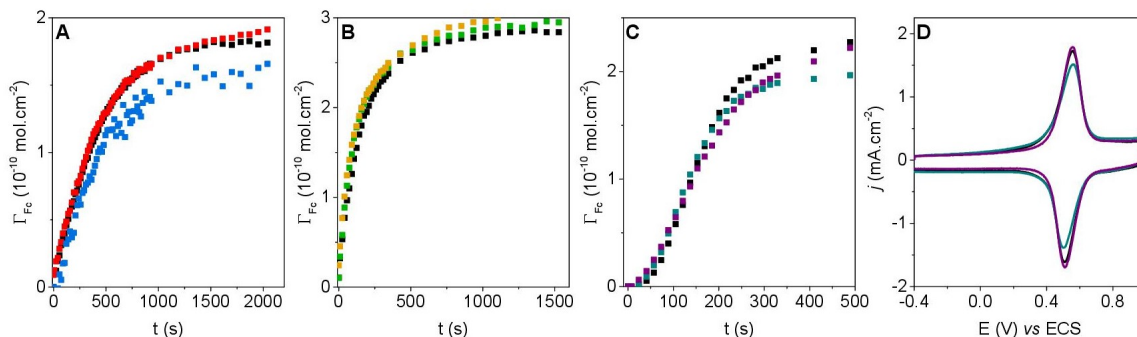


FIGURE 3.26 – A- Cinétique d'adsorption du dérivé ester **5** à 0.5 μM : (■) sans piège à radicaux ; (■) 400 éq de DMPO ; (■) 400 éq de DMPO et 1000 éq de TEMPOL — B- Cinétique d'adsorption du dérivé ester **5** à 1 μM : (■) sans piège à radicaux ; (■) 200 éq de DMPO ; (■) 1000 éq de DMPO — C- Cinétique d'adsorption du dérivé triazole **8** à 1 μM : (■) sans piège à radicaux ; (■) 50 éq de DMPO ; (■) 1600 éq de DMPO — D- Voltammogrammes relatifs à la figure C à $t = 490$ s avec et sans DMPO.

3.6 Effet du cycle triazole sur la cinétique d'adsorption

Puisque le temps de latence ne semble pas être dû à une initiation radicalaire, nous avons voulu voir s'il pouvait être induit par la présence du cycle triazole. En effet, ce temps est nettement plus visible avec le dérivé triazole **8** qu'avec le dérivé ester **5**. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats obtenus avec des dérivés dithiolanes possédant un groupement électroactif ou non, couplé au motif triazole, puis dans une deuxième étape nous généraliserons nos observations en nous basant sur des résultats obtenus avec des molécules possédant un lien triazole associé un groupement d'ancrage différent du dithiolane, à savoir un disulfure linéaire et un thiol.

3.6.1 Dérivés triazoles possédant un motif 1,2-dithiolane comme groupe d'ancrage

Différentes molécules ont été synthétisées contenant toutes un cycle triazole et un groupement dithiolane. Certaines (**14** et **15**) sont inertes électrochimiquement, d'autres possèdent soit un groupement analogue au tétrathiafulvalène (Me_3TTF — **13**) soit un ferrocène. A noter, les molécules contenant un groupement ferrocène terminal possèdent également un lien ester (**9**) ou un lien amide (**10**) ce qui induit un allongement de la chaîne et permet une modulation du potentiel standard. Les molécules utilisées dans cette partie sont rappelées dans la figure 3.27.

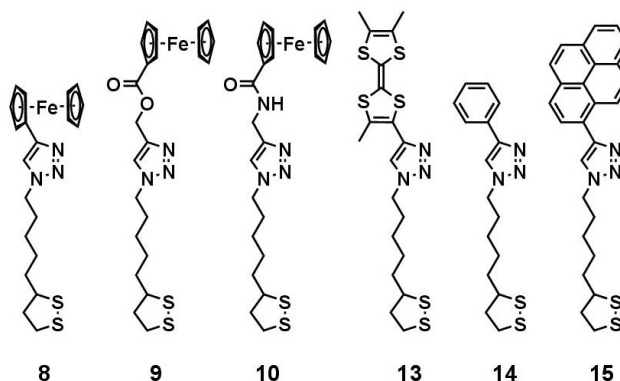


FIGURE 3.27 – Schéma des molécules utilisées pour cette étude.

Études des molécules non électroactives possédant un système π étendu conjugué au triazole : dérivés 14 et 15

La cinétique de formation d'une SAM à partir de dérivés ne possédant pas de sonde rédox active peut être suivie dans une certaine mesure à l'aide de l'étude du courant capacitif (figure 3.28). En effet, lors de l'adsorption d'un dérivé à la surface d'une électrode,

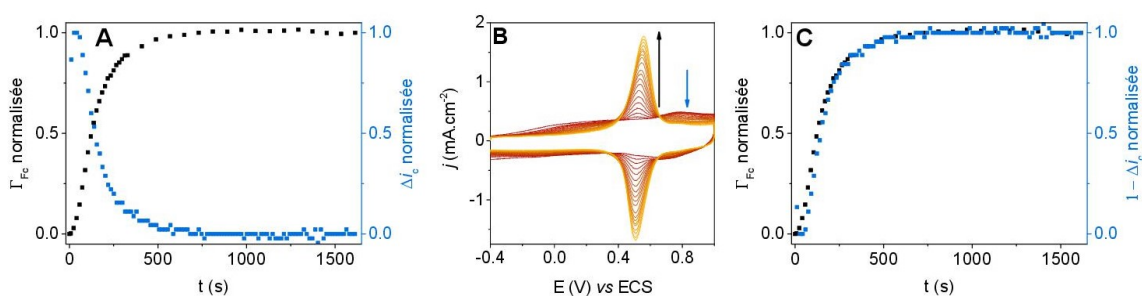


FIGURE 3.28 – Comparaison de la cinétique d'adsorption du dérivé 8 à 1 μ M (noir) à la variation du courant capacitif pris à $E = +0.8$ V (bleu) — B- Voltammogrammes relatifs à la figure A — C- Même graphique que A en prenant $(1 - \Delta i_c)$ au lieu de (Δi_c) pour l'axe des ordonnées.

ce dernier se comporte comme un imperméabilisant ce qui isole la surface de l'électrode de la solution électrolytique engendrant ainsi une diminution du courant capacitif. Bien que ce suivi soit moins précis, en raison d'un rapport signal sur bruit plus faible, il reste néanmoins utile pour une étude comparative. Afin de valider cette affirmation, les cinétiques d'adsorption du triazole 8 calculées soit à partir du courant faradique (comme précédemment), soit à partir du courant capacitif, ont été comparées. La figure 3.28-C montre une parfaite corrélation entre les deux méthodes et permet de valider l'utilisation du courant capacitif pour le suivi cinétique.

La figure 3.29 présente la comparaison entre les cinétiques d'adsorption des dérivés 8 et 14 réalisées à 1 μ M. Nous pouvons observer un temps de latence plus prononcé lors des premières secondes d'adsorption par le dérivé 14. Ceci tend donc à conforter notre hypothèse d'une interaction entre la surface et le système triazole. En effet, l'utilisation du dérivé phényle permet d'une part de diminuer la gêne stérique en comparaison au

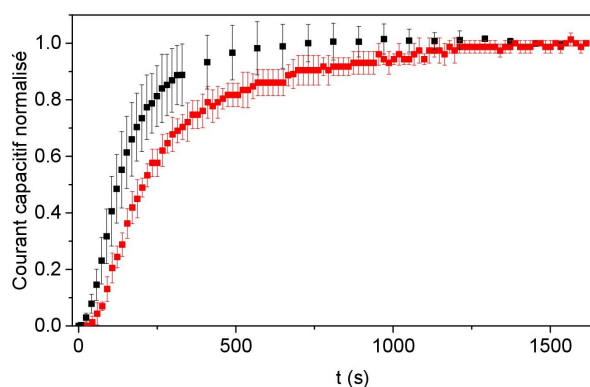


FIGURE 3.29 – Comparaison de la cinétique d’adsorption du dérivé **8** à $1 \mu\text{M}$ par l’étude du courant capacitif pris à $E = + 0.8 \text{ V}$ pour le dérivé **8** (■) et pour le dérivé **14** (■).

ferrocène favorisant ainsi l’interaction entre le triazole et la surface, et d’autre part de renforcer le système aromatique conjugué impliqué dans les supposées interactions charge-dipôle induit entre la surface chargée et le système π étendu du triazole. Nous avons voulu pousser à l’extrême cette conjugaison et avons donc étudié la cinétique d’adsorption du dérivé **15**, constitué d’un groupement pyrène conjugué au triazole. Contrairement au dérivé phényle **14**, le dérivé pyrène **15** montre une multitude de cinétiques dépendantes du potentiel d’étude (figure 3.30-A). Afin de prendre en compte ces considérations, nous avons opté pour l’étude de la charge absolue sur l’ensemble des voltammogrammes. La cinétique résultante est présentée dans la figure 3.30-B.

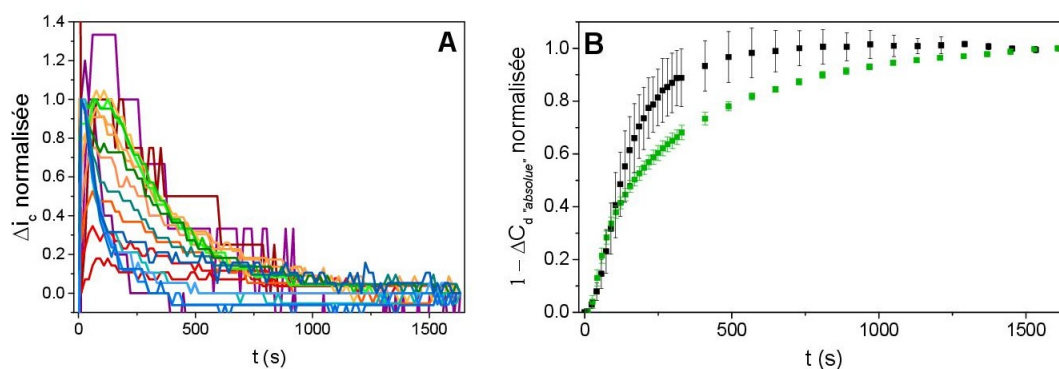


FIGURE 3.30 – A- Comparaison de la cinétique d’adsorption du dérivé **15** à $1 \mu\text{M}$ par l’étude du courant capacitif à différents potentiels (de -1 V à $+0.8 \text{ V}$ par pas de 0.1 V) — B- Variation de la charge absolue entre les dérivés **8** (■) et **15** (■).

Elle montre ainsi deux phases : une phase rapide aux temps courts et une plus lente aux temps longs. Le comportement est différent de celui obtenu avec le dérivé **8**. Cette différence peut être due aux interactions plus prononcées entre le système conjugué et la surface. Il est ainsi probable que le groupement pyrène accélère, sur des temps courts, l’adsorption du dérivé **15** par une multitude d’interactions entre la surface et le composé mais ralentit la réorganisation de la monocouche à des temps longs en raison de ces mêmes interactions.

A partir de ces observations, il semblerait que le cycle triazole joue un rôle significatif dans l'apparition du temps de latence observé en électrochimie. L'augmentation de la taille du système π -conjugué semble renforcer ce caractère, bien qu'un système trop étendu tende à le faire disparaître à l'échelle de temps de l'électrochimie comme en atteste le dérivé pyrène **15**.

Etude de la cinétique du dérivé dithiolane triazole Me₃TTF **13**

Comme pour les dérivés ester **5** et triazole **8**, le dérivé Me₃TTF **13** a été caractérisé par électrochimie. Le voltammogramme en solution réalisé sur carbone vitreux (figure 3.31) montre deux vagues caractéristiques de la double oxydation du tétrathiafulvalène.^{103,145}

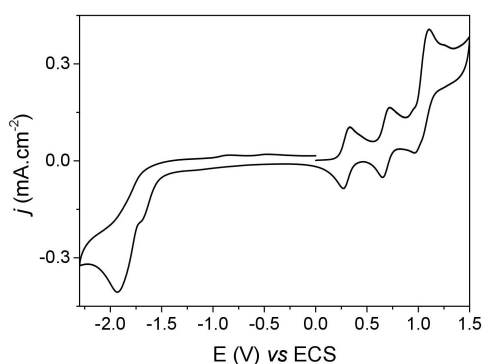


FIGURE 3.31 – Voltammogramme du dérivé **13** à 1 mM (TBAPF₆/0.1 M dans CH₃CN) — Électrode de travail : carbone vitreux — $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

La première vague est centrée à $E^{\circ}_1 = + 0.30 \text{ V vs ECS}$ et correspond à la formation du radical cation TTF^{•+} tandis que la seconde est à $E^{\circ}_2 = + 0.69 \text{ V}$ pour le di-cation TTF²⁺. Nous noterons également, comme pour tous les dérivés dithiolanes, deux vagues dont l'une totalement irréversible liées à l'oxydation et la réduction du pont disulfure à $+ 1.09 \text{ V}$ et $- 1.92 \text{ V}$. L'analyse des pics du TTF et de ceux du dithiolane nous indique que le dérivé TTF est déjà partiellement dégradé lors de sa caractérisation électrochimique. En effet, l'intensité des pics du TTF est bien plus faible que ceux du dithiolane. L'instabilité partielle de ce dérivé avait déjà été observée lors de sa synthèse. Compte tenu de cette observation, nous nous focaliserons sur la cinétique d'adsorption de ce dérivé et nous écarterons toute considération de concentration surfacique puisque celle-ci sera faussée.

La figure 3.32 montre la cinétique d'adsorption du dérivé **13**. Comme attendu, les concentrations surfaciques sont extrêmement faibles en raison de l'adsorption de composés partiellement dégradés. La figure 3.32-A montre la cinétique d'adsorption réalisée à partir de voltammogrammes enregistrés sur une gamme de $- 0.4 \text{ V}$ à $+ 1.0 \text{ V}$. La monocouche formée paraît très instable avec une diminution de la concentration surfacique au cours du temps. Cette diminution peut être attribuée à la dégradation de la sonde TTF en surface dans la gamme $- 0.4 \text{ V}/+ 1.0 \text{ V}$. En effet, la même expérience réalisée sur une gamme de

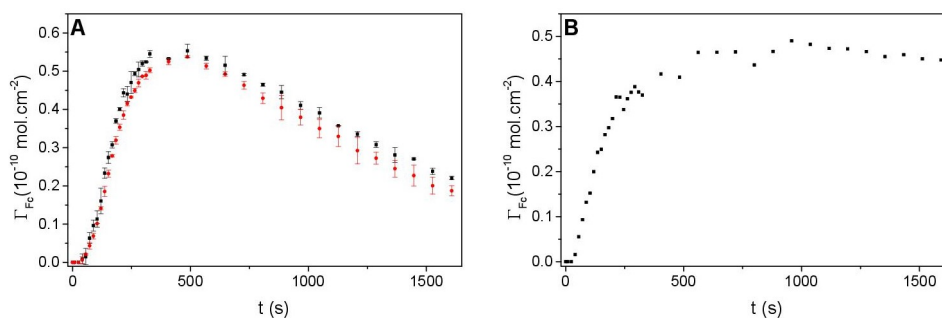


FIGURE 3.32 – A- Cinétique d'adsorption du dérivé **13** à 1 μM sur une gamme $-0.4\text{ V}/+1.0\text{ V}$ (■) Vague 1 (●) Vague 2 — B- Même expérience sur une gamme $-0.4\text{ V}/+0.55\text{ V}$ ne sondant que la première vague.

-0.4 V à $+0.55\text{ V}$ (figure 3.32-B), correspondant au premier état rédox du TTF, montre un plateau stable dans le temps.

Nous pouvons remarquer, que dans les deux cas, le temps de latence initial lors de l'adsorption du dérivé est présent. Ce temps de latence, d'environ 30 s, est équivalent à celui observé pour le triazole aux mêmes concentrations en solution. Celui-ci semble donc être indépendant de la sonde rédox utilisée.

Etudes des dérivés hybrides **9** et **10**

Afin de conforter la relation « cycle triazole/temps de latence », une molécule hybride entre le dérivé **5** et le dérivé **8**, le premier ayant un temps de latence léger et le second un temps de latence prononcé à 1 μM , a été développée. Le dérivé **9** comporte ainsi une partie dithiolane triazole comme le dérivé **8** et une partie ester ferrocène comme le dérivé **5**. Les caractérisations électrochimiques du dérivé **9** et de son homologue amide **10** sont présentées dans la figure 3.33. Le dérivé **9** possède une signature électrochimique en tout point

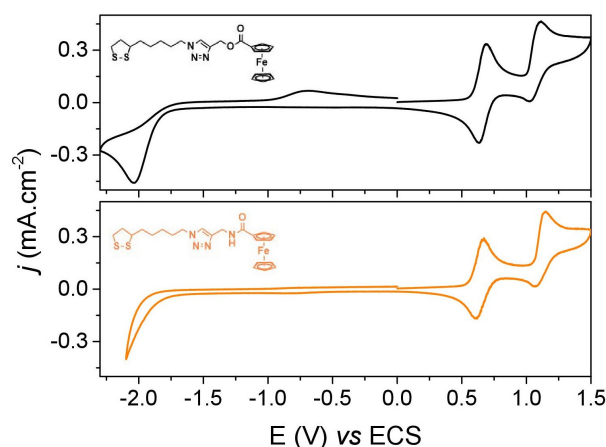


FIGURE 3.33 – Voltammogrammes des dérivés **9** (noir) et **10** (orange) réalisés dans une solution de TBAPF₆ à 0.1 M dans l'acétonitrile (composé **9**) et un mélange 50-50 acétonitrile-DCM (composé **10**) à une concentration de 1 mM — Electrode de travail : carbone vitreux — $v = 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

identique au dérivé **5** avec une vague totalement réversible centrée à $E^\circ = +0.66\text{ V vs ECS}$ et deux vagues à $+1.10\text{ V}$ et -2.03 V attribuables au cycle dithiolane. Le dérivé **10**,

quant à lui, présente une vague réversible pour le ferrocène à $E^\circ = + 0.65$ V et une vague d'oxydation du pont disulfure à $+ 1.14$ V. En raison de l'utilisation du dichlorométhane nécessaire à la bonne solubilisation du composé **10**, la vague de réduction du pont disulfure n'a pu être mise en évidence. Les coefficients de diffusion ont été calculés et sont respectivement de 1.60 et $1.16 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour **9** et **10**. La cinétique d'adsorption de ces deux dérivés a été directement étudiée à $1 \mu\text{M}$, concentration permettant l'observation de la « sigmoïde » (figure 3.34).

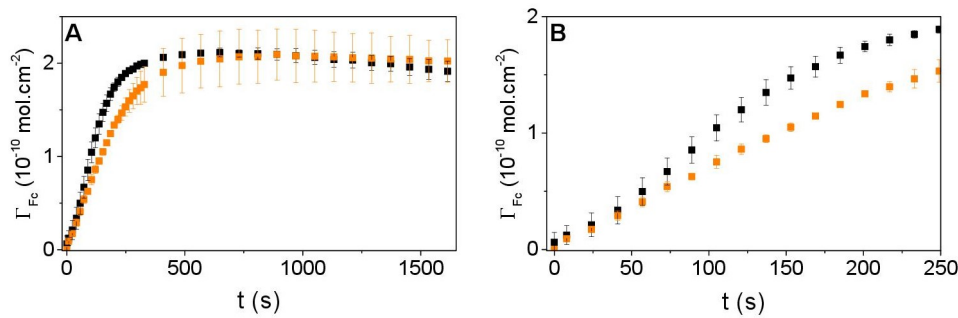


FIGURE 3.34 — A- Cinétiques d'adsorption réalisées à $1 \mu\text{M}$ sous potentiel appliqué $E_{\text{app}} = - 0.4$ V : (■) dérivé **9** et (■) dérivé **10** — B- Zoom sur les 250 premières secondes.

Comme le montre la figure 3.34, le dérivé **10** ne présente aucun temps de latence à cette concentration. Cependant, une analyse minutieuse de la cinétique initiale permet d'écarter une croissance de type exponentiel. En effet, nous pouvons constater une adsorption quasi-linéaire durant les six premières minutes (figure 3.34-B). Cette croissance linéaire est très semblable aux cinétiques rapportées par Dannenberger utilisant le modèle de Kisluk.⁴⁵

Le dérivé **9**, quant à lui, semble présenter un temps de latence à peine perceptible à cette concentration, résultat proche de son homologue **5**. Il semblerait donc que la cinétique résultante soit un compromis entre le temps de latence marqué du triazole **8** et celui absent de l'ester **5**. Afin de confirmer cette hypothèse, la cinétique du dérivé **9** à de plus faibles concentrations a été étudiée. La figure 3.35 présente ainsi les cinétiques d'adsorption pour des concentrations en solution de 0.5 , 0.2 et $0.1 \mu\text{M}$.

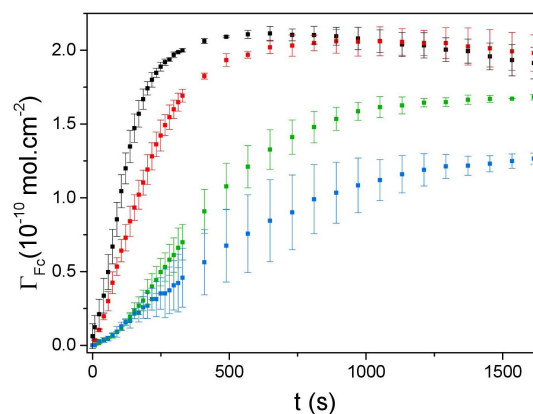


FIGURE 3.35 — Cinétiques d'adsorption du dérivé **9** sous potentiel appliqué $E_{\text{app}} = - 0.4$ V en fonction de la concentration en solution : (■) $1 \mu\text{M}$; (■) $0.5 \mu\text{M}$; (■) $0.2 \mu\text{M}$ et (■) $0.1 \mu\text{M}$.

Nous remarquons ainsi qu'il est indispensable de diminuer fortement la concentration du dérivé **9** en solution (0.2 μM maximum) pour voir apparaître le temps de latence initial. Par ailleurs, bien qu'à 0.5 μM en solution la cinétique n'ait pas une allure de sigmoïde, elle présente une croissance linéaire durant les six premières minutes (comme pour le dérivé **10**) caractéristique d'interactions entre molécules durant le processus de croissance.

Conclusions

Si nous récapitulons l'ensemble des observations, la présence du cycle triazole pour les dérivés possédant un cycle dithiolane permet de faire apparaître un temps de latence observable à l'échelle de temps de la voltammétrie cyclique. Ce temps de latence, plus ou moins prononcé, est dépendant des concentrations en solution et semble lié à des interactions entre le cycle et la surface. En effet, lorsque le triazole est associé à un cycle aromatique étendu, ce temps de latence est d'autant plus prononcé. Cependant, il n'est pas possible pour le moment d'attribuer cet effet au seul cycle triazole puisque l'ensemble des molécules étudiées comportait un groupe d'ancrage de type dithiolane.

3.6.2 Dérivé triazole comportant un groupement d'ancrage thiol ou disulfure linéaire : dérivés **26** et **27**

Ainsi, nous avons entrepris d'étudier le comportement de deux dérivés possédant un cycle triazole mais sans groupement dithiolane. Les dérivés thiol **26** et disulfure linéaire **27** ont tout d'abord été caractérisés en solution (figure 3.36).

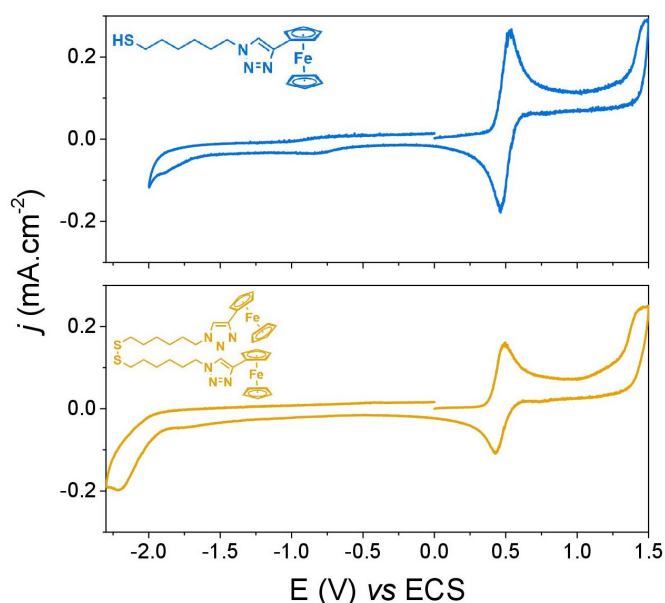


FIGURE 3.36 – Voltammogrammes réalisés sur carbone vitreux des dérivés thiol **26** à 1 mM dans un mélange 50-50 acétonitrile-DCM (■) et disulfure **27** à 0.35 mM dans l'acétonitrile (■) — $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ — 0.1 M TBAPF₆.

Le dérivé thiol **26** (bleu) possède une vague réversible à 1 e^- centrée à + 0.50 V *vs*

ECS attribuable au ferrocène tandis que le dérivé **27** (jaune) montre une vague à $2 e^-$ légèrement déplacée à $+ 0.46$ V. Les deux composés présentent une vague d'oxydation respectivement à $+ 1.48$ V et $+ 1.46$ V ainsi qu'une vague de réduction uniquement pour le dérivé **27** à $- 2.20$ V. L'analyse en solution à différentes vitesses de balayage nous permet d'estimer les coefficients de diffusion de ces composés, à savoir 0.87 et $0.37 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour **26** et **27** respectivement.

Cinétique des dérivés thiol triazole **26** et disulfure triazole **27**

Les cinétiques d'adsorption du dérivé thiol **26** ont été étudiées pour différentes concentrations en solution (de $0.1 \mu\text{M}$ à $10 \mu\text{M}$). L'ensemble est présenté dans la figure 3.37-A. Comme nous pouvons le remarquer, ce dérivé présente lui aussi une cinétique en forme de « sigmoïde » pour de faibles concentrations en solution tout comme le dérivé **8**. Ce caractère n'a jamais été reporté pour un dérivé thiol avec une chaîne alkyle dans la littérature et l'étude de la cinétique d'un ferrocénylhexanethiol dans nos conditions n'a pas permis non plus d'observer ce comportement (figure 3.37-B). Cette signature est donc sans ambiguïté attribuable à la présence du cycle triazole.

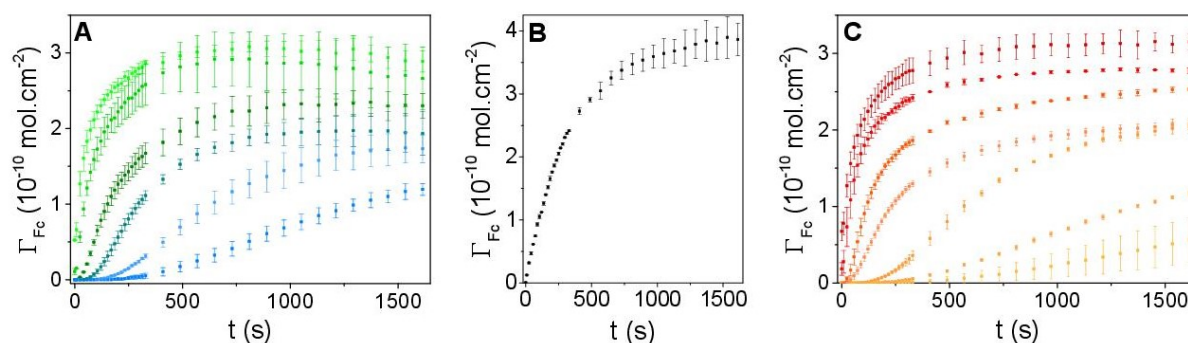


FIGURE 3.37 – A- Cinétiques d'adsorption du dérivé thiol **26** à différentes concentrations en solution — (■) $10 \mu\text{M}$; (■) $5 \mu\text{M}$; (■) $2 \mu\text{M}$; (■) $1 \mu\text{M}$; (■) $0.2 \mu\text{M}$; (■) $0.1 \mu\text{M}$ — B- Cinétique d'adsorption du dérivé ferrocènehexylthiol à $1 \mu\text{M}$ (■) — C- Cinétiques d'adsorption du dérivé disulfure **27** à différentes concentrations en solution — (■) $10 \mu\text{M}$; (■) $5 \mu\text{M}$; (■) $2 \mu\text{M}$; (■) $1 \mu\text{M}$; (■) $0.5 \mu\text{M}$; (■) $0.2 \mu\text{M}$; (■) $0.1 \mu\text{M}$.

La cinétique d'adsorption du disulfure linéaire pour différentes concentrations en solution a de la même manière été effectuée. De nouveau, ces suivis cinétiques ont été réalisés pour des concentrations en solution allant de $0.1 \mu\text{M}$ à $10 \mu\text{M}$ (figure 3.37-C).

Comme pour les dérivés dithiolanes **5** et **8**, à partir des plateaux à l'équilibre, les constantes d'affinité de ces deux molécules ont pu être déterminées. Elles sont respectivement de 6.8 ± 2.1 et $2.9 \pm 0.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ pour le thiol **26** et le disulfure **27**.

Il est important de souligner que d'une manière générale, les dérivés disulfures cycliques ou linéaires permettent un suivi cinétique beaucoup plus reproductible que les thiols dans nos conditions. Par ailleurs, le dérivé disulfure **27** présente également un temps de latence prononcé aux faibles concentrations (plusieurs centaines de secondes à 0.1 et $0.2 \mu\text{M}$)

comme les dérivés dithiolane **8** et thiol **26**. La fonction d’ancrage ne semble donc pas jouer un rôle déterminant dans l’apparition du temps de latence puisque, qu’elle que soit la fonction d’ancrage, celui-ci demeure présent.

3.6.3 Influence de l’état de surface

Si l’hypothèse selon laquelle le cycle triazole est en mesure d’interagir avec la surface s’avère exacte, alors il devrait être possible de modifier ces interactions en diminuant la rugosité de l’or. Dans cette optique, nous avons réalisé l’adsorption du dérivé triazole **8** à une concentration de 0.5 μM sur une surface d’or sur Mica présentant, en imagerie STM, de grandes terrasses d’or de plusieurs centaines de nanomètres. Le suivi cinétique ainsi réalisé et sa comparaison à une électrode polycristalline polie mécaniquement sont présentés dans la figure 3.38.

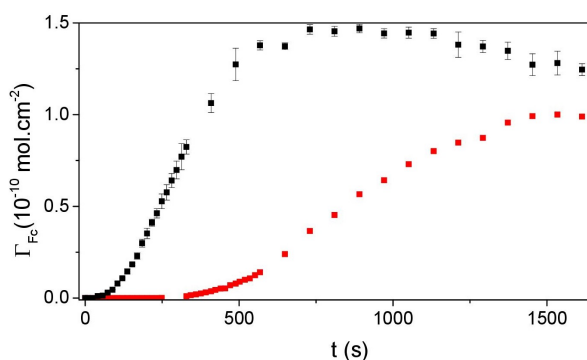


FIGURE 3.38 – Cinétique d’adsorption du dérivé **8** à une concentration de 0.5 μM sur or sur mica (■) et sur électrode polycristalline (■).

Comme nous pouvons le remarquer, la cinétique d’adsorption est fortement ralentie lorsque le substrat est plan. A noter que la différence de concentration surfacique à l’équilibre peut s’expliquer en raison de l’estimation approximative de l’aire réelle de l’électrode d’or sur Mica due à la formation d’un ménisque lors de son immersion dans la solution d’étude.

3.6.4 Conclusion

Il semblerait donc que le temps de latence observé pour les dérivés triazoles soit dû à la présence du cycle 1,2,3-triazole. En effet, quels que soient le composé, la nature de la sonde rédox ou encore du groupe d’ancrage, la cinétique en forme de sigmoïde marquée est toujours obtenue. Le cas particulier du dérivé hybride **9**, composé intermédiaire entre les dérivés **5** et **8**, renforce cette hypothèse.

3.7 Conclusions générales

Dans cette partie, nous avons pu mettre en évidence que l'adsorption de dérivés soufrés ne semblait pas être aléatoire comme le décrivait une cinétique selon Langmuir. Le mécanisme d'adsorption semble passer par une phase de nucléation, dont la signature cinétique est caractérisée par un temps de latence plus ou moins long durant lequel très peu de composés s'adsorbent à la surface de l'électrode.

Nous avons pu, par ailleurs, mettre en évidence que ce processus de nucléation n'était pas dû à une réaction radicalaire en chaîne suite à une ouverture homolytique du cycle dithiolane.

La comparaison de différents composés, tous basés sur un motif triazole, nous a permis de constater que la présence de ce cycle entraîne un temps de latence particulièrement prononcé lors de l'adsorption. L'étude à différents potentiels de polarisation ainsi que les cinétiques ralenties sur des surface peu rugueuses suggèrent qu'il existe une interaction entre le cycle triazole et la surface d'or. Ces interactions avaient déjà été mises en évidence dans la littérature notamment pour la stabilisation de nanoparticules d'or ou l'adsorption propre de cycle triazole sur métaux nobles.

Par ailleurs, lors des études cinétiques, les plateaux observés relatifs aux concentrations surfaciques à l'équilibre, qui sont dépendants de la concentration de l'adsorbat en solution, ont mis clairement en évidence que l'adsorption des dérivés soufrés étudiés n'est pas irréversible et qu'il s'agit d'un équilibre thermodynamique entre adsorption et désorption.

Elaboration de Monocouches mixtes

4.1 Introduction

Les monocouches auto-assemblées présentent un atout indéniable dans l'étude de phénomènes à l'interface. En effet, leurs propriétés et leurs organisations permettent l'étude de systèmes complexes. Des nombreux exemples sont reportés dans la littérature comme l'étude de transfert électronique au sein d'enzymes confinées à la surface d'une électrode,^{146,147} de reconnaissances moléculaires spécifiques entre protéines¹⁴⁸ ou bien de cascades réactionnelles entre molécules ayant différentes propriétés d'oxydoréduction.¹⁴⁹

Cependant, l'élaboration de monocouches à une seule composante ne permet pas toujours de réaliser dans des conditions optimales le système voulu. Ainsi, lors de l'adsorption de dérivés thiols possédant une partie ARN, il est possible d'observer une adsorption complète du brin d'ARN sur la surface d'or, le brin perdant ainsi toutes ses propriétés d'hybridation.¹⁵⁰ Ce problème peut être résolu par l'incorporation d'un second dérivé thiol inerte empêchant cette adsorption non spécifique du brin d'ARN. Comme nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre 1, une autre problématique des monocouches à une seule composante peut être une diminution de l'efficacité d'un système catalytique en raison d'une gêne stérique entre les catalyseurs adsorbés en surface.⁸⁵ Une dilution en surface du catalyseur par un second substrat inerte a permis de favoriser l'activité catalytique en augmentant l'efficacité faradique du système.

L'élaboration de monocouches mixtes dont la composition peut être anticipée et réalisée de manière contrôlée apparaît donc comme un enjeu majeur. Outre la formation de monocouches mixtes conçues soit par post-fonctionnalisation de monocouches déjà formées,^{89,151,152} soit par adsorption lithographique à l'aide d'un « tampon »,¹⁵³⁻¹⁵⁵ la plus grande partie des monocouches mixtes élaborées dans la littérature est réalisée par adsorption spontanée à partir de dérivés en solution. Pour rappel, deux approches sont possibles (figure 1.11 page 26) :

- celle dite simultanée (immersion du substrat dans une solution contenant les différents adsorbats) ;
- celle dite séquentielle (immersion du substrat de manière successive dans différentes solutions).

Dans ces deux approches, la composition de la monocouche est extrêmement dépendante des temps d'immersion, de la concentration en solution et de la nature des différents adsorbats en raison de possibles interactions non-covalentes. De plus, un problème récurrent à ces méthodes est la non-conservation des proportions à la surface au regard de celles initialement introduites en solution.

Qu'elles soient obtenues de manières séquentielles ou simultanées, les SAMs mixtes possèdent dans certains cas des signatures électrochimiques particulières, notamment pour des SAMs denses formées avec des dérivés thiols à chaînes alcanes relativement longues.

En effet, en fonction de l'agencement des molécules à la surface de l'électrode, le potentiel standard de la sonde rédox va être modifié. Si les molécules sont ségréguées à la surface de l'électrode (II figure 4.1), des interactions électrostatiques entre têtes cationiques des ferrocéniums vont apparaître, induisant un déplacement du potentiel standard vers des potentiels plus anodiques que celui en solution. A l'inverse, si les molécules sont disposées de manière aléatoire (I figure 4.1), l'adsorption en surface couplée à l'absence d'interactions inter-ferrocène entraîne une oxydation du ferrocène à un potentiel standard moins anodique.⁹⁶ Lors de l'élaboration d'une monocouche mixte, ces deux effets peuvent être combinés en fonction des variations du ratio des molécules déposées en surface comme le montre la figure 4.1.

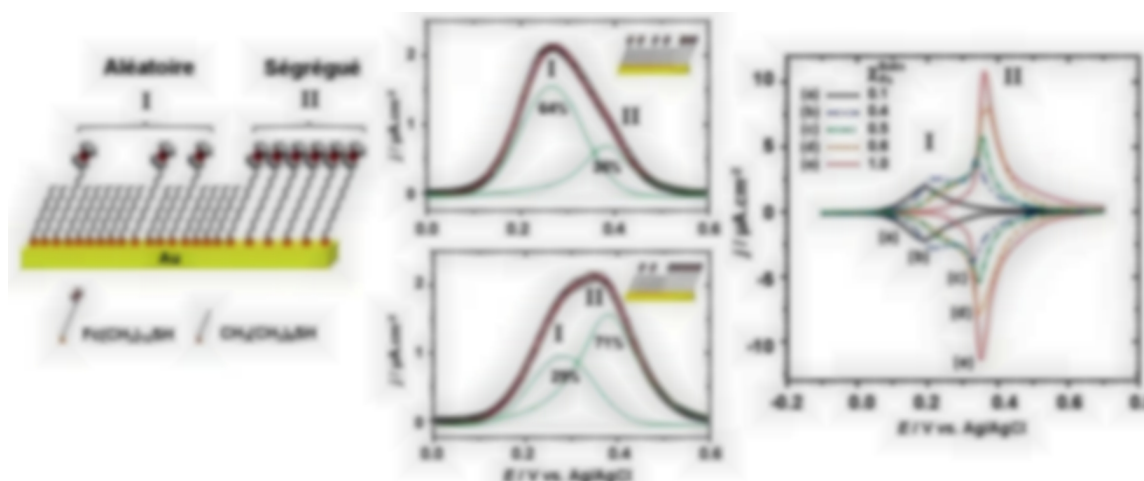


FIGURE 4.1 – Images extraites d'une publication du groupe de Lennox⁹⁶ montrant les effets d'interactions électrostatiques sur le potentiel standard dans une monocouche mixte entre des ferrocènes adsorbés aléatoirement (I) et ségrégués (II)

Ce chapitre a comme objectif de démontrer que la méthode électro-assistée, développée au sein de notre laboratoire, permet d'améliorer le contrôle et donc la prédictibilité des ratios surfaciques des différents adsorbats lors de la formation des monocouches. De plus, le suivi en temps réel de l'adsorption des différents composés va permettre une étude approfondie de la cinétique de l'auto-assemblage, en plus des affinités thermodynamiques des composés pour la surface. Nous verrons ainsi que la cinétique ne joue pas à elle seule un rôle essentiel et qu'il est possible par comparaison des différents systèmes, de conforter l'hypothèse de la nucléation-croissance au travers de ces monocouches mixtes.¹⁵⁶

4.2 Monocouches mixtes binaires contenant seulement un adsorbat électroactif

Dans une première étape, nous avons étudié la formation assistée électrochimiquement de SAMs mixtes ne contenant qu'une molécule électroactive, afin de valider notre

méthode pour l'étude de systèmes plus complexes (plusieurs dérivés électroactifs dans la SAM). L'ensemble des systèmes étudiés comporte le même groupe d'ancrage, à savoir le cycle dithiolane mais diffère par les groupements terminaux (figure 4.2). Les molécules électroactives utilisées sont les dérivés esters **5** et **35**, le dérivé triazole **8** et le dérivé éther **11** (figure 2.1) en raison de leur différence de cinétique et/ou de la différence du potentiel standard du ferrocène. Elles ont été mises en présence de l'alcool **2** non électroactif. Lors de l'élaboration de ces monocouches, la concentration totale en groupe d'ancrage a été maintenue à 1 ou 10 μM et différentes fractions molaires ont été étudiées, à savoir des ratios de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1.

Ces différentes proportions en solution nous permettent d'étudier l'influence de la molécule non électroactive, sur la cinétique d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'espèce électroactive, en comparant les résultats obtenus à ceux présentés dans le chapitre 3 (monocouches ne contenant qu'un seul dérivé).

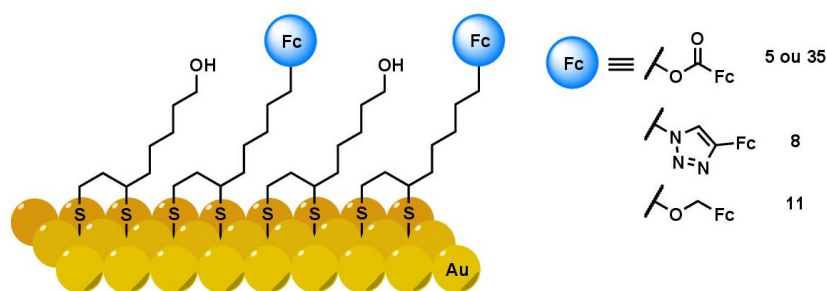


FIGURE 4.2 – Schéma d'une monocouche mixte contenant le dérivé alcool **2** et un dérivé électroactif

Un résultat marquant, détaillé plus loin dans ce chapitre, est l'enregistrement d'une concentration surfacique pour le dérivé électroactif systématiquement plus faible dans une SAM mixte que dans une SAM contenant seulement un composé.

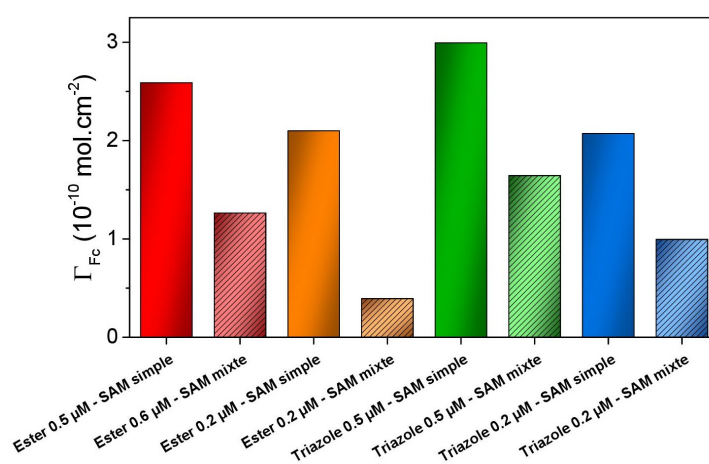


FIGURE 4.3 – Concentrations surfaciques à l'équilibre (27 min) des SAMs formées à -0.4 V avec les dérivés **5** et **8** à $0.5 \mu\text{M}$ et $0.2 \mu\text{M}$ en fonction des conditions expérimentales. Une SAM simple indique que la SAM a été formée uniquement avec le dérivé électroactif, une SAM mixte fait référence à une SAM formée à $1 \mu\text{M}$ en présence du dérivé électroactif et du dérivé alcool **2**. Les ratios sont 50-50 en **2** et **5** (ou **8**) pour la référence à $0.5 \mu\text{M}$ et 80-20 pour la référence à $0.2 \mu\text{M}$.

En effet, comme le montre la figure 4.3, pour des concentrations équivalentes en dérivés électroactifs dans une SAM simple ou une SAM mixte, la concentration surfacique à l'équilibre de la SAM simple est systématiquement supérieure à celle de la SAM mixte. Ainsi, la concentration surfacique pour une SAM simple à 200 nM en dérivé **5** est d'environ $2.10 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ tandis que dans une monocouche mixte à 1 μM dans une proportion 20-80 (soit aussi 200 nM en fraction molaire), la concentration à l'équilibre est de $0.39 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ ce qui représente un facteur 5. Il est important pour la suite du développement de garder en mémoire cette considération.

4.2.1 Monocouches binaires contenant le dérivé triazole **8**

La figure 4.4 représente les voltammogrammes et les cinétiques résultantes obtenus lors de l'élaboration de SAMs mixtes contenant un mélange de **2** et **8** pour une concentration totale en adsorbats de 1 μM . Comme attendu, plus la fraction en solution du dérivé électroactif est importante, plus l'intensité du signal lié au ferrocène est élevée (figure 4.4-A). Par ailleurs, contrairement aux observations de Chidsey *et al.*¹⁵⁷ et de Lennox *et coll.*⁹⁶ (figure 4.1), aucune modification du potentiel standard n'est observée en fonction des ratios en solution. Celui-ci est invariant et égal à $E^\circ = 0.527 \pm 0.003 \text{ V vs ECS}$ avec une largeur de pic à mi-hauteur (FWHM) de $123 \pm 3 \text{ mV}$. Ces premières observations permettent de supposer une adsorption ségréguée de nos molécules à la surface de l'électrode quels que soient les ratios utilisés. En effet, le potentiel standard apparent de + 0.53 V est similaire à celui observé pour des monocouches simples obtenues avec le dérivé **8**. Cependant, des études supplémentaires sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse puisque nos composés possèdent des chaînes alkyles relativement courtes (six carbones).

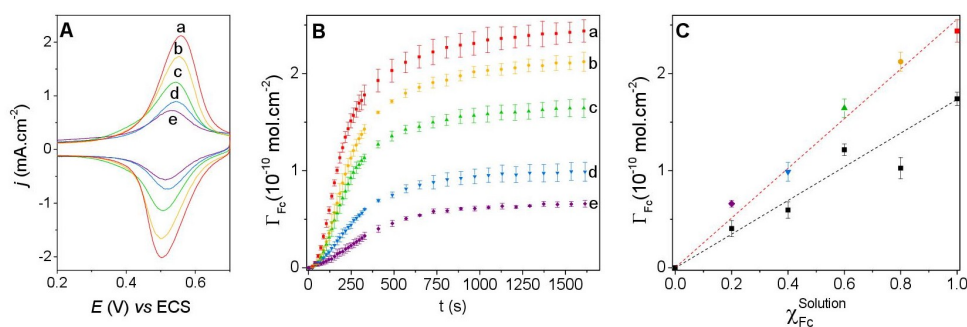


FIGURE 4.4 – A- Voltammogrammes obtenus dans une solution TBAPF₆/0.1 M dans CH₃CN pour un mélange de **8** et **2** à différents ratios et une concentration totale de 1 μM — Ratios **8-2** : 100-0 (a) ; 80-20 (b) ; 60-40 (c) ; 40-60 (d) ; 20-80 (e) — $E_{app} = -0.4 \text{ V}$, $v = 10 \text{ V.s}^{-1}$ — B- Cinétiques d'adsorption associées aux CVs du composé **8** — C- Concentrations surfaciques à l'équilibre en fonction des fractions molaires en solution sous potentiel appliqué (points colorés) et par simple immersion (points noirs).

L'étude des cinétiques de formation de la SAM mesurées à partir de **8**, présentée dans la figure 4.4-B, permet de constater que le plateau à l'équilibre est très dépendant des proportions initialement en solution. Cependant, la cinétique d'adsorption de **8** ne semble

pas être influencée par la présence du dérivé **2**. En effet, la cinétique de type « sigmoïde » propre au dérivé triazole est systématiquement conservée. La figure 4.4-C représente les concentrations surfaciques à l'équilibre en fonction des ratios en solution avec la technique développée au laboratoire (points colorés) et par simple immersion (points noirs) pendant 15 min, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre avec les deux méthodes. Tout d'abord, l'application d'un potentiel à l'électrode permet d'augmenter de manière significative la quantité d'espèces électroactives adsorbées à la surface de l'électrode. Il y a en moyenne 54 % d'espèces électroactives en plus sous potentiel appliqué. De plus, l'application d'un potentiel permet, de manière plus reproductible, de conserver les mêmes ratios en surface et en solution. La linéarité entre les concentrations surfaciques obtenues sous potentiel appliqué est bien meilleure qu'en absence de potentiel. Le coefficient de corrélation est égal à $R^2 = 0.99$ sous potentiel tandis qu'il ne vaut que $R^2 = 0.90$ par simple immersion.

L'application d'un potentiel à la surface de l'électrode semble donc permettre l'obtention de monocouches plus denses que la simple immersion, avec une meilleure correspondance des proportions surface/solution.

Afin de s'affranchir des considérations cinétiques d'adsorption propres à chaque composé, les mêmes expériences ont été menées à une concentration totale en groupe d'ancrage de 10 μM , les cinétiques de l'alcool **2** et du triazole **8** étant supposées similaires à cette concentration (*cf* Annexes – page 177). Les cinétiques observées ainsi que les fractions surfaciques molaires sont représentées dans la figure 4.5.

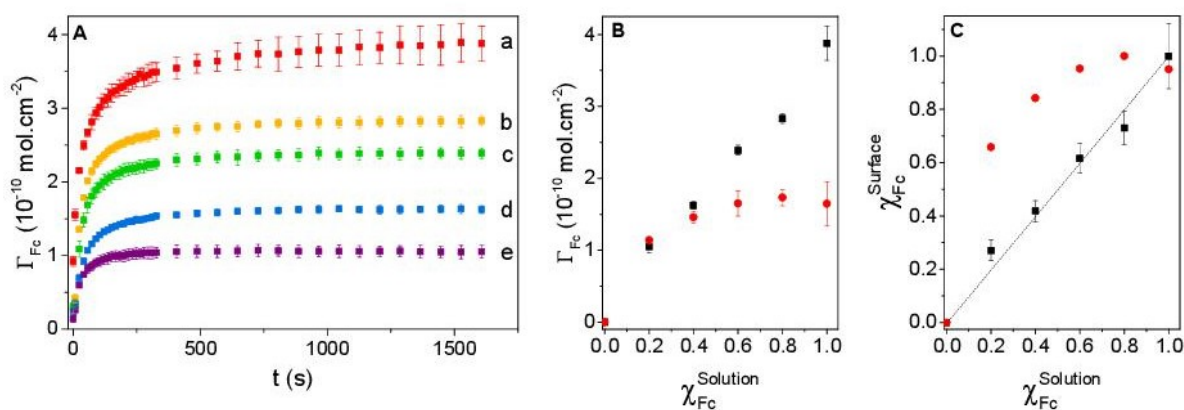


FIGURE 4.5 – A- Cinétiques d'adsorption du composé **8** en présence de **2** en fonction du temps de polarisation dans une solution TBAPF₆/0.1 M dans CH₃CN pour une concentration totale en groupe d'ancrage de 10 μM — Ratios **8-2** : 100-0 (a) ; 80-20 (b) ; 60-40 (c) ; 40-60 (d) ; 20-80 (e) — $E_{\text{app}} = -0.4$ V — B- Concentrations surfaciques en fonction des fractions molaires en solution : (■) avec potentiel appliqué $E_{\text{app}} = -0.4$ V ; (●) simple immersion pendant 10 min pour les deux méthodes — C- Fractions molaires surfaciques correspondantes en fonction des fractions molaires en solution.

Comme précédemment, le plateau à l'équilibre est dépendant des concentrations de **8** en solution (figure 4.5-A). A partir des plateaux à l'équilibre, il est possible d'estimer la fraction molaire en dérivé électroactif adsorbé en émettant l'hypothèse que la présence du dérivé **2** n'interfère pas avec l'adsorption propre de **8**. Celle-ci peut être obtenue selon

l'équation (4.1) suivante :

$$\chi_{Fc}^{Surface} = \frac{\Gamma_{Fc_{eq}}}{\Gamma_{Fc_{max}}} \quad (4.1)$$

avec $\chi_{Fc}^{Surface}$ correspondant à la fraction molaire surfacique, $\Gamma_{Fc_{eq}}$ à la concentration surfacique en dérivé **8** à une proportion donnée, et $\Gamma_{Fc_{max}}$ à la concentration surfacique maximale obtenue avec le dérivé **8** en absence du dérivé **2**.

La figure 4.5-C permet de nouveau de constater une bonne linéarité entre les proportions en surface et celles en solution. Ainsi plus la concentration en dérivé électroactif en solution augmente, plus la concentration surfacique à l'équilibre augmente. De plus, la figure 4.5-B montre clairement l'influence du potentiel sur la reproductibilité des SAMs formées et sur la conservation des proportions en surface. En effet, l'erreur moyenne est de 9 % par immersion alors qu'elle chute à 4 % sous potentiel contrôlé. Par ailleurs, en absence de polarisation, la concentration en surface se stabilise environ à 1.75×10^{-10} mol.cm⁻² au delà d'un ratio 40-60 alors qu'avec un potentiel elle augmente proportionnellement à la concentration en solution de **8** (respectivement 1.62 ; 2.39 ; 2.83 et 3.78×10^{-10} mol.cm⁻² pour les ratios 40-60 ; 60-40 ; 80-20 et 100-0). Il est ainsi possible qu'au delà d'une certaine fraction en solution, en absence de potentiel, l'adsorption du dérivé alcool **2** empêche ou du moins ralentit l'adsorption du dérivé **8**. Cette augmentation de la concentration surfacique en dérivé **8**, à -0.4 V, pour des ratios supérieurs à 40 % est un premier élément qui nous permet d'émettre une hypothèse sur la formation des SAMs mixtes. Sous potentiel appliqué, il semblerait que l'adsorption soit contrôlée uniquement par l'équilibre thermodynamique liée aux constantes d'affinité des molécules impliquées. Nous détaillerons plus précisément cette hypothèse à la fin de ce chapitre.

4.2.2 Monocouches binaires contenant le dérivé ester **5**

Dans le cadre de l'étude des monocouche mixtes, nous avons été désireux de regarder le comportement que pourrait induire l'utilisation d'un autre dérivé électroactif. Dans cette optique, les mêmes études avec le dérivé ester **5** (au lieu de **8** comme précédemment) ont été réalisées et des résultats similaires ont été obtenus. Ils sont brièvement décrits dans cette partie.

La figure 4.6-A représente les voltampérogrammes à l'équilibre obtenus après 27 min de polarisation à -0.4 V dans une solution contenant les composés **5** et **2** dans différentes proportions. Comme précédemment, la proportion en espèces électroactives est proportionnelle à l'intensité du signal du ferrocène c'est-à-dire à la concentration en solution en dérivé **5**.

Cependant, et contrairement au dérivé triazole **8**, il existe une anomalie avec la proportion 80-20 (figure 4.6-B). Dans ce cas, la concentration surfacique mesurée est en dessous de la

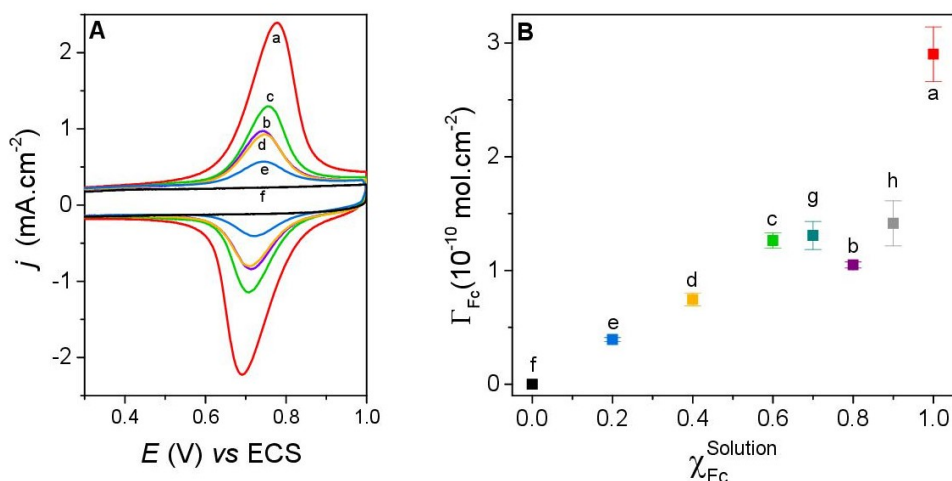


FIGURE 4.6 — A- Voltammogrammes obtenus lors de l'élaboration de SAMs binaires contenant les dérivés **5** et **2** dans une solution TBAPF₆/0.1 M dans CH₃CN pour une concentration totale en groupe d'ancrage de 1 μM — B- Concentrations surfaciques finales correspondantes en fonction de la fraction molaire en solution — Ratios **5-2** : 100-0 (a) ; 80-20 (b) ; 60-40 (c) ; 40-60 (d) ; 20-80 (e) ; 0-100 (f) et 70-30 (g) ; 90-10 (h) — $E_{app} = -0.4$ V , $v = 10$ V.s⁻¹.

valeur attendue. En effet, si nous réalisons une régression linéaire passant par les points "a" et "f", le point b (ratio 80-20) devrait se situer autour d'une valeur de 2.1×10^{-10} mol.cm⁻² alors que expérimentalement, cette valeur vaut 1.04×10^{-10} mol.cm⁻². Deux mesures supplémentaires ont été réalisées (ratios 70-30 et 90-10) encadrant bien le ratio 80-20 (1.31 et 1.41×10^{-10} mol.cm⁻² pour 70-30 et 90-10 respectivement). Ces résultats laissent donc supposer une possible interaction entre les dérivés **5** et **2** à ces proportions. L'étude des voltammogrammes de la figure 4.6-A ne montre cependant aucune différence significative de la largeur de vague à mi-hauteur (≈ 155 mV) ni du potentiel standard ($E^{\circ}_{surf} = +0.73$ V) pour tous les ratios.

Nous nous sommes donc intéressés, plus particulièrement, à la cinétique d'adsorption à cette proportion (80-20). Nous avons tracé l'évolution de la concentration surfacique normalisée en fonction du temps pour le dérivé triazole **8** (figure 4.7-A) et le dérivé ester **5** (figure 4.7-B) aux différents ratios afin de comparer ces molécules. Ces cinétiques normalisées sont réalisées en divisant la concentration surfacique à un instant "t" pour un ratio donné par la concentration surfacique obtenue à l'équilibre pour ce même ratio. Puis dans un second temps, nous avons réalisé le tracé de la concentration surfacique normalisée à $t = 409$ s (temps où la croissance est la plus rapide) en fonction des fractions en solution (figure 4.7-C).

Il apparaît que la cinétique d'adsorption du dérivé **5** est fortement ralentie pour un ratio 80-20 (points rouges — figure 4.7-C). En revanche, ce phénomène n'est pas observé pour le dérivé triazole (points noirs — figure 4.7-C) où seule une légère dérive est observée.

Afin d'expliquer cette faible concentration surfacique en dérivé ester **5** pour le ratio 80-20, l'hypothèse avancée pourrait être l'existence d'interactions de type « liaison hydrogène » plus favorables dans ces proportions entre l'alcool **2** et l'ester **5**. L'existence

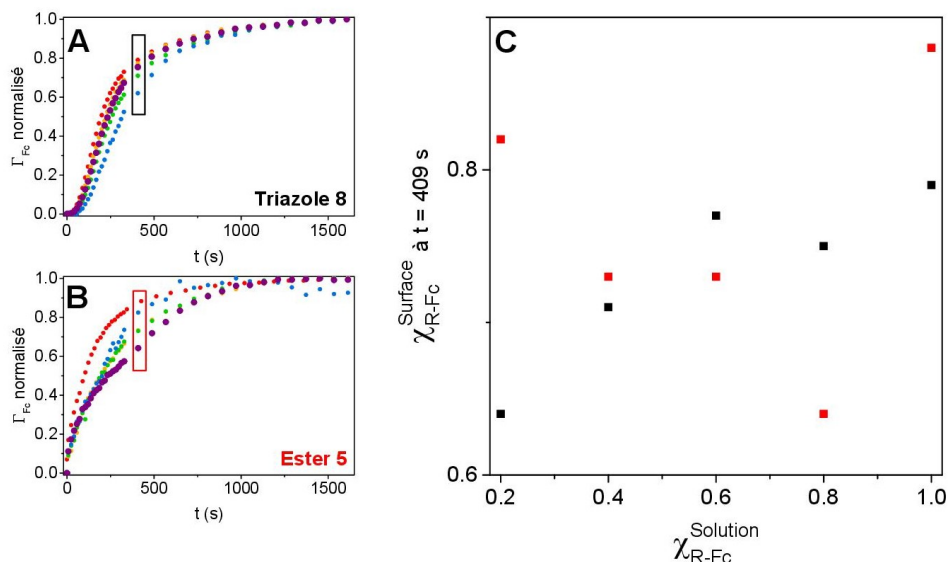


FIGURE 4.7 – A et B- Cinétiques normalisées en fonction du plateau à l'équilibre pour différents ratios à une concentration de $1 \mu\text{M}$ pour (A) SAM mixte **8/2** et (B) SAM mixte **5/2** — Ratios : 100-0 (●); 80-20 (●); 60-40 (●); 40-60 (●); 20-80 (●) — $E_{app} = -0.4 \text{ V}$ — C- Fractions surfaciques normalisées en fonction des ratios en solution à $t = 409 \text{ s}$ - Triazole **8** (■); Ester **5** (■).

de celles-ci pourrait ralentir fortement la cinétique d'adsorption du dérivé ester ou bien modifier l'équilibre thermodynamique à la surface de l'électrode. La figure 4.8 présente ainsi une vue schématique des interactions de type « liaison hydrogène » susceptibles de se former à la surface de l'électrode.

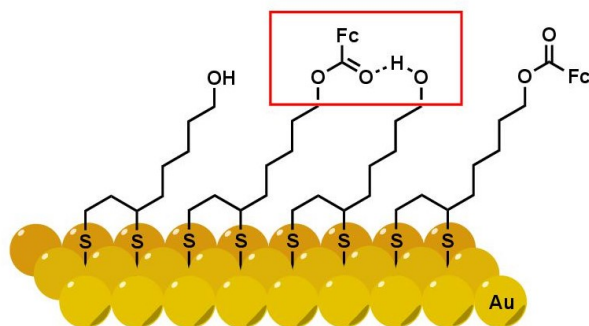


FIGURE 4.8 – Vue schématique de la liaison hydrogène supposée entre l'ester **5** et l'alcool **2**.

Les mêmes expériences ont été réalisées pour une concentration totale en groupe d'ancrage de $10 \mu\text{M}$. Les cinétiques observées ainsi que la comparaison entre électrodes polarisées ou non sont présentées dans la figure 4.9.

De nouveau, l'application d'un potentiel semble favoriser l'adsorption des molécules. En revanche, le respect des proportions en surface au regard de celles en solution n'est pas parfait quel que soit le mode de préparation des SAMs. Une grande disparité entre les points expérimentaux et un comportement idéal (représenté par la ligne en pointillé) existe. Il est de nouveau fort probable que cet écart soit dû à la présence d'interactions entre les fonctions alcools et esters. En effet, les expériences sont très reproductibles d'une électrode à l'autre ce qui permet d'écarter un défaut de surface.

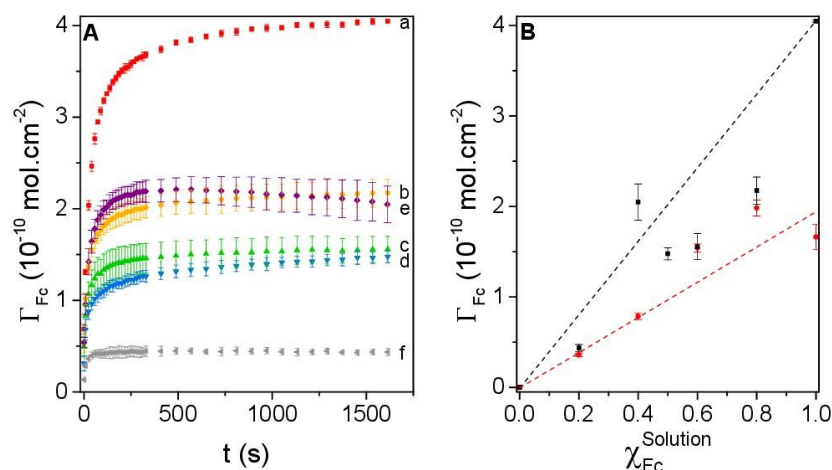


FIGURE 4.9 – A- Cinétiques d’adsorption du composé **5** en présence du dérivé alcool **2** en fonction du temps de polarisation dans une solution TBAPF₆/0.1 M dans CH₃CN pour une concentration totale en groupe d’ancrage de 10 μM — Ratio **5-2** 100-0 (a), 80-20 (b), 60-40 (c), 50-50 (d), 40-60 (e), 20-80 (f) — E_{app} = - 0.4 V — B- Concentrations surfaciques en fonction des fractions molaires en solution pour une concentration en groupe d’ancrage de 10 μM : (■) avec potentiel appliqué E_{app} = - 0.4 V ; (●) simple immersion pendant 5 min.

Afin de conforter l’hypothèse d’une interaction entre l’ester **5** et l’alcool **2**, nous avons opté pour l’élaboration d’une monocouche mixte avec le dérivé alcool **2** et le dérivé éther **11**. En effet, ce dérivé reste proche de l’ester même s’il diffère dans sa structure par l’absence de la liaison C=O, avec un potentiel standard E° = + 0.48 V. Le volume occupé dans l’espace reste cependant relativement similaire. Des monocouches mixtes constituées du dérivé éther **11** et de l’alcool **2** ont été réalisées à des concentrations de 1 μM et 10 μM en groupe d’ancrage dans des proportions 50-50. La fraction surfacique a ensuite été calculée en divisant le plateau à l’équilibre obtenu à 27 min pour la SAM mixte à celui obtenu dans les mêmes conditions pour une SAM simple. La comparaison entre le dérivé ester **5**, le triazole **8** et le dérivé éther **11** est présentée dans la figure 4.10. Lors de l’élaboration de la SAM mixte avec **11** et **2** à 1 μM, le plateau à l’équilibre obtenu est de 1.34×10^{-10} mol.cm⁻² ce qui correspond à une fraction molaire en surface de 0.51 contre 0.50 attendue (colonne bleue - figure 4.10) puisque la concentration surfacique de la SAM simple était de 2.62×10^{-10} mol.cm⁻². La correspondance en surface est donc respectée vis-à-vis de celle en solution. Pour celle réalisée à 10 μM (colonne verte - figure 4.10), nous noterons en revanche que le dérivé éther **11** semble s’adsorber plus facilement à la surface ($\chi = 0.68$). Ainsi, ces résultats tendent à confirmer qu’il existe bel et bien une interaction entre le groupement C=O et les fonction OH défavorisant l’adsorption du dérivé ester **5** en présence du dérivé **2**. Ce comportement n’est observé ni avec le dérivé éther **11** ni avec le dérivé triazole **8**. Même si le triazole est un potentiel accepteur de liaison hydrogène (avec les azotes du cycle triazole), il est probable que les liaisons hydrogènes formées soient plus faibles que dans le cas de l’ester. En effet, le cycle triazole est conjugué au cycle pentadienyle du ferrocène. Ceci conduit donc à un enrichissement

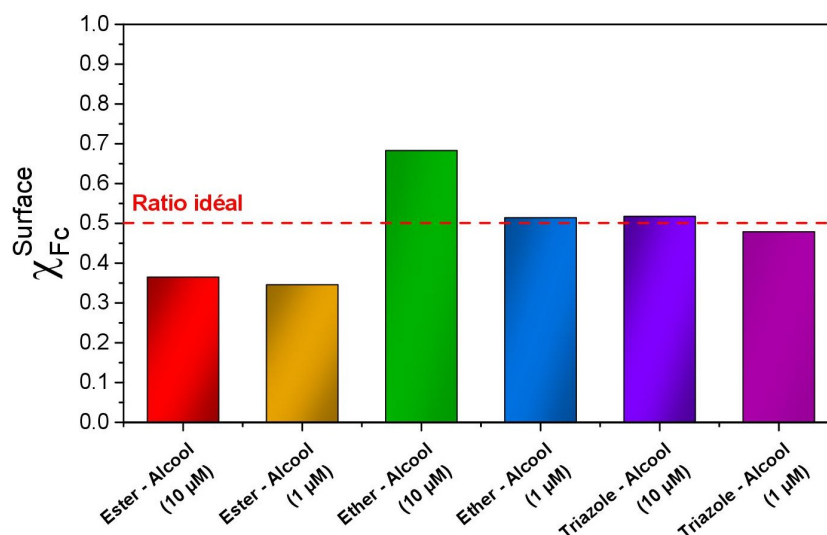


FIGURE 4.10 – Fraction molaire surfacique pour des monocouches mixtes réalisées avec les dérivés ester **5**, triazole **8** et éther **11** en présence du dérivé alcool **2** dans un ratio 50-50 pour des concentrations en solution de 10 et 1 μM. Pour faciliter la comparaison, la droite rouge représente un ratio surfacique de 0.5 considéré comme idéal à ce ratio en solution.

électronique du cycle triazole diminuant *de facto* l’aptitude du triazole à créer des liaisons hydrogène.^{158,159} L’influence du lien est clairement significatif au regard des variations des potentiels standard du ferrocène.

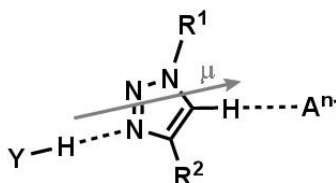


FIGURE 4.11 – Schéma du moment dipolaire μ du cycle triazole modulant les liaisons hydrogènes. L’enrichissement électronique du cycle par les groupes R^1 ou R^2 diminue ce moment dipolaire. Pour **8** : $R^1 \equiv$ alkyle et $R^2 \equiv$ Fc.

L’application d’un potentiel à l’électrode couplée au motif dithiolane semble donc être une méthode de choix pour l’élaboration de SAMs mixtes. Elle permet non seulement d’augmenter la concentration surfacique mais aussi de conserver des proportions en surface respectant les proportions introduites initialement en solution. Cependant, dans les systèmes binaires présentés dans cette partie, un des deux adsorbats est non électroactif. Cela induit une perte partielle d’information notamment sur la concentration surfacique finale de la monocouche ainsi que sur la cinétique d’adsorption. De plus, pour estimer les fractions surfaciques, nous avons considéré que les concentrations surfaciques des monocouches mixtes à l’équilibre étaient identiques à celles obtenues précédemment pour les SAMs simples. Cependant, aucune analyse ne nous a permis de déterminer précisément la concentration surfacique du dérivé alcool **2** à l’équilibre ni sa constante d’affinité pour l’or.

4.3 Monocouches binaires à deux adsorbats électroactifs

Pour pallier ces pertes de données induites par la non-électroactivité de l'alcool **2**, la formation de monocouches binaires contenant deux adsorbats électroactifs a été réalisée. Pour rappel, il est possible de suivre indépendamment les cinétiques des deux dérivés électroactifs triazole **8** et ester **5** compte tenu de leurs potentiels standard différents ($E_5^\circ = + 0.73 \text{ V}$ et $E_8^\circ = + 0.53 \text{ V}$). De plus, ces deux dérivés présentent des cinétiques d'adsorption différentes mais ont une concentration surfacique à l'équilibre similaire. Ils possèdent également des constantes d'affinité pour la surface d'or très proches (respectivement de $4.2 \pm 0.7 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ et $3.9 \pm 0.9 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ pour **5** et **8**).

4.3.1 Monocouches contenant les dérivés ester **5** et triazole **8**

Afin de pouvoir observer la cinétique particulière du dérivé triazole (temps de latence), la formation des monocouches binaires a été réalisée à une concentration totale de $1 \mu\text{M}$. Différents ratios **5/8** en solution ont été utilisés à savoir 100-0, 80-20, 60-40, 50-50, 40-60, 20-80 et 0-100 (figure 4.12).

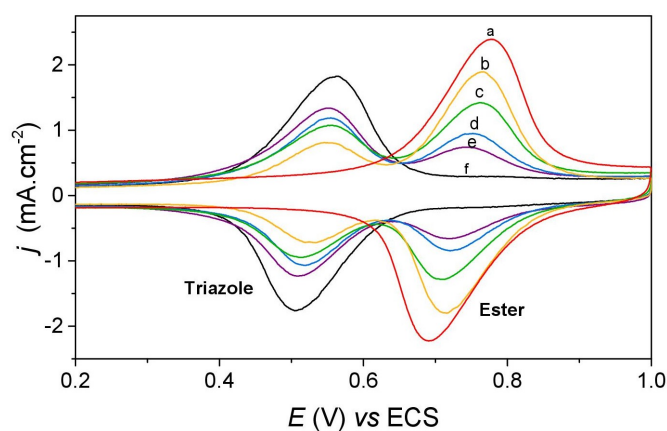


FIGURE 4.12 – Voltammogrammes des SAMs binaires à l'équilibre contenant **5** et **8** dans une solution TBAPF₆/0.1 M dans CH₃CN pour une concentration totale en groupe d'ancrage de $1 \mu\text{M}$ — Ratios **5-8** : 100-0 (a) ; 80-20 (b) ; 60-40 (c) ; 40-60 (d) ; 20-80 (e) ; 0-100 (f) — $E_{\text{app}} = - 0.4 \text{ V}$, $v = 10 \text{ V.s}^{-1}$.

Cette figure représente les différents voltampérogrammes obtenus à l'équilibre après 27 min de polarisation à $E_{\text{app}} = - 0.4 \text{ V}$ pour les différents ratios. Plus la proportion en ester est importante, plus l'intensité de la vague du ferrocène correspondant à l'ester ($E^\circ = + 0.73 \text{ V}$) augmente. *A contrario*, nous pouvons observer simultanément une diminution de l'intensité de la vague du ferrocène du triazole ($E^\circ = + 0.53 \text{ V}$).

La figure 4.13 montre les cinétiques indépendantes de l'ester (4.13-A) et du triazole (4.13-B) pour les différentes fractions en solution. Tout d'abord, la cinétique du triazole ne semble une nouvelle fois pas être influencée significativement par la présence d'un second

composé. En effet, quelles que soient les proportions, l'allure de « sigmoïde » est conservée. De plus, aucun déplacement du potentiel standard n'est observé selon les différents ratios ($E_5^\circ = 0.736 \pm 0.002$ V et $E_8^\circ = 0.535 \pm 0.003$ V). Les deux molécules semblent donc conserver un environnement similaire que ce soit dans une SAM mixte ou une SAM simple. Ceci pourrait traduire un phénomène de ségrégation de phase comme nous l'avons déjà proposé pour la SAM mixte triazole/alcool.

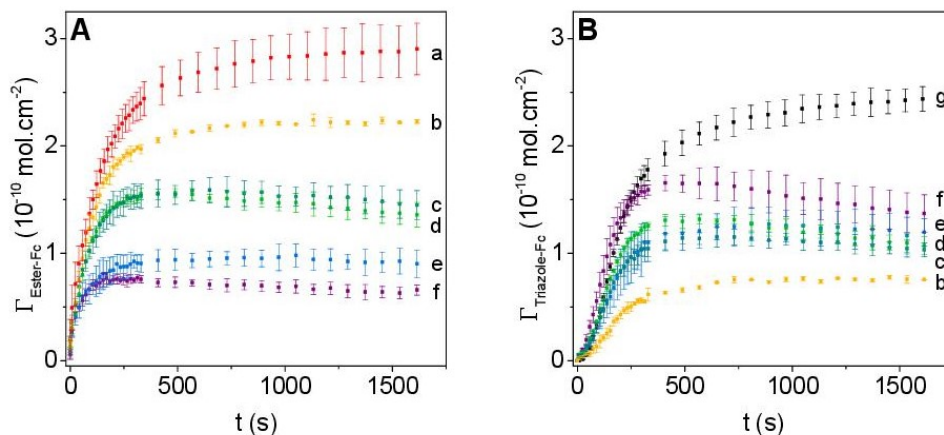


FIGURE 4.13 – Cinétiques d'adsorption de **5** (A) et **8** (B) à une concentration totale en groupe d'ancrage de 1 µM pour différentes fractions en solution — Ratios **5-8** : 100-0 (■) ; 80-20 (■) ; 60-40 (■) ; 50-50 (■) ; 40-60 (■) ; 20-80 (■) ; 0-100 (■).

Dans le but d'observer si les ratios en surface et en solution correspondent, le tracé des fractions molaires surfaciques en fonction des fractions molaires en solution a été réalisé. Pour cela, nous avons fait le rapport, à chaque ratio, des concentrations surfaciques à l'équilibre de chaque dérivé électroactif et de la concentration surfacique totale (équation 4.2).

$$\chi_{Ester\ (ou\ triazole)}^{Surface} = \frac{\Gamma_{Ester\ (ou\ triazole)}}{\Gamma_{Total}} \quad (4.2)$$

avec, pour un ratio donné, $\chi_{Ester\ (ou\ triazole)}^{Surface}$ la fraction molaire en ester (ou en triazole), $\Gamma_{Ester\ (ou\ triazole)}$ la concentration surfacique en dérivé ester (ou triazole), et $\Gamma_{Total} = \Gamma_{Ester} + \Gamma_{Triazole}$.

La figure 4.14 présente les résultats obtenus et montre une bonne reproduction en surface des proportions en solution. En effet, à titre d'exemple, dans le cas d'un mélange 60% d'ester **5** et 40% de triazole **8**, les fractions molaires en surface relevées sont de 0.58 pour **5** et de 0.42 pour **8**. Il est important de souligner que les concentrations surfaciques globales, tous ratios confondus, sont relativement constantes. En effet, nous obtenons une moyenne pour $\Gamma_{totale} = 2.54 \pm 0.27 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻² ; les Γ_{max} à 1 µM étant respectivement de 2.87 et de 2.43×10^{-10} mol.cm⁻² pour les dérivés **5** et **8**.

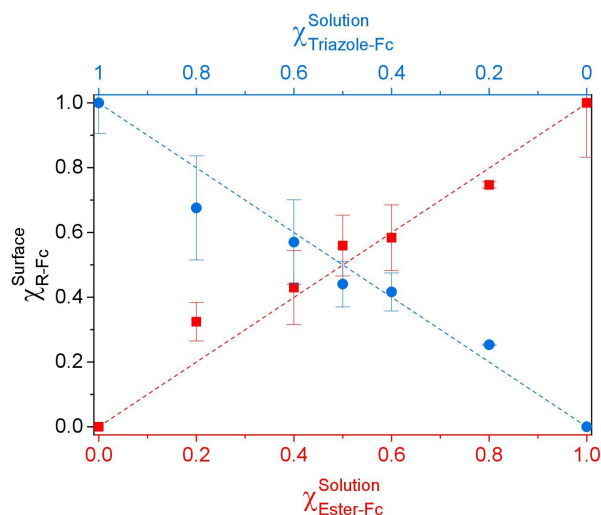


FIGURE 4.14 – Fractions molaires surfaciques en fonction des fractions en solutions.

Afin de s'assurer que ce respect des ratios n'est pas lié à une saturation partielle de la surface ($2.5 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ ne correspondant qu'à 65 % d'une monocouche saturée) pouvant favoriser un phénomène d'échange, la même expérience a été menée pour un ratio 50-50 en dérivés **5** et **8** mais à une concentration en groupe d'ancrage de $20 \mu\text{M}$ (figure 4.15). Nous remarquons que les ratios au cours du temps entre l'ester et le triazole y sont constants et ce dès 150 s de polarisation. Ainsi, les fractions molaires de **5** et **8** sont respectivement de 0.52 et 0.48. L'encadré de la figure 4.15 montre le dernier voltammogramme obtenu ($v = 10 \text{ V.s}^{-1}$).

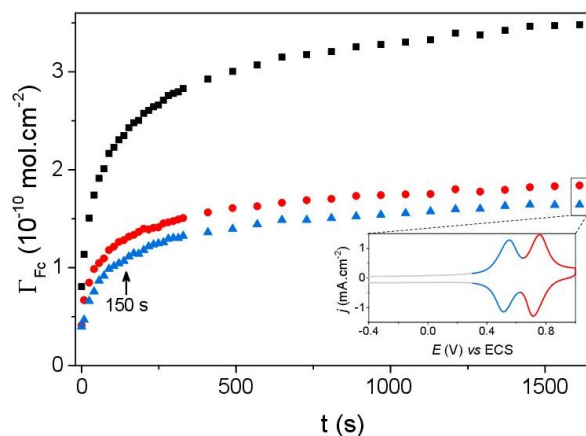


FIGURE 4.15 – Cinétiques d'adsorption des dérivés **5** et **8** pour un ratio 50-50 à une concentration totale en groupe d'ancrage de $20 \mu\text{M}$ (TBAPF₆/0.1 M dans CH₃CN) — $E_{\text{app}} = -0.4 \text{ V}$ — Cinétiques d'adsorption : (■) Totale – (●) Ester **5** – (▲) Triazole **8**.

Ainsi, même dans des conditions où la saturation de la monocouche est atteinte, il est possible de conserver les ratios en surface vis-à-vis de ceux introduits en solution. L'application d'un potentiel à l'électrode permet donc la bonne reproduction en surface des proportions en solution.

4.3.2 Monocouches contenant les dérivés ester symétrique **35** et triazole **8**

Jusqu'à présent, l'ensemble des monocouches mixtes élaborées contenait des molécules possédant toutes un groupe d'ancrage de type [1,2-dithiolane-3-yl]. Les molécules étaient donc très similaires en terme d'agencement possible à la surface de l'électrode. Les mêmes expériences ont donc été réalisées en combinant une molécule possédant un groupe de type [1,2-dithiolane-3-yl] (dérivé triazole **8**) et une autre possédant un groupe d'ancrage de type [1,2-dithiolane-4-yl] (ester symétrique **35**). Pour rappel, l'ester symétrique **35** ne diffère du composé **5** que par la position de la chaîne alkyle sur le cycle dithiolane, le potentiel standard restant inchangé à + 0.67 V *vs* ECS avec une constante d'affinité du même ordre de grandeur (10^6 M^{-1}). Les cinétiques et les fractions molaires surfaciques résultantes (réalisées selon l'équation 4.2) sont présentées dans la figure 4.16.

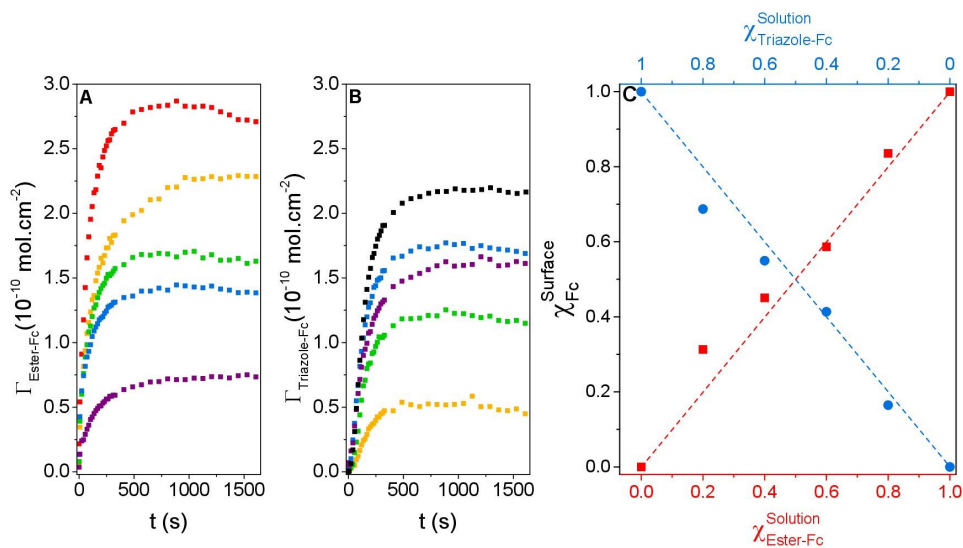


FIGURE 4.16 – Cinétiques d'adsorption de **35** et **8** à une concentration totale en groupe d'ancrage de $1 \mu\text{M}$ — Ratios **35-8** : 100-0 (■) ; 80-20 (■), 60-40 (■), 40-60 (■), 20-80 (■), 0-100 (■) — A- Cinétiques de **35** — B- Cinétiques de **8** — C- Fractions molaires surfaciques en fonction des fractions molaires en solution.

Comme pour l'ester **5**, nous remarquons une bonne corrélation entre les ratios en surfaces et ceux présents en solution. La position de la chaîne alkyle ne semble donc pas influencer le processus d'adsorption lors de l'élaboration de monocouches binaires et permet toujours une bonne reproduction des proportions en surface pour des molécules possédant une affinité semblable pour la surface.

4.3.3 Réaction de compétition entre deux adsorbats électroactifs

La majorité des exemples décrits dans la littérature concernant l'élaboration de SAMs mixtes est réalisée à différents ratios en adsorbats mais à concentration totale (en groupe d'ancrage) constante. A notre connaissance, aucune expérience de compétition, par ajout

en excès d'un adsorbat par rapport à l'autre, n'a été réalisée. Nous présentons dans cette section, des expériences de compétition où cette fois-ci la concentration d'un des deux composés est maintenue constante pendant que la concentration de l'autre dérivé est augmentée. Ainsi, 1, 2, 3 et 4 équivalents d'ester **5** pour un équivalent de triazole **8** ont été ajoutés. Les voltammogrammes et ratios surfaciques correspondants sont présentés dans la figure 4.17.

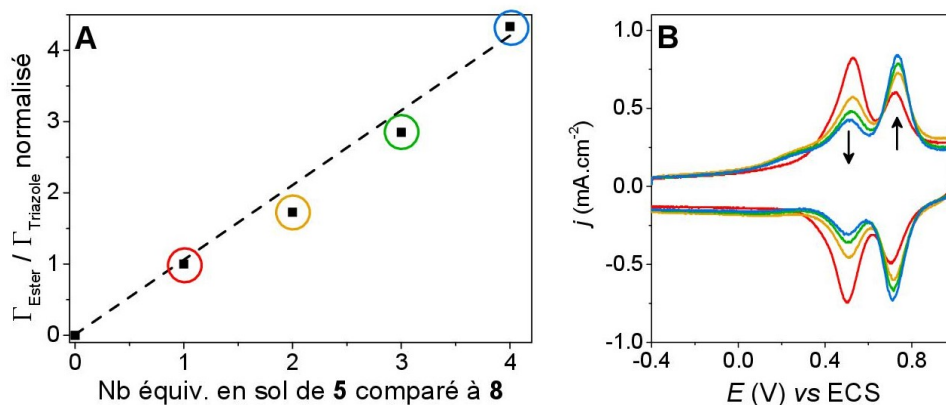


FIGURE 4.17 — A- Rapports des concentrations surfaciques normalisés lors des expériences de compétitions sous potentiel appliqué ($E_{app} = -0.4$ V) par ajouts successifs d'un équivalent d'ester **5** comparé au triazole **8**. Concentration initiale en triazole **8** : $0.5 \mu\text{M}$ ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6/0.1$ M) — B- Voltammogrammes associés — $v = 10$ V.s $^{-1}$.

Le calcul des rapports des fractions molaires normalisés a été réalisé comme suit :

- dans un premier temps, la concentration surfacique de chaque dérivé pour chaque ratio a été estimée ;
- dans un second temps, nous avons réalisé le rapport des concentrations surfaciques en ester **5** et en triazole **8** à l'équilibre — colonne $\left(\frac{\Gamma_{Ester}}{\Gamma_{Triazole}}\right)$ dans le tableau 4.1 ;
- enfin, nous avons divisé l'ensemble des fractions molaires surfaciques par celle obtenue pour un ratio $\mathbf{5}/\mathbf{8} = 1$ — colonne $\left(\frac{\Gamma_{Ester}}{\Gamma_{Triazole}}\right)_{normalisé}$ dans le tableau 4.1.

La normalisation par rapport au ratio 1/1 est une étape indispensable. En effet, il est important de prendre en compte le fait que **5** s'adsorbe de manière très légèrement supérieure à **8** en raison de la légère différence observée dans les constantes d'affinité ($K_5 = 4.14 \cdot 10^6$ M $^{-1}$ et $K_8 = 3.98 \cdot 10^6$ M $^{-1}$).

Cette différence était déjà à l'origine de la différence observée sur les plateaux d'équilibre lors de l'élaboration des SAMs simples à $1 \mu\text{M}$ (pour rappel, 2.87 et 2.54×10^{-10} mol.cm $^{-2}$ pour respectivement **5** et **8**). Ainsi, le rapport des concentrations surfaciques à l'équilibre dans les SAMs binaires vaut environ 1.29. Cette valeur est très similaire au rapport des plateaux pour des SAMs simples à $1 \mu\text{M}$ (1.18 en faveur du dérivé ester **5**) et du rapport des constantes d'affinité (en considérant les déviations standards) qui vaut 1.04 ± 0.5 .

L'ensemble des données brutes et traitées est présenté dans le tableau 4.1.

Ratio	Γ_{Ester} ($\times 10^{-10}$ mol.cm $^{-2}$)	$\Gamma_{Triazole}$ ($\times 10^{-10}$ mol.cm $^{-2}$)	$\frac{\Gamma_{Ester}}{\Gamma_{Triazole}}$	$\left(\frac{\Gamma_{Ester}}{\Gamma_{Triazole}}\right)_{normalisé}$	[a]
0	0	0	-	-	
1	1.096	0.852	1.29	1	
2	1.239	0.561	2.23	1.72	
3	1.189	0.341	3.68	2.85	
4	1.540	0.292	5.61	4.33	

Tableau 4.1 – Détails calculatoires pour l’obtention des fractions molaires surfaciques normalisées.
^[a] Normalisation réalisée par rapport au ratio 1/1.

La figure 4.17-A montre qu’il existe une proportionnalité directe entre les concentrations surfaciques finales et le nombre d’équivalents ajoutés. Ainsi, lorsque « n » équivalents d’ester sont ajoutés par rapport au triazole, le ratio en surface est aussi « n » fois en faveur de l’ester. La normalisation de la fraction molaire surfacique nous indique un élément clé de l’adsorption. En effet, les plateaux d’équilibre thermodynamique obtenus dans les SAMs simples perdurent lors de l’élaboration des SAMs mixtes. L’adsorption des dérivés semblent donc être gouvernée par ces équilibres thermodynamiques plutôt que par les cinétiques d’adsorption. Ainsi, pour des composés ayant des constantes d’affinité similaires, comme c’est le cas pour les dérivés **5** et **8**, il est possible, sous potentiel appliqué, de maintenir cet équilibre.

En réalisant l’expérience inverse, c’est-à-dire en augmentant les proportions de **8** vis-à-vis de **5**, nous retrouvons le même comportement à savoir une variation linéaire dépendante des constantes d’affinité. Ces expériences sont présentées dans la figure 4.18.

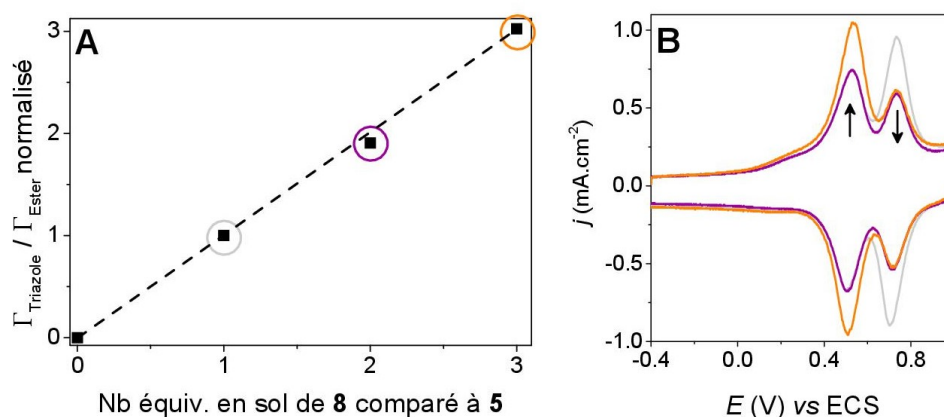


FIGURE 4.18 – A- Rapports des concentrations surfaciques normalisées lors des expériences de compétitions sous potentiel appliqué ($E_{app} = -0.4$ V) par ajouts successifs d’un équivalent de triazole **8** comparé à l’ester **5**. Concentration initiale en ester **5** : $0.5 \mu\text{M}$ ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6/0.1$ M) — B- Voltampérogrammes correspondants - $v = 10$ V.s $^{-1}$.

Ces résultats tendent à prouver qu’il s’agit bien de systèmes équilibrés gouvernés essentiellement par la thermodynamique plutôt que par la cinétique d’adsorption. En effet, avec un nombre d’équivalents croissants, les proportions devraient être de plus en

plus favorables en faveur de l'espèce en excès si seule la cinétique influençait l'adsorption, en particulier pour le dérivé triazole **8** qui a un certain temps de « latence » d'adsorption. Bien qu'il soit reconnu que les liaisons or-soufre sont très stables, il est important de souligner qu'il s'agit d'un équilibre dynamique entre les molécules adsorbées en surface et celles en solution. L'application d'un potentiel à l'électrode permettrait donc de faciliter cet équilibre de la solution vers la surface comme en atteste la figure 4.19.

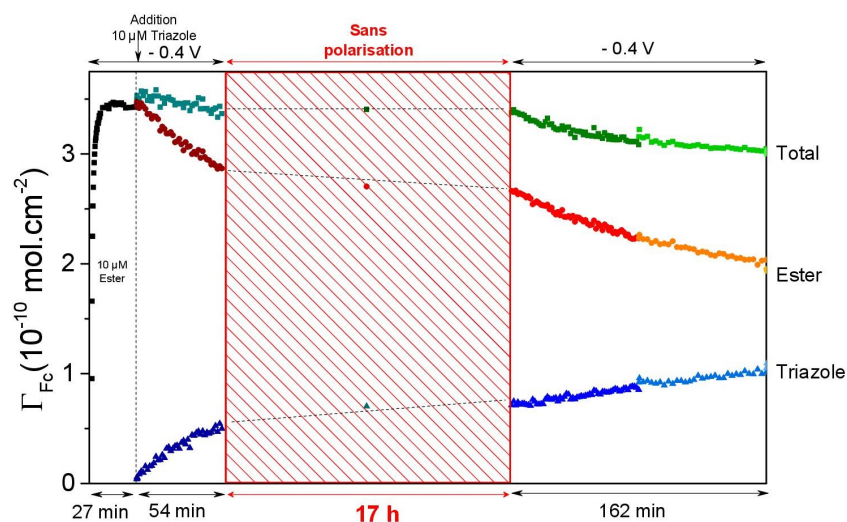


FIGURE 4.19 – Expérience d'échange d'adsorbats par immersion d'une électrode contenant une SAM dense d'ester (obtenue à 10 μ M) dans une solution contenant un mélange 50-50 d'ester et de triazole (concentration totale en groupe d'ancrage de 20 μ M) en présence et en absence d'un potentiel appliqué à l'électrode $E_{app} = -0.4$ V.

Dans une première étape, une monocouche à base d'ester **5** uniquement a été réalisée dans une solution à 10 μ M. Les concentrations surfaciques usuelles sont ainsi obtenues avec un plateau à l'équilibre de 3.5×10^{-10} mol.cm $^{-2}$. Puis, 10 μ M de dérivé triazole ont été ajoutés à la solution, ce qui correspond à une solution équivalente à un ratio 50-50 et à une concentration en groupe d'ancrage de 20 μ M (l'ajout du dérivé triazole est indiqué par une flèche). Lorsque l'électrode est polarisée dans cette solution, une décroissance du signal du ferrocène de l'ester est observée, couplée à l'apparition de celui correspondant au triazole. Ainsi, au bout de 54 min de polarisation, environ 14 % des molécules esters ont été remplacées par des molécules triazoles avec $\Gamma_{Fc_8} = 5 \times 10^{-11}$ mol.cm $^{-2}$. Un fait plus marquant cependant est la vitesse d'échange beaucoup plus faible entre les deux molécules lorsque l'électrode n'est plus polarisée. En effet, après avoir laissé l'électrode immergée pendant 17 h dans cette solution, sans appliquer de potentiel, la variation de molécules échangées est inférieure à $\Gamma_{Fc} = 2 \times 10^{-11}$ mol.cm $^{-2}$, ce qui représente environ 5 % du total adsorbé. Pour confirmer que cet échange est bien accéléré par l'application d'un potentiel, l'électrode a été de nouveau polarisée et après moins de 3 h, $\Gamma_{Fc} = 4 \times 10^{-11}$ mol.cm $^{-2}$ supplémentaires ont été échangés soit 11 % des molécules adsorbées.

En résumé, il apparaît que 80 % des molécules échangées l'ont été sous potentiel appliqué alors que le temps d'application d'un potentiel à l'électrode ne représente que 17 % du

temps total de l'expérience.

Pour conclure sur l'ensemble des expériences de compétition menées lors de l'élaboration de monocouches mixtes, il apparaît vraisemblablement qu'avec un potentiel appliqué à l'électrode, le ratio des molécules en surface est intimement lié aux constantes d'affinité de ces molécules pour la surface. Ces résultats sont très semblables aux observations réalisées par Meunier-Prest *et al.*¹⁰⁸ Les auteurs avaient ainsi développé un modèle cinétique, dans le cas d'une monocouche mixte pour des temps courts, où le taux de recouvrement était dépendant des constantes de vitesse d'adsorption pondérées par les concentrations en solution des différents composés. Cette équation, à une constante de désorption près, est très semblable à l'isotherme de Langmuir, qui elle fait intervenir non pas les constantes de vitesse mais les constantes d'affinité.

Nous avons pu par ailleurs démontrer, qu'en plus de moduler l'affinité des molécules pour la surface d'or (chapitre 3), l'application d'un potentiel accélère la dynamique d'échange des molécules à la surface de l'électrode.

4.4 De la cinétique au modèle de nucléation croissance

A partir de l'ensemble des données cinétiques, il est possible de conforter l'hypothèse d'une formation de la monocouche par nucléation croissance. En effet, selon ce mécanisme, l'agencement des molécules à la surface de l'électrode, et donc la cinétique d'adsorption associée, devrait être peu ou pas modifié, que ces molécules soient en présence d'un autre dérivé ou non. Ainsi une molécule A sera toujours à proximité d'une molécule A et une molécule B à coté d'une molécule B. Les tracés des cinétiques normalisées par rapport aux plateaux d'équilibre ont donc été réalisés et sont présentés dans la figure 4.20.

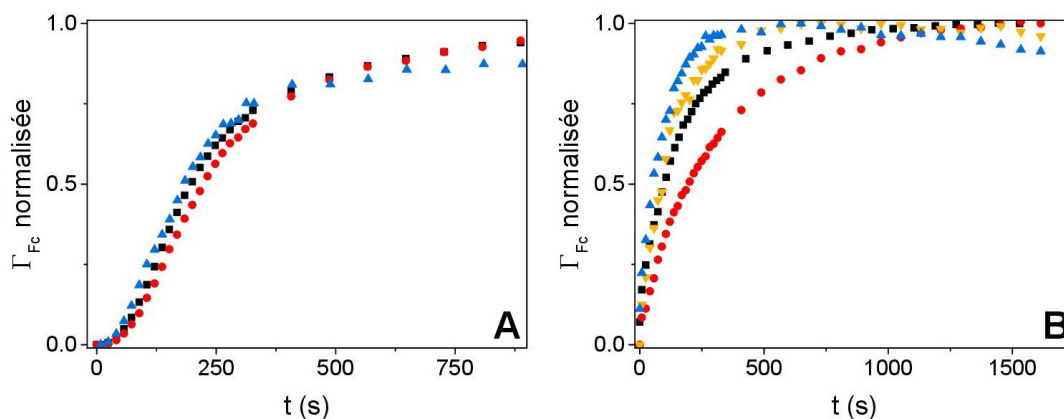


FIGURE 4.20 – Cinétiques d'adsorption normalisées du dérivé triazole **8** (A) et ester **5** (B) en fonction des conditions expérimentales — (■) SAM simple à 1 μM — (●) SAM mixte **8/2** ou **5/2** à 1 μM pour un ratio 60-40 — (▲) SAM mixte **8/5** ou **5/8** à 1 μM pour un ratio 60-40 (▼) SAM mixte **5/11** à 1 μM pour un ratio 50-50.

Pour le dérivé triazole **8** (figure 4.20-A), toutes les cinétiques d'adsorption sont simi-

laire une fois normalisées. Chaque cinétique est ainsi indépendante des conditions. Il est probable que chaque molécule conserve donc un environnement qui lui est propre. En revanche, la figure 4.20-B montre une disparité plus grande pour les cinétiques d'adsorption de l'ester **5** en particulier pour la monocouche impliquant le dérivé alcool **2** qui comme nous l'avons vu précédemment pourrait interagir avec l'ester.

Lors de l'élaboration des monocouches mixtes à deux adsorbats électroactifs, nous avons démontré qu'il était possible de conserver en surface les ratios en solution. En plus d'une bonne correspondance des ratios, certains suivis cinétiques permettent de conforter l'hypothèse d'une adsorption par nucléation croissance. En effet, les cinétiques présentées dans la figure 4.21, pour le ratio 60% de triazole et 40% d'ester, montre un croisement des cinétiques d'adsorption.

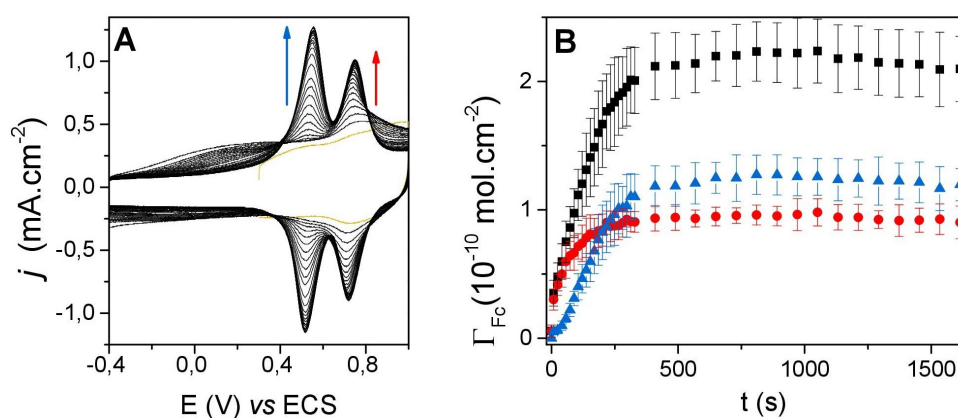


FIGURE 4.21 – A- Voltammogrammes obtenus à différents temps de polarisation dans une solution contenant les dérivés **5** et **8** dans des proportions 40-60 pour une concentration totale en groupe d'ancrage de 1 μ M — B- Cinétiques d'adsorption : Totale (■) - Triazole (▲) - Ester (●).

Ainsi, bien que l'ester ait une cinétique d'adsorption plus rapide que le triazole, le dérivé triazole s'adsorbe un peu plus que le dérivé ester au delà de 105 secondes de polarisation, malgré son temps de latence. Il est important de préciser que le plateau à l'équilibre de l'ester dans la monocouche mixte n'est pas dû à une limitation de concentration. En effet, ce dérivé dans une SAM simple à 200 nM atteint un plateau à l'équilibre d'environ 2×10^{-10} mol.cm⁻² (figure 4.3). Le respect des proportions en surface sous potentiel contrôlé ne semble donc pas être guidé par des aspects cinétiques mais bien par des aspects thermodynamiques où l'équilibre des différentes espèces est conservé.

Cette indépendance des cinétiques, la conservation des cinétiques propres à chaque dérivé ainsi que les cinétiques d'adsorption de la figure 4.21 (où les deux cinétiques des dérivés ester **5** et triazole **8** se croisent), permettent de supposer l'existence d'une corrélation entre les phénomènes observés et une adsorption de type ségréguée. Cette dernière conduirait à la formation d'îlots qui croîtraient au cours du temps par agencement de molécules similaires. Ceci est aussi une manière indirecte de conforter l'idée d'une adsorption de type « JMAK masqué » pour l'ester **5**. Nous pouvons supposer que si le triazole

s'adsorbe de manière ségréguée, l'ester le doit aussi. L'hypothèse de croissance de la monocouche mixte est représentée dans la figure 4.22.

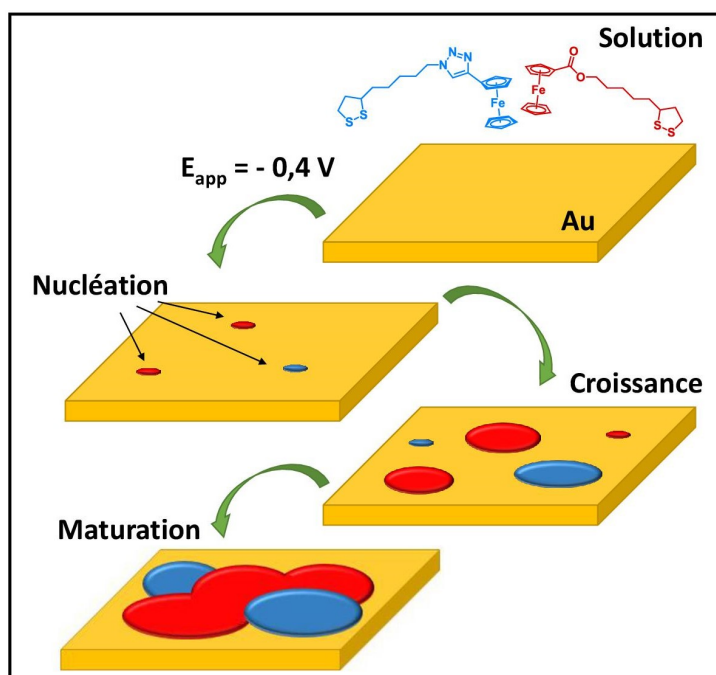


FIGURE 4.22 – Représentation schématique de l'hypothèse de formation de la monocouche mixte par nucléation-croissance.

4.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons vu que la méthode d'adsorption électro-assistée permettait de réaliser des SAMs mixtes conservant à la surface les proportions présentes en solution. Ces conclusions ont été établies en étudiant les plateaux de la concentration surfacique à l'équilibre pour les monocouches réalisées avec un seul ou deux adsorbats électroactifs. Cette bonne reproduction des ratios en surface vis-à-vis de ceux en solution est probablement liée aux constantes d'affinité des molécules étudiées, qui dans notre cas sont très voisines.

Nous avons également réalisé des expériences de compétitions entre les différents adsorbats, et avons pu mettre en évidence que les différences de proportions à la surface étaient bien le reflet des rapports des constantes d'affinité.

Par ailleurs, l'application d'un potentiel à la surface de l'électrode permet d'accroître la concentration surfacique mais aussi semble faciliter le phénomène d'échange. Il est donc possible d'émettre l'hypothèse que le potentiel $E_{app} = -0.4 \text{ V}$ permet d'organiser ou de réorganiser une monocouche de manière plus efficace qu'une simple immersion. Ceci peut expliquer le caractère très aléatoire des conditions expérimentales présentées dans la littérature pour des monocouches mixtes formées par immersions successives ou simultanées.

Enfin, cette échange rapide à la surface de l'électrode pourrait aussi expliquer le phénomène de croissance par nucléation avec une ségrégation des molécules à la surface de l'électrode. Par exemple, lors de l'adsorption des différentes molécules pour l'élaboration d'une SAM mixte, chacune des molécules est en compétition avec les autres. Celle qui permet la plus grande stabilité thermodynamique parviendra à s'adsorber, et ce jusqu'à ce que la vitesse d'adsorption des différentes molécules devienne égale à leur désorption.

Influence du Groupe d'ancrage

5.1 Introduction

Ce chapitre a pour ambition de réaliser une étude systématique concernant le rôle du groupe d'ancrage sur la formation et la stabilité des SAMs correspondantes. En effet, les données de la littérature sont parfois contradictoires et il nous a semblé pertinent d'étudier de manière exhaustive des dérivés différant seulement par leur fonction d'ancrage. Les auteurs présentent ainsi des variantes pour le mécanisme de formation de la SAM. Brièvement, Brust²⁴ puis Cohen-Atiya et Mandler²⁵ proposent, pour l'adsorption des thiols, un mécanisme d'adsorption par addition oxydante tandis que Paik²⁷ propose une adsorption anodique, la libération d'hydrogène gazeux n'ayant jamais été directement prouvée.²⁶ A l'inverse lors de l'adsorption des disulfures, Paik suggère un mécanisme cathodique tandis que Crogger¹⁶⁰ parle d'un clivage anodique. Le détail de ces mécanismes a été développé dans le chapitre 1.

Dans tous les cas, les mécanismes proposés entraînent généralement la formation d'une SAM avec des liaisons S–Au que ce soit pour les dérivés thiols ou disulfures (figure 5.1). Ainsi, bien que le mécanisme de formation de la SAM puisse être différent notamment avec la présence du proton dans le cas des thiols, les propriétés et la stabilité des SAMs formées avec l'un ou l'autre des composés devraient être similaires ou en tout cas très proches. Par ailleurs, de manière plus générale, nous avons voulu comparer les cinétiques de formation pour plusieurs dérivés susceptibles de former des SAMs. Pour cela des molécules possédant différents groupes d'ancrage mais avec une sonde rédox identique ont été utilisées. L'objectif ici est de mettre en évidence l'avantage ou non de l'utilisation d'un groupement dithiolane pour préparer des SAMs.

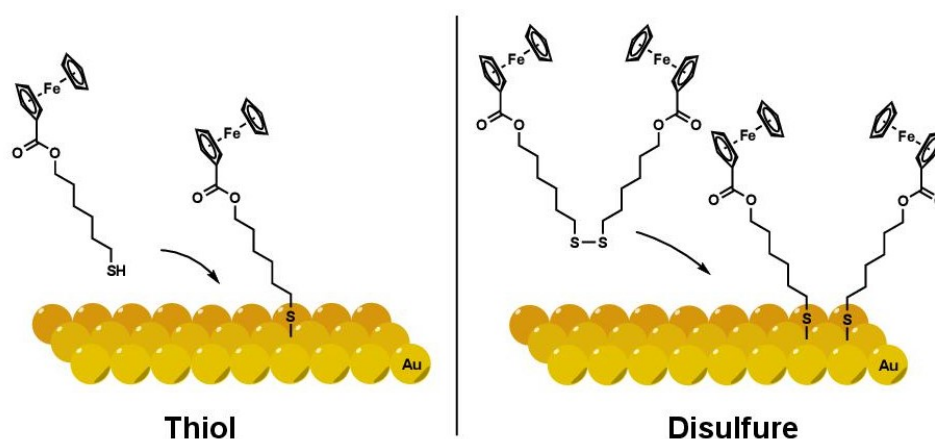


FIGURE 5.1 – Représentation schématique de monocouches élaborées à partir d'un dérivé thiol (gauche) et de son homologue disulfure linéaire (droite).

Pour cela, les cinétiques et les concentrations surfaciques à l'équilibre en fonction de deux potentiels de polarisation (-0.4 V et $+0.5$ V) ainsi qu'en circuit ouvert, ont été étudiées. Le choix de ces deux potentiels d'étude est basé sur des résultats obtenus préalablement au sein de l'équipe.¹¹⁰ Récemment, l'équipe a mis en évidence une forte

disparité entre l'adsorption d'un dérivé dithiolane et son homologue thiol. Brièvement, il a été montré qu'une polarisation de l'électrode à -0.4 V entraînait une forte adsorption du dérivé dithiolane tandis qu'une polarisation à $+0.5$ V empêchait cette adsorption. Ce comportement n'a pas été observé pour son homologue thiol qui s'adsorbait aussi bien à -0.4 V qu'à $+0.5$ V.

Nous verrons dans un premier temps la caractérisation en solution des différents composés, puis dans un second temps celle en surface. Nous verrons les cinétiques propres de chaque dérivé en fonction du potentiel appliqué à l'électrode. Enfin, nous vérifierons la réversibilité adsorption/désorption à la surface de l'électrode.

5.2 Caractérisation électrochimique des composés en série ester en solution homogène

L'ensemble des composés en série ester (composés **5**, **17**, **19**, **20**, **21** et **35**) a été caractérisé en solution sur une électrode de carbone vitreux. Les paramètres électrochimiques relatifs à ces composés sont présentés dans le tableau 5.1 et les voltammogrammes correspondants dans la figure 5.2.

Composés	Ferrocène		Groupe d'ancrage		D (cm ² .s ⁻¹) ^[b]
	E ^o _{Fc} (V) ^[a]	ΔE _p (mV)	E _{PA} (V) ^[a]	E _{PC} (V) ^[a]	
5	+ 0.67	60	+ 1.13	- 2.03	1.72 × 10 ⁻⁵
17	+ 0.66	62	+ 1.48	-	0.57 × 10 ⁻⁵
19	+ 0.64	61	-	-	1.16 × 10 ⁻⁵
20	+ 0.67	67	-	-	1.16 × 10 ⁻⁵
21	+ 0.64	58	-	- 1.81	1.65 × 10 ⁻⁵
35	+ 0.67	52	+ 1.10	- 1.98	1.25 × 10 ⁻⁵

Tableau 5.1 – Comparaison des paramètres électrochimiques extraits à partir des voltammogrammes de la figure 5.2. ^[a]Les potentiels standard et de demi-vague sont référencés par rapport à l'ECS ^[b] Dans CH₃CN à 25 °C déterminés à partir de l'équation de Randles-Sevcik 3.2

Comme nous pouvons le remarquer, l'ensemble des composés présente une vague totalement réversible ($i_{PA}/i_{PC} \approx 1$) centrée à $+0.67$ V relative au ferrocène. La différence de pic entre les vagues d'oxydation et de réduction est très proche de la valeur théorique de 59 mV d'un système Nernstien idéal. On notera par ailleurs la présence d'une vague d'oxydation à $+1.13$, $+1.48$ et $+1.10$ V attribuable à l'oxydation du pont disulfure respectivement pour les dérivés **5**, **17** et **35**. Les dérivés **5** et **35** présentent en outre une vague en réduction de ce même pont disulfure à environ -2.0 V. La vague de réduction

du disulfure linéaire **17** semble être au delà de -2.3 V. Le dérivé **21** pour sa part présente une vague de réduction à des potentiels moins cathodiques (-1.81 V) probablement en raison de l'effet attracteur des deux oxygènes qui rend la réduction beaucoup plus aisée. Enfin, dans la gamme de potentiel de -2.3 V / $+1.5$ V, les dérivés **19** et **20** ne présentent aucune vague relative à la fonction d'ancrage (thiol et thioester). Les coefficients de diffusion de l'ensemble des composés sont compris entre 1.1 et 1.7×10^{-5} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, excepté celui du dérivé **17** dont la masse moléculaire est plus importante.

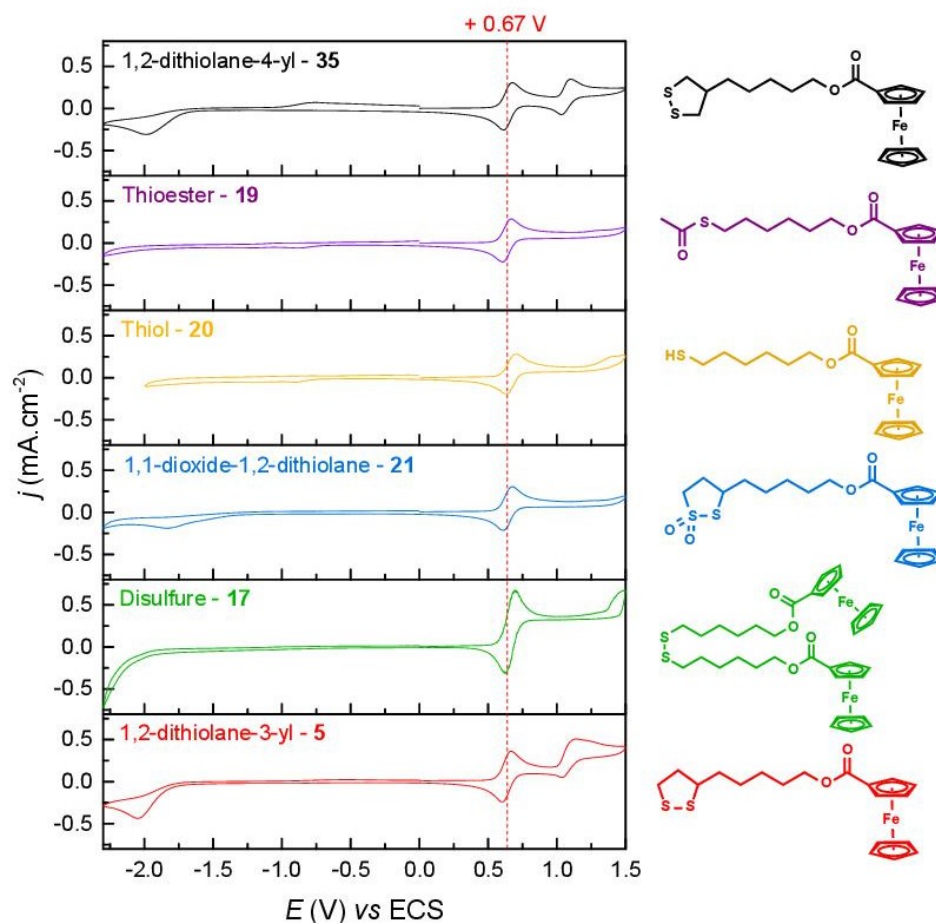


FIGURE 5.2 – Voltammogrammes des dérivés en série ester **5**, **17**, **19**, **20**, **21** et **35** réalisés dans une solution de TBAPF₆/0.1 M dans CH₃CN à une concentration de 1 mM — Electrode de travail : carbone vitreux — $v = 100$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

5.3 Comparaison des monocouches formées

La formation de monocouches à partir des différents dérivés ester a été réalisée à 1 et 10 μM sous potentiel appliqué de -0.4 V (procédure d'adsorption standard) mais aussi de $+0.5$ V. Les concentrations surfaciques correspondantes ont ensuite été comparées à celles obtenues par simple immersion.

Durant tout ce chapitre, nous prendrons le dérivé dithiolane **5** comme référence pour les différentes cinétiques étudiées.

5.3.1 Effet du groupe d’ancrage sur la cinétique d’adsorption pour $E_{\text{app}} = -0.4 \text{ V}$

Afin d’évaluer le potentiel de la méthode électro-assistée, nous avons dans un premier temps réalisé les monocouches en appliquant un potentiel à l’électrode de -0.4 V *vs* ECS pour l’ensemble des groupes d’ancrage. Pour rappel, cette valeur est le meilleur potentiel pour l’adsorption des dérivés dithiolanes (figure 1.15 page 32).

Cinétiques d’adsorption des différents composés à $10 \mu\text{M}$

L’adsorption des différents dérivés à une concentration de $10 \mu\text{M}$ a tout d’abord été réalisée. Cette concentration correspond à la concentration minimale nécessaire pour obtenir une monocouche à saturation avec le dérivé **5**. Les cinétiques de l’ensemble des dérivés étudiés sont présentées dans la figure 5.3.

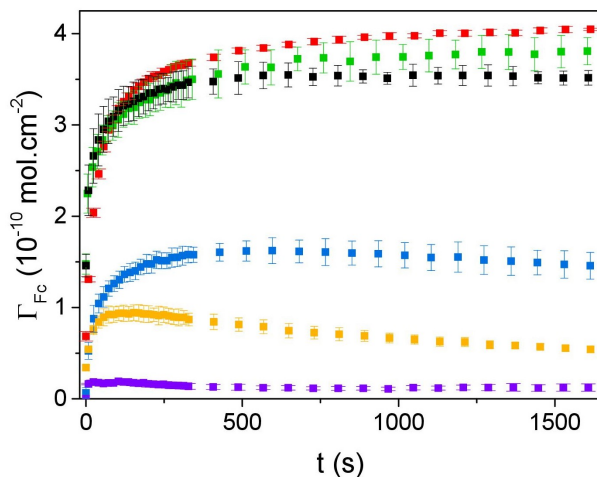


FIGURE 5.3 – Cinétiques d’adsorption des dérivés à $10 \mu\text{M}$ avec $E_{\text{app}} = -0.4 \text{ V}$ — (■) dithiolane **5**; (■) disulfure **17**; (■) thioester **19**; (■) thiol **20**; (■) thiosulfone cyclique **21**; (■) dithiolane symétrique **35**.

Cette figure met en évidence deux groupes distincts. Les dérivés possédant un groupe d’ancrage disulfure, cyclique ou linéaire, présentent ainsi une cinétique d’adsorption et une concentration surfacique à l’équilibre très similaires, comprise entre 3.50 et $4.05 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ (courbes rouge, verte et noire). La comparaison entre les dithiolanes asymétrique et symétrique montre que la position de la chaîne alkyle influence peu la concentration surfacique maximale. Plus surprenant, sous ces conditions, le dérivé thiol (courbe jaune) s’adsorbe beaucoup moins avec un plateau à l’équilibre de seulement $0.5 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. Ces résultats vont à l’encontre des conclusions généralement admises dans la littérature où les dérivés thiols sont présentés comme meilleurs adsorbats que leurs homologues disulfures.²⁹ Le dérivé thioester **19** ne s’adsorbe quasiment pas à la surface de l’électrode avec une concentration à l’équilibre inférieure à $0.2 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ caractéristique d’un mauvais groupe d’ancrage. L’hypothèse de devoir réduire *in situ* le thioester en

thiolate préalablement à l'adsorption, est en accord avec les résultats de la littérature.¹⁶¹ A noter que l'ensemble des cinétiques présentées à 10 μM a une forme d'exponentielle inverse.

En regardant attentivement les cinétiques d'adsorption, nous constatons qu'en plus d'une concentration à l'équilibre plus faible pour le dérivé thiol, cette monocouche formée est instable dans le temps. En effet, on note la présence d'un maximum (à $t = 125$ s) avec une concentration surfacique de $0.96 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ qui décroît par la suite pour atteindre une valeur de $0.52 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ (à $t = 27$ min). Ce comportement n'est pas observé pour les analogues disulfures qui présentent un plateau stable. Cette première observation suggère que les dérivés disulfures linéaires ne forment pas les mêmes monocouches que les dérivés thiols contrairement à ce qui est proposé dans la littérature (figure 5.1).²⁹

Cinétiques d'adsorption des différents composés à 1 μM

Les mêmes analyses ont été réalisées à une concentration plus faible (1 μM). A cette concentration, la cinétique est plus lente et le plateau obtenu n'atteint pas une valeur correspondant à la saturation de la surface de l'électrode. Compte tenu de la très faible adsorption du dérivé thioester à 10 μM , celui-ci n'a pas été analysé à 1 μM . L'ensemble des cinétiques obtenues à 1 μM est présenté dans la figure 5.4.

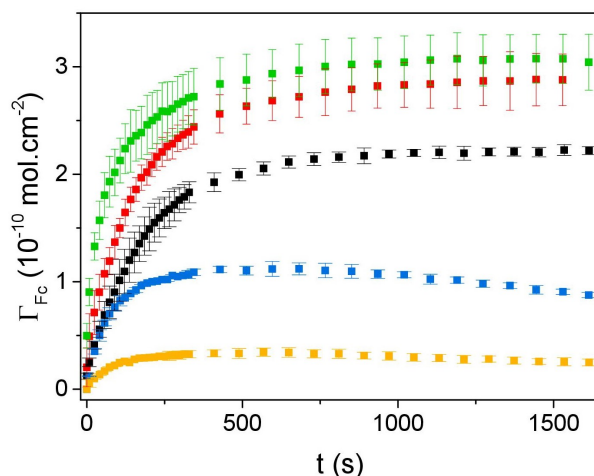


FIGURE 5.4 – Cinétiques d'adsorption des dérivés en série ester à 1 μM sous potentiel appliqué $E_{\text{app}} = -0.4 \text{ V}$ — (■) dithiolane **5**; (■) disulfure **17**; (■) thiol **20**; (■) thiosulfone cyclique **21**; (■) dithiolane symétrique **35**.

A nouveau, le dithiolane **5** et le disulfure linéaire **17** présentent un comportement relativement similaire avec des concentrations à l'équilibre de 2.84 et de $3.00 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ respectivement. Le dérivé dithiolane symétrique **35** (courbe noire) atteint un plateau légèrement plus faible à $2.22 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. A cette concentration en solution, il apparaît que le dérivé thiol ne s'adsorbe quasiment plus à la surface de l'électrode avec une concentration surfacique inférieure à $0.5 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$.

Compte tenu de ce fort décalage entre le dérivé disulfure linéaire **17** et le dérivé thiol **20**, la cinétique d'adsorption de ces deux adsorbats a été étudiée à différentes concentrations en solution afin d'obtenir une estimation des constantes d'affinité* (figures 5.5 et 5.6). A partir des isothermes des figures 5.5 et 5.6, il est possible d'extraire les constantes

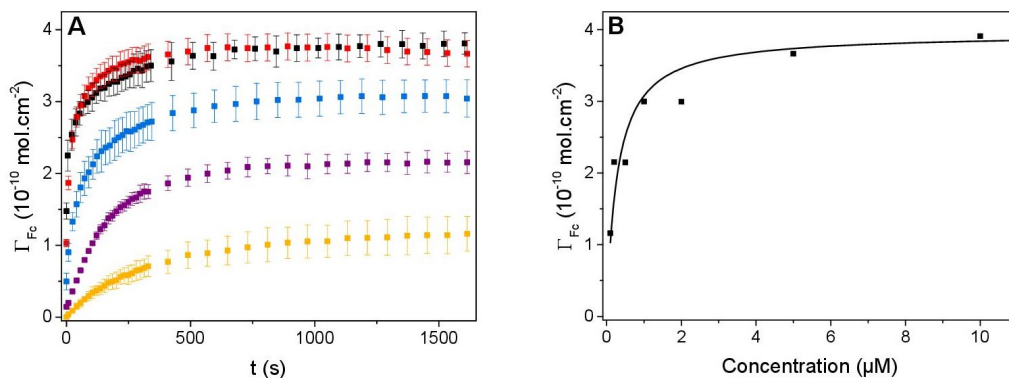


FIGURE 5.5 – A- Cinétiques d'adsorption du disulfure **17** à différentes concentrations à $E_{app} = -0.4$ V — (■) 10 μ M; (■) 5 μ M; (■) 1 μ M; (■) 0.2 μ M; (■) 0.1 μ M. — B- Isotherme de Langmuir issue des plateaux de la figure A.

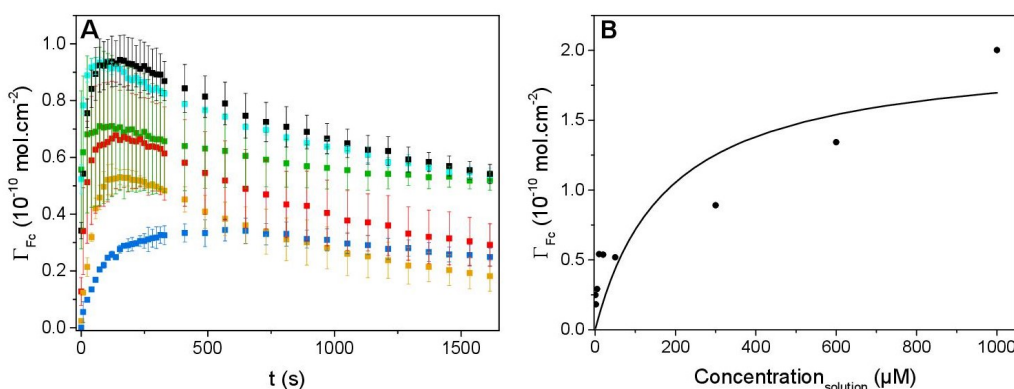


FIGURE 5.6 – A- Cinétiques d'adsorption du thiol **20** à différentes concentrations à $E_{app} = -0.4$ V — (■) 50 μ M; (■) 20 μ M; (■) 10 μ M; (■) 5 μ M; (■) 2 μ M; (■) 1 μ M. — B- Isotherme de Langmuir issue des plateau à l'équilibre de la figure A.

d'affinités de ces deux molécules. Elles valent respectivement $3.5 \pm 0.9 \times 10^6$ M^{-1} pour le dérivé disulfure linéaire **17** et $5.6 \pm 4.9 \times 10^3$ M^{-1} pour le dérivé thiol **20**. Il existe une différence de 3 ordres de grandeur entre les deux dérivés. Pour rappel, la constante d'affinité du dérivé dithiolane **5** est de $4.1 \pm 0.7 \times 10^6$ M^{-1} , valeur équivalente à celle obtenue pour le disulfure **17**. Ces valeurs des constantes d'affinité pour la surface d'or peuvent expliquer les grandes différences de concentrations surfaciques et le manque de stabilité des monocouches formées à partir du thiol.

Il est important de souligner qu'en plus d'une très faible adsorption du dérivé thiol **20**, la reproductibilité des monocouches formées n'est pas très bonne; les barres d'erreurs issues des différentes expériences montrent que ces monocouches sont extrêmement sensibles à l'environnement ou à l'état de surface.

*. Régression réalisée sous Origin - Méthode itérative de Levenberg-Marquardt selon l'équation 1.16

Au vue des différences de cinétique d'adsorption, de stabilité des SAMs et des constantes d'affinité entre le disulfure et le thiol, nous pensons que le mécanisme de formation des SAMs ainsi que leurs agencements à la surface de l'électrode sont significativement différents.

5.3.2 Effet du groupe d'ancrage sur la cinétique d'adsorption pour $E_{app} = + 0.5 \text{ V}$

Les mêmes expériences ont été menées en appliquant un potentiel de $+ 0.5 \text{ V}$ à la surface de l'électrode. Les monocouches formées sont moins stables que celles obtenues avec une polarisation de $- 0.4 \text{ V}$ et présentent une très légère décroissance (inférieure à 5 %) au cours de l'expérience. Le plateau étant atteint dès les premières secondes, seules les concentrations surfaciques à l'équilibre seront présentées. Elles sont reportées pour des concentrations de 1 et 10 μM dans la figure 5.7.

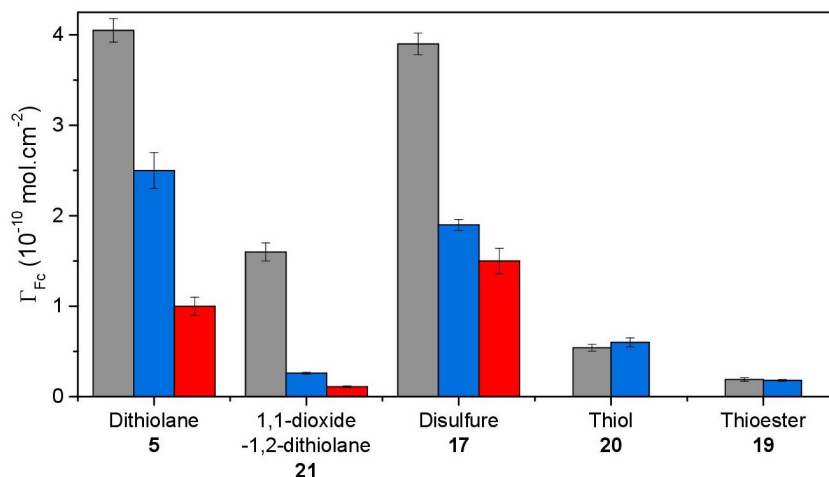


FIGURE 5.7 – Concentrations surfaciques à l'équilibre après une polarisation de $+ 0.5 \text{ V}$ en fonction de la concentration en dérivé sulfuré en solution : (■) 10 μM ; (■) 1 μM — Référence : (■) 10 μM à $E_{app} = - 0.4 \text{ V}$.

Comme nous pouvons le remarquer, pour la majorité des composés, les concentrations surfaciques à l'équilibre pour un potentiel appliqué de $+ 0.5 \text{ V}$ sont systématiquement plus faibles que celles observées à $- 0.4 \text{ V}$ (figure 5.7). Dans le cas des dérivés thioester **19** et thiol **20**, aucune vague correspondant au ferrocène n'a pu être observée à 1 μM , caractéristique d'une impossibilité à former la SAM à ce potentiel. Le dérivé thiosulfone cyclique **21**, pour sa part, ne s'adsorbe quasiment pas non plus à ce potentiel ni même à plus forte concentration (10 μM), contrairement à ses homologues disulfures (cyclique ou linéaire). Ceci est probablement dû à une répulsion électrostatique entre une surface chargée positivement et le cycle dithiolane appauvri en électron en raison de l'effet inductif attracteur des oxygènes.

5.3.3 Formations de monocouches en circuit ouvert

Pour confirmer la grande différence entre application d’un potentiel cathodique et un potentiel anodique, il nous a semblé important d’étudier la formation de SAMs par simple immersion, c’est-à-dire en circuit ouvert (OCP), à de faibles concentrations. « *Est ce que les SAMs obtenues en OCP sont relativement similaires à celles préparées avec $E_{app} = + 0.5 V$?* »

Des expériences à 1 et 10 μM ont donc été réalisées sans potentiel appliqué. Deux mesures ont été réalisées pour estimer la concentration surfacique, l’une après 40 min d’immersion correspondant à un temps comparable au protocole de la méthode électro-assistée, l’autre après 19 h ou 72 h d’immersion pour s’assurer que le plateau à 40 min était bien atteint. L’ensemble des données est présenté dans le tableau 5.2.

Composés	10 μM				1 μM			
	$\Gamma_{\text{Fc}}^{[a]}$	$t^{[b]}$	$\Gamma_{\text{Fc}}^{[a]}$	$t^{[b]}$	$\Gamma_{\text{Fc}}^{[a]}$	$t^{[b]}$	$\Gamma_{\text{Fc}}^{[a]}$	$t^{[b]}$
5	2.96 ± 0.55	0.7	3.55 ± 0.71	19	2.52 ± 0.17	0.7	2.38 ± 0.05	72
17	2.33 ± 0.16	0.7	2.66 ± 0.45	19	2.54 ± 0.09	0.7	3.08 ± 0.10	72
19	0.18 ± 0.03	0.5	-	-	-	-	-	-
20	0.77 ± 0.03	0.7	0.44 ± 0.10	19	-	-	-	-
21	0.21 ± 0.02	0.7	0.24 ± 0.01	19	-	-	-	-

Tableau 5.2 – Concentrations surfaciques obtenues après une simple immersion dans une solution contenant l’adsorbat d’intérêt à une concentration de 1 ou 10 μM à différents temps.
^[a] ($\times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$); ^[b] t en heures

Comme nous pouvons le remarquer, en absence de potentiel appliqué à l’électrode et pour de faibles concentrations en solution, les composés thioester **19** et thiosulfone cyclique **21** ne s’adsorbent quasiment pas. Le dérivé thiol **20** s’adsorbe légèrement plus que les deux composés cités précédemment, mais la monocouche formée ne semble pas stable dans le temps puisqu’après 19 h d’immersion environ 40 % des molécules se sont désorbées. En revanche, les dérivés disulfure linéaire **17** et dithiolane **5** montrent une excellente adsorption sur la surface d’or. Les concentrations surfaciques sont légèrement plus faibles mais du même ordre de grandeur que celles observées sous potentiel anodique.

La figure 5.8 présente un bilan de l’ensemble des expériences en fonction des concentrations en solution et du potentiel appliqué à l’électrode.

Tout d’abord, il existe une forte similarité entre les dithiolanes, asymétrique **5** ou symétrique **35**, et le disulfure **17**. Pour l’ensemble de ces composés, le potentiel cathodique ($- 0.4 \text{ V}$) favorise fortement l’adsorption du composé puisqu’il est possible dès 10 μM d’obtenir des monocouches saturées. Quelles que soient les conditions expérimentales, le

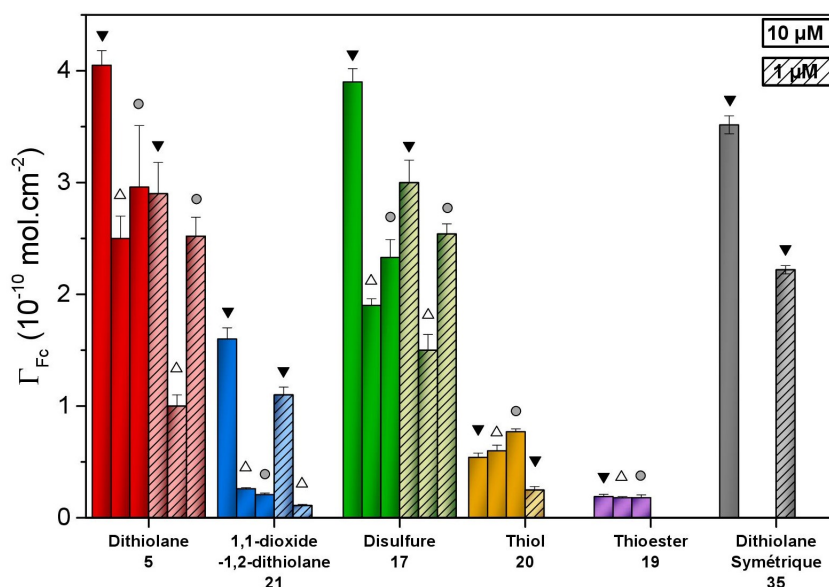


FIGURE 5.8 – Concentrations surfaciques à l'équilibre en fonction de la concentration en solution (Plein : 10 μM ; Hachuré : 1 μM) et du potentiel appliqué (\blacktriangledown -0.4 V ; \triangle $+0.5\text{ V}$; \bullet) Simple immersion.

thiol **20** s'adsorbent très faiblement, en accord avec la constante d'affinité préalablement calculée. Ceci explique probablement pourquoi l'adsorption de thiols sur or se fait généralement à plus forte concentration (égale ou supérieure à 1 mM).⁶⁰ Un point remarquable est l'adsorption contrôlée du dérivé **21**. En effet, la monocouche formée à 10 μM est très proche de la saturation (le plateau atteint est de 1.6 tandis qu'il est de $1.8 \times 10^{-10}\text{ mol.cm}^{-2}$ à saturation) lorsqu'on applique un potentiel cathodique à la surface de l'électrode. En revanche, en circuit ouvert ou sous potentiel anodique ($+0.5\text{ V}$), le composé ne s'adsorbe quasiment pas. La différence de concentration surfacique, entre un potentiel cathodique et anodique pour le dérivé **21**, est d'un facteur 6 en faveur du potentiel cathodique pour des concentrations en solution et des temps d'immersion identiques. Tous ces résultats valident les constantes d'affinité déterminées préalablement.

5.4 Reversibilité du système en fonction du potentiel

Récemment, nous avons mis en évidence, que par modulation du potentiel appliqué à l'électrode, le processus de formation de la SAM était réversible (adsorption *vs* désorption).¹¹⁰ La figure 5.9-A montre ainsi une adsorption du dithiolane **5** en appliquant un potentiel de -0.4 V à l'électrode et une désorption à $+0.5\text{ V}$. Cette procédure réversible peut être répétée plusieurs fois de manière successive.

Une expérience similaire a été réalisée avec la thiosulfone cyclique **21** afin d'étudier l'effet de l'oxydation du pont disulfure (figure 5.9-B). Comme nous pouvons le remarquer, le dérivé **21** se comporte en tout point de manière similaire au dérivé **5** durant la première phase de polarisation à $+0.5\text{ V}$ et -0.4 V . Cependant, durant la deuxième phase de

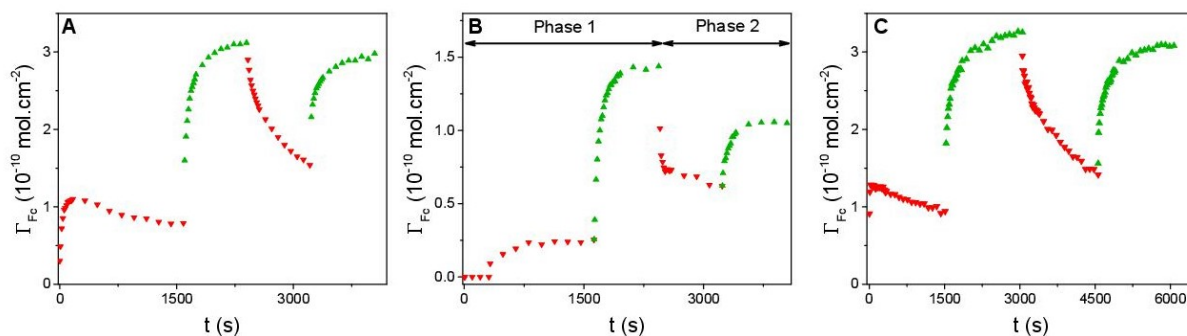


FIGURE 5.9 – Cinétiques d’adsorption et de désorption du dithiolane **5** (A), de la thiosulfone cyclique **21** (B) et du disulfure linéaire **17** (C) à une concentration de 1 μM en solution en fonction du potentiel appliqué à l’électrode : (\blacktriangledown) + 0.5 V ; (\blacktriangle) - 0.4 V.

l’expérience, il présente un profil de désorption brusque avec une perte de la moitié de la monocouche en moins de 20 s. En outre, un retour à un potentiel de - 0.4 V ne permet pas de retrouver les concentrations surfaciques initiales. Cette non réversibilité du système pour le dérivé **21** suggère une profonde modification de la surface d’or lors de l’adsorption du dérivé empêchant de réadsorber de manière aussi efficace ce dérivé.

Afin de vérifier si ce comportement est propre aux dérivés dithiolanes, la même étude a été réalisée avec le dérivé disulfure linéaire **17**. Les cinétiques résultantes sont présentées dans la figure 5.9-C et démontrent que ce phénomène semble généralisable aux disulfures.

En effet, il est possible de désorber et de réadsorber les dérivés disulfures linéaires en commutant le potentiel appliqué à l’électrode. Précédemment, notre équipe avait montré que l’application d’un potentiel anodique à la surface de l’électrode prévenait l’adsorption des dérivés dithiolanes contrairement à celles des dérivés thiols. Cette observation montre une différence significative sur le processus d’adsorption de ces deux dérivés mais ne permet pas de conclure quant au type d’interactions impliquées entre le dérivé soufré et la surface d’or une fois la molécule greffée.

Partant du postulat que les monocouches à bases de dérivés disulfures linéaires et de dérivés thiols forment des monocouches similaires (figure 5.1), le phénomène de désorption à partir de monocouches déjà formées a été étudié. Nous avons donc formé deux monocouches (1 μM , $E_{\text{app}} = -0.4$ V pour **17** et 1 mM, OCP pour **20**). Ces électrodes ont ensuite été immergées dans une solution ne contenant que l’électrolyte support TBAPF₆ à une concentration de 0.1 M dans l’acétonitrile. La procédure de suivi en temps réel a été utilisée en fixant la valeur du potentiel appliqué à + 0.5 V. Les cinétiques de désorption observées sont présentées dans la figure 5.10

Comme nous pouvons le remarquer, la désorption du dérivé **17** est quasiment totale après 27 min de polarisation avec une diminution de plus de 86 % de la concentration surfacique. En revanche, la monocouche formée à partir du dérivé thiol **20** semble beaucoup plus stable à ce potentiel. En effet, seule une diminution de 28 % de la concentration surfacique est observée après 27 min de polarisation. Cette expérience nous permet de

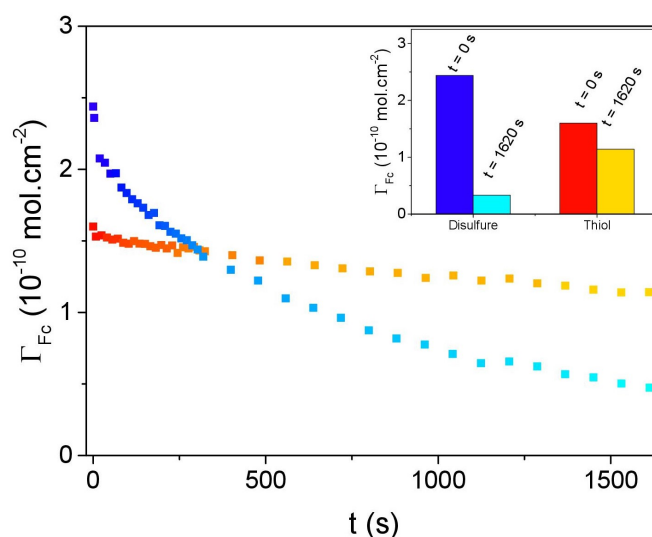


FIGURE 5.10 – Cinétiques de désorption par application d’un potentiel de + 0.5 V à l’électrode dans une solution ne contenant que l’électrolyte support TBAPF₆ à 0.1 M dans MeCN : (■) disulfure **17**; (■) thiol **20**. L’encadré présente les concentrations surfaciques initiales et finales

mettre en évidence une forte disparité entre les SAMs à base de thiol et celles à base de disulfure. Ces observations sont confortées par certaines données de la littérature notamment à partir de calcul DFT où l’agencement de dérivés disulfures sur une surface d’or diffère des thiols.¹⁶² Zhang *et al.* ont par ailleurs montré que les disulfures oxydés (monocationiques) pouvaient conserver de manière stable une liaison soufre-soufre dans un système à trois électrons.¹⁶³ Il est donc possible que l’adsorption des dérivés disulfures n’entraînent pas une rupture totale de la liaison soufre-soufre.

5.5 Conclusions

Pour conclure, nous avons pu mettre en évidence que les dérivés disulfures linéaires se comportaient en tout point de manière similaire aux disulfures cycliques (dithiolane). En effet, les profils d’adsorption et de désorption en fonction du potentiel et de la concentration en solution sont quasiment identiques. L’étude des constantes d’affinité réalisée à partir de l’isotherme de Langmuir montre par ailleurs que ces deux dérivés présentent une affinité pour la surface d’or semblable et très élevée.

Dans notre étude, et contrairement à l’avis généralement exprimé dans la littérature, les dérivés thiols ne sont pas forcément de meilleurs adsorbats que les disulfures. En effet, dans la série ester étudiée dans ce chapitre, nous avons mis en évidence que le dérivé thiol avait une affinité pour la surface d’or inférieure de trois ordre de grandeur par rapport aux dérivés disulfures cyclique ou acyclique.

L’analyse du dérivé 1,1-dioxyde-1,2-dithiolane a montré une adsorption sélective sous potentiel légèrement cathodique. Dans les mêmes conditions par simple immersion ou sous potentiel légèrement anodique, seulement une très faible adsorption était observée.

Enfin, l'analyse sous potentiel anodique suggère que les monocouches réalisées avec les dérivés disulfures et les dérivés thiols sont de nature différente. En effet, il est possible de désorber la monocouche formée par les dérivés disulfures tandis que sous ce même potentiel, les monocouches formées à l'aide de thiols restent relativement stables.

6

Opto-Electrochimie

6.1 Introduction

Nous avons étudié, jusqu'à présent, le suivi cinétique de la formation d'une monocouche à partir de dérivés soufrés par électrochimie. Cette méthode, très sensible et résolue en temps pour des dérivés électroactifs, ne permet pas d'analyser l'adsorption de dérivés électrochimiquement silencieux avec une grande précision. Cependant, il existe de nombreuses alternatives pour l'analyse de phénomènes en surface, notamment celles basées sur la microbalance à quartz, l'impédance électrochimique ou la microscopie optique. Une méthode spectroscopique classiquement utilisée, en raison de sa sélectivité et de sa sensibilité, est la microscopie à fluorescence, directe ou indirecte.¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ Cette technique présente cependant de nombreux désavantages. En effet, elle exige la présence d'un marqueur fluorescent nécessitant des modifications chimiques possiblement difficiles à réaliser. De plus, ce marqueur peut être incompatible avec la molécule d'intérêt et induire des interférences. Enfin, l'analyse quantitative des réactions étudiées peut s'avérer compliquée en raison d'un biais sur le signal de fluorescence notamment lors de l'étude de molécules greffées sur une surface métallique.

Ainsi, l'utilisation de techniques spectroscopiques n'exigeant pas de molécules marquées, apparaît donc comme une alternative de choix. Dans cette optique, des techniques spectroscopiques, basées sur l'étude du changement de l'indice de réfraction du milieu considéré, ont émergé dans la littérature. Parmi elles, nous pourrions citer la résonance plasmon de surface^{167,168} ou l'ellipsométrie.^{169,170} Cette dernière consiste en l'étude du changement de polarisation d'une lumière polarisée réfléchi sur une surface modifiée. Afin d'accroître la sensibilité de la mesure et obtenir une meilleure résolution de l'épaisseur de l'échantillon (de l'ordre de 0.1 Å), l'ellipsométrie peut aussi être réalisée à différentes longueurs d'ondes.¹⁷¹ Cette technique, beaucoup plus simple à mettre en œuvre que la fluorescence ou l'imagerie AFM, permet ainsi d'imager des modifications de surface sur une large zone et dans des temps courts.

La mesure de réflectivité par ellipsométrie permet donc une bonne résolution spatiale, bénéficie d'une grande sensibilité pour l'estimation de l'épaisseur de la couche étudiée (en moyenne 0.3 nm), a une excellente résolution temporelle (de l'ordre de la seconde), le tout fonctionnant quelle que soit la molécule étudiée.

La combinaison de l'électrochimie et de la microscopie par ellipsométrie (opto-électrochimie) apparaît donc comme une méthode idéale pour suivre *in situ* le mécanisme de formation d'une monocouche de manière locale. En effet, bien qu'il existe de nombreux exemples dans la littérature de couplage de techniques spectroscopiques et électrochimiques, tels que la combinaison de l'électrochimie à la résonance plasmon,¹⁶⁸ l'absorption UV-vis et l'électrochimie¹⁷² ou l'imagerie SECM,¹⁷³ toutes ces techniques nécessitent des molécules possédant de puissants chromophores, des surfaces spécifiques ou ne sont pas

suffisamment résolues en temps. A titre d'exemple, il est possible de réaliser une image par seconde en ellipsométrie tandis que la SECM nécessite plusieurs minutes pour imager une zone équivalente.

Ce chapitre est ainsi centré sur l'étude, par opto-électrochimie, de la formation de monocouches auto-assemblées. Ces expériences ont été menées dans le cadre d'une collaboration avec le Dr. Frédéric Kanoufi et M. Jérôme Médard de l'équipe Transfert d'Electron, Réactivité, Surfaces (TERS) sous la direction du Dr. Catherine Combellas dans le laboratoire ITODYS à l'Université Paris Diderot. Le but était de corréler les données électrochimiques obtenues par voltammétrie cyclique lors de la formation de SAMs à des observations obtenues simultanément par microscopie optique. D'une part, il s'agit d'attester du temps de latence observée lors de l'adsorption du triazole **8** par une autre technique que la voltammétrie cyclique, et d'autre part de réaliser une preuve de concept pour l'étude *in situ* et en temps réel de la formation de monocouches électrochimiquement silencieuses. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé la méthode développée par Kanoufi et son équipe permettant le suivi en temps réel de l'électrogreffage de couches aromatiques par réduction de sels d'aryldiazonium à la surface d'une électrode d'or.¹⁷⁴

6.1.1 Principe de la technique

La technique consiste à étudier la réflectivité d'une surface d'or au cours du temps. Cette réflectivité peut être définie comme le rapport de l'intensité de l'onde réfléchie sur la surface d'or et de celle de l'onde incidente (équation 6.1 et figure 6.1).

$$R = \frac{I_{refl}}{I_{inc}} \quad (6.1)$$

Si l'intensité de l'onde incidente est maintenue constante au cours de l'expérience, il est alors possible d'étudier la variation de la réflectivité, définie selon l'équation 6.2. Cette technique a l'avantage de s'affranchir de la mesure absolue de l'intensité du faisceau incident.

$$\frac{I_{refl}(t)}{I_{refl}(0)} = 1 + \frac{\Delta R}{R} \quad (6.2)$$

Avec une incidence normale, la réflectivité d'une onde lumineuse se propageant dans un milieu ambiant transparent A (d'indice de réfraction n_A) et se réfléchissant dans un milieu opaque S est définie selon l'équation 6.3

$$R_{AS} = |\tilde{r}_{AS}|^2 = \left| \frac{n_A - \tilde{n}_s}{n_A + \tilde{n}_s} \right|^2 \quad (6.3)$$

avec : \tilde{n}_s l'indice de réfraction complexe défini par $\tilde{n}_s = n_s + ik_s$ où n_s est la partie réelle de l'indice de réfraction, et k_s est la partie imaginaire liée au coefficient d'extinction.

A noter que la réflectivité est égale au carré du module du coefficient de réflexion, \tilde{r}_{AS} , qui est un nombre complexe issu des équation de Fresnel. Ainsi, lorsque la lumière traverse un milieu organique (milieu L d'indice de réfraction $n_L \approx 1.5$ d'épaisseur th) positionné entre le milieu ambiant et le milieu opaque réfléchissant, les coefficients de réflexion à chaque interface (A/L et L/S) peuvent être exprimés selon une équation semblable à l'équation 6.3. En tenant compte de l'ensemble des réflexions possibles, la réflectivité issue d'un tel système peut s'exprimer selon l'équation 6.4.

$$R = |\tilde{r}|^2 = \left| \frac{\tilde{r}_{AL} + \tilde{r}_{LS} e^{2i\frac{2\pi}{\lambda} n_L th}}{1 + \tilde{r}_{AL} \tilde{r}_{LS} e^{2i\frac{2\pi}{\lambda} n_L th}} \right|^2 \quad (6.4)$$

La variation relative théorique de la réflectivité sur une surface d'or ($\tilde{n}_S = 1.02 + 1.83 i$ à $\lambda = 490$ nm), couverte par une couche mince de composés organiques (d'épaisseur th et d'indice de réfraction $n_L = 1.5$), sous irradiation à 490 nm, dans l'acétonitrile ($n_A = 1.34$) montre une oscillation périodique fonction de l'épaisseur de la couche mince (figure 6.1). Pour des couches d'épaisseur inférieure à 30 nm, la variation de réflectivité varie linéairement avec l'épaisseur de la couche déposée sur le substrat réfléchissant selon l'équation 6.5.

$$\frac{\Delta R}{R} = -\sigma \times th \quad (6.5)$$

avec : σ la sensibilité de la méthode optique ($\sigma = 0.0043 \text{ nm}^{-1}$ pour $\lambda = 490$ nm et $n_L = 1.5$), th l'épaisseur de la couche.

L'équation 6.5 indique ainsi que le dépôt d'une couche d'épaisseur 1 nm se traduit par une diminution de la réflectivité de 0.43 % (soit 4.3 % pour un dépôt de 10 nm).

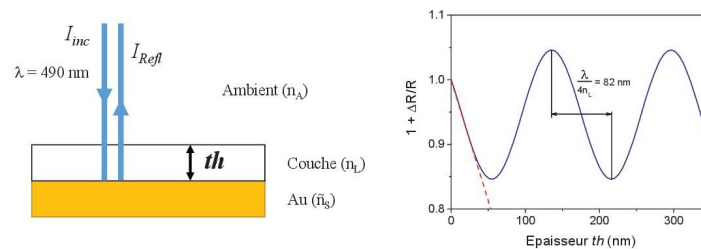


FIGURE 6.1 – Modèle optique illustrant les ondes incidente et réfléchi sur une surface modifiée par une couche organique mince d'épaisseur th .

En analysant la réflectivité, nous pouvons donc directement estimer l'épaisseur apparente moyenne de la couche en cours de formation. Le même procédé a donc été appliqué dans le cadre d'une adsorption de dérivés 1,2-dithiolane sur or.

Le montage expérimental permettant de suivre la réflectivité (figure 6.2) se compose d'une source lumineuse (1) émettant une lumière filtrée (2). L'utilisation de ce filtre permet d'obtenir une onde d'irradiation à environ 490 ± 20 nm. L'onde incidente va ensuite être

orientée, à l'aide d'un miroir (3), vers la surface d'or (4) et être réfléchi. L'onde réfléchi est captée par une caméra CCD (5) et enfin analysée par traitement informatique.

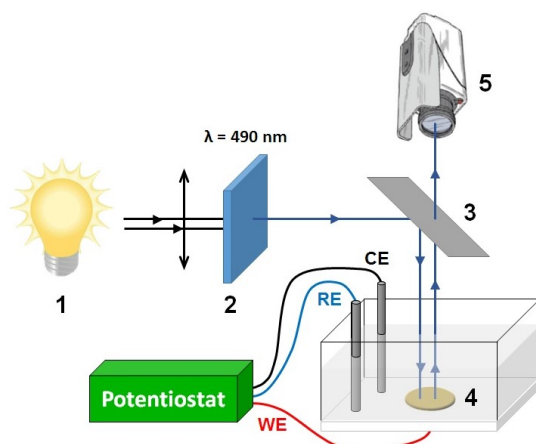


FIGURE 6.2 – Schéma du montage expérimental d'une expérience d'opto-électrochimie¹⁷⁴ —
 (1) : Source lumineuse, (2) : Filtre, (3) : Miroir semi-réfléchissant, (4) : Wafer/surface d'or,
 (5) : Caméra CCD.

Le choix de la longueur d'onde à $\lambda = 490$ nm est dû à l'utilisation d'une surface d'or, qui montre une plus grande sensibilité pour la réflexion de la lumière dans la zone bleue ; utiliser une telle longueur d'onde permet donc une meilleure estimation de l'épaisseur apparente des monocouches qui seront réalisées.

Afin de tester la faisabilité de la méthode opto-électrochimique pour le suivi de la formation des SAMs, nous avons dans un premier temps utilisé le dérivé triazole **8**, électrochimiquement actif, puis dans un second temps, le dérivé non électroactif phényle **14**, pour valider le concept de suivi *in situ* quel que soit le composé à analyser (figure 6.3).

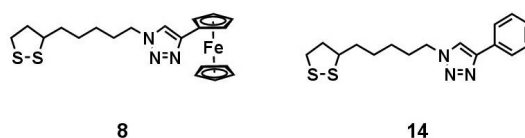


FIGURE 6.3 – Structure des molécules **8** et **14**.

6.1.2 Préparation du système

Préparation des wafers d'or

Avant de réaliser l'adsorption des différents dérivés, les wafers d'or* sont nettoyés par différents rinçages afin d'éliminer toutes traces sur la surface. Tout d'abord, un rinçage par de l'acide sulfurique concentré (95 %) permet d'éliminer les traces de métaux et de dérivés organiques. Puis les wafers sont nettoyés dans un bain à ultrasons dans un récipient contenant successivement de l'eau, de l'acétone puis de l'éthanol absolu (8 min

*. Source Sigma Aldrich® — Wafers d'or sur silicium

pour chaque solvant). Enfin, une ozonolyse (10 min) est réalisée pour éliminer les traces de composés organiques résiduels.

La taille de l'électrode est définie par le diamètre propre du joint de la cellule en PTFE à savoir 1.2 cm de diamètre. Des électrodes polycristallines de 3 mm de diamètre ont également été utilisées.

Mise en place du système

Le montage opto-électrochimique est réalisé selon des étapes spécifiques visant à s'assurer de la précision des manipulations réalisées. L'électrode d'or est donc déposée dans la cellule électrochimique en PTFE, rincée avec de l'acétonitrile sec préalablement filtré sur une membrane PTFE dont les pores font 0.2 μm de diamètre, afin d'éliminer toute trace de poussières pouvant perturber la mesure de réflectivité. La cellule est positionnée sous le microscope et une première mise au point, sans le solvant, est réalisée. Une fois la mise au point ajustée, l'objectif est remplacé par un objectif interférométrique (objectif de Mirau) permettant de faire interférer l'onde réfléchiée par la surface avec l'onde incidente au niveau du détecteur (caméra CCD). Ces interférences se traduisent par l'apparition de franges (alternances sombres et lumineuses) dont l'écartement traduit l'inclinaison de la surface réfléchissante. Plus la surface sera plane, moins il y aura de franges d'interférences visibles, la résolution sera ainsi d'autant meilleure puisque la distance entre deux crêtes d'interférences reste constante. Une fois qu'une unique frange est observable au microscope, signifiant que la hauteur entre les différents points de l'image est inférieure à 200 nm, l'objectif de Mirau est remplacé par un objectif à immersion et une nouvelle mise au point est réalisée, cette fois-ci dans la solution d'étude. Il est important de souligner que la précision des observations est intimement liée à la planéité de la surface puisque c'est elle qui définit la résolution.

Une fois le système en place, l'analyse de la réflectivité est lancée afin d'acquérir quelques images de la surface non modifiée puis le dérivé organo-soufré est incorporé à une concentration de 1 μM et la procédure d'adsorption assistée par potentiel est, elle aussi, lancée. Cela nous permet d'avoir le suivi électrochimique et optique de manière simultanée. En fin d'expérience, les images obtenues sont traitées numériquement pour analyser la variation de réflectivité (figure 6.4).

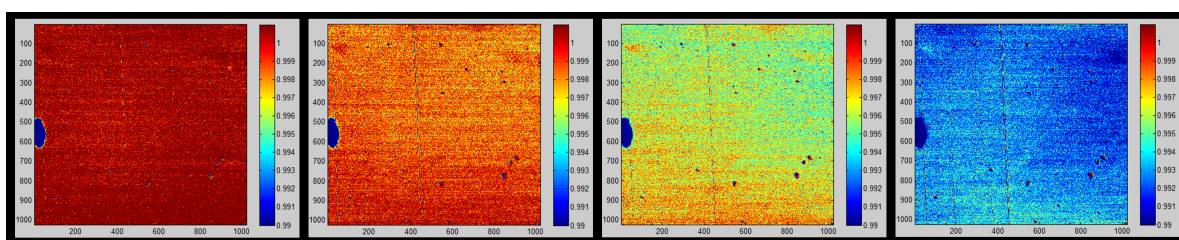


FIGURE 6.4 – Exemple d'images traitées montrant une variation de la réflectivité (liée à l'échelle de couleur) au cours du temps.

Il est important de souligner que les épaisseurs apparentes présentées dans ce chapitre sont une moyenne de l'épaisseur réelle obtenue sur une zone de l'image. Lors de l'élaboration d'une monocouche, l'épaisseur maximale ne peut donc être supérieure à la longueur de la molécule constituant la monocouche. Les étapes successives entre l'acquisition des images et leur conversion en épaisseur apparente est décrit dans les annexes (page 178).

6.2 Effet du potentiel sur la réflectivité de la surface

Durant les différentes expériences que nous avons mené, la variation du potentiel modifiait la réflectivité de la surface et donc l'épaisseur apparente des monocouches formées. Nous présenterons donc tout d'abord les études réalisées sur l'évolution de l'épaisseur apparente en fonction du potentiel appliqué dans une solution ne contenant que l'électrolyte support (TBAPF₆) dans différentes conditions pour des substrats modifiés ou non.

6.2.1 Observations sur wafer d'or

Electrode nue

Nous avons réalisé les premières études sur wafer d'or. Après un bref instant en circuit ouvert, les électrodes ont été polarisées de deux différentes manières. La première consistait en l'alternance de cycle court d'une durée de 20 s entre des potentiels de -0.4 V et $+0.3$ V. La seconde était une polarisation sur des temps longs (15 min) à -0.4 V puis à $+0.3$ V. Les deux analyses sont présentées dans la figure 6.5.

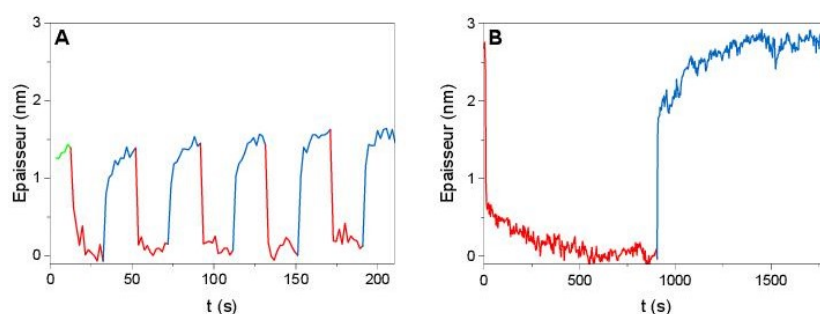


FIGURE 6.5 – Evolution de l'épaisseur apparente lors de l'alternance entre des potentiels appliqués de (—) -0.4 V et (—) $+0.3$ V vs ECS : A- Cycles de 20 s ; B- Cycles de 15 min.

Comme le montre cette figure, la variation du potentiel influe directement sur la réflectivité et donc l'épaisseur apparente. Nous observons pour des temps de polarisation de 20 s une différence d'épaisseur de l'ordre de 1.5 nm. Pour des temps plus longs de polarisation, un plateau plus prononcé est atteint et une différence d'épaisseur apparente entre -0.4 V et $+0.3$ V de près de 3 nm. Lors de l'étude de la désorption des composés à la surface de l'électrode, il sera donc indispensable de tenir compte de ce phénomène puisque la désorption, dans nos conditions, est réalisée par un changement du potentiel

appliqué. Afin de savoir si la réflectivité varie linéairement avec le potentiel, la variation d'épaisseur apparente lors d'une voltammétrie à faible vitesse de balayage ($25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) a été étudiée. Le voltammogramme et la variation d'épaisseur apparente sont présentés dans la figure 6.6.

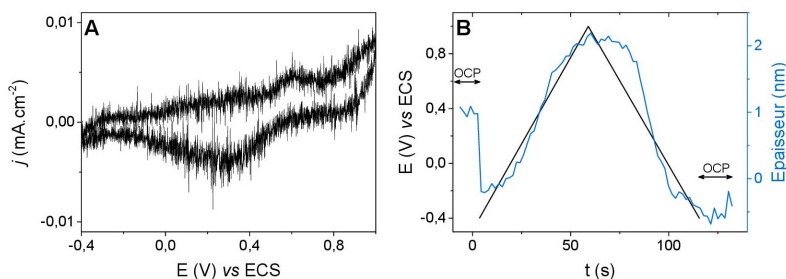


FIGURE 6.6 – A- Voltammétrie cyclique d'une électrode nue à faible vitesse de balayage ($v = 25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) entre -0.4 V et $+1.0 \text{ V}$ dans une solution $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6/0.1 \text{ M}$; B- Epaisseur apparente en fonction du potentiel appliqué

La réflectivité traduite en épaisseur apparente semble donc varier de manière quasi-simultanée avec le potentiel appliqué à l'électrode. Afin d'expliquer cette différence de réflectivité, deux hypothèses peuvent être émises. La première pourrait être une modification du nuage électronique de la surface d'or. En appliquant un potentiel à l'électrode, la densité électronique au niveau de la surface est modifiée changeant par la même les propriétés optiques du matériau. La seconde pourrait être une réorganisation de la double couche, à l'interface électrode-solution, liée à la présence de l'électrolyte support. En modulant le potentiel, il serait ainsi possible de modifier la répartition des espèces chargées dans la double couche.

Electrode modifiée par formation d'une monocouche en surface

Afin de tester la seconde hypothèse, nous avons étudié la réflectivité d'une surface modifiée lors d'une variation du potentiel. La variation de réflectivité lors d'une voltammétrie à faible vitesse de balayage a ainsi été étudiée après formation d'une monocouche de décanethiol à 1 mM , afin d'obtenir une monocouche parfaitement dense et exempte de trous. Ce dérivé thiol a été choisi car il est connu pour former des SAMs relativement denses et organisés. Trois voltammétries ont ensuite été réalisées :

- avec la SAM entre -0.3 V et $+0.3 \text{ V}$ (potentiels n'induisant pas de désorption) ;
- avec la SAM entre -0.4 V et $+1.0 \text{ V}$ (désorption de la SAM au delà de $+0.35 \text{ V}$) ;
- après désorption de la SAM entre -0.4 V et $+0.3 \text{ V}$ (contrôle).

Après modification d'une électrode par formation d'une monocouche de décanethiol, aucune variation de l'épaisseur apparente n'est observée dans une gamme restreinte de potentiel entre -0.3 V et $+0.3 \text{ V}$ (figure 6.7).

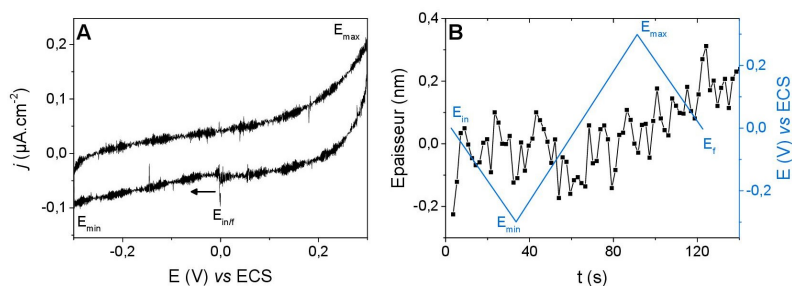


FIGURE 6.7 – A- Voltammétrie cyclique d’une électrode modifiée par du décanethiol à faible vitesse de balayage ($v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) entre -0.3 V et $+0.3 \text{ V}$ dans une solution de TBAPF₆/0.1 M dans CH₃CN; B- Epaisseur apparente en fonction du potentiel appliqué.

En revanche, dès lors que l’on atteint le potentiel de désorption du thiol, aux alentours de $+0.35 \text{ V vs ECS}$, caractérisé par une augmentation du courant sur le voltammogramme, nous observons une variation de l’épaisseur apparente en fonction du potentiel appliqué comme le montre les figures 6.8-A et 6.8-B. Après désorption du decanethiol, l’expérience de contrôle montre que l’épaisseur apparente varie en fonction du potentiel sur toute la gamme -0.4 V et $+0.3 \text{ V}$ (figures 6.8-C et 6.8-D) alors qu’aucune variation n’avait été observée dans cette même gamme lorsque la surface d’or était modifiée.

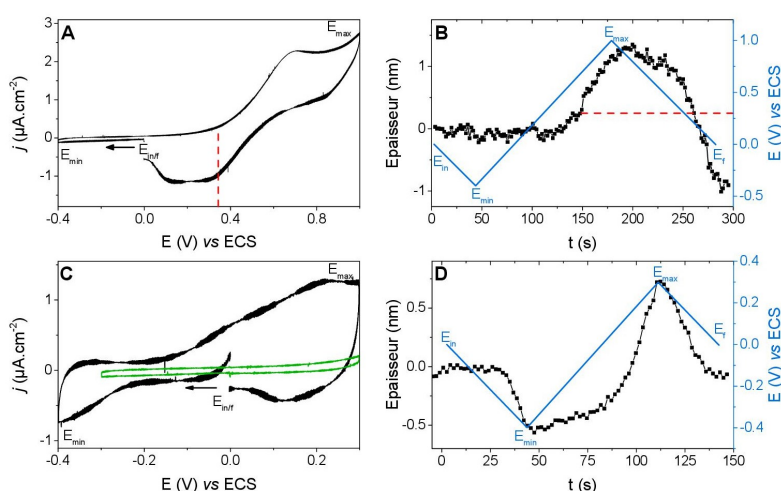


FIGURE 6.8 – Voltammétrie cyclique d’une électrode d’or modifiée par une SAM de décanethiol effectuée à faible vitesse de balayage ($v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) dans une solution de TBAPF₆/0.1 M dans CH₃CN entre -0.4 V et $+1.0 \text{ V}$ (A) puis -0.4 V et $+0.3 \text{ V}$ (C); Epaisseurs apparentes en fonction du potentiel appliqué relatives aux CVs (B et D). Le CV en vert représente le voltammogramme avant désorption dans la gamme $-0.3 \text{ V}/+0.3 \text{ V}$ (figure 6.7-A).

La variation de réflectivité à la surface de l’électrode par l’application d’un potentiel pourrait ainsi être due à la modification de la répartition des charges de la double couche. En effet, comme nous venons de le montrer, une électrode modifiée par une monocouche dense, ne présente pas ces différences de réflectivité. Une analyse plus poussée de ces résultats est cependant indispensable afin de confirmer ces hypothèses notamment en changeant la concentration et la nature de l’électrolyte support tant au niveau de l’anion que du cation. En effet, il est aussi possible que l’adsorption dense de dérivés soufrés modifie le nuage électronique induit par la liaison Au-S, ce qui expliquerait d’une part

la bonne affinité des dérivés dithiolanes à un potentiel de -0.4 V et leur désorption à $+0.5$ V alors qu'aucun phénomène électrochimique n'est observé à ces potentiels.¹⁷⁵⁻¹⁷⁸

6.2.2 Observations sur électrode polycristalline

Afin de confirmer que ces observations ne s'appliquent pas uniquement aux wafers d'or, les cycles de polarisation et les voltammétries lentes ont également été réalisées avec des électrodes polycristallines. Nous remarquons tout d'abord que le phénomène reste observable sur électrode polycristalline. La comparaison sur des temps longs pour des polarisations entre -0.4 V et $+0.3$ V (figure 6.9) montre que l'évolution de l'épaisseur apparente varie de manière similaire que ce soit sur wafer ou sur électrode polycristalline. Une différence d'épaisseur d'environ 3 nm est observée dans les deux cas.

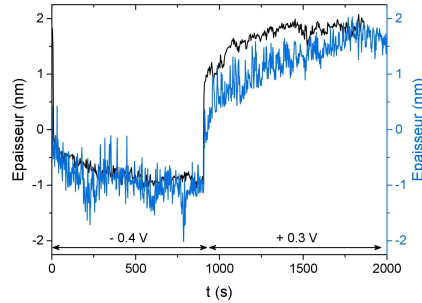


FIGURE 6.9 – Comparaison de l'épaisseur apparente observée en fonction du potentiel appliqué pendant 15 min sur (—) un wafer d'or et (—) une électrode polycristalline.

Que ce soit dans une gamme large ou dans une gamme restreinte, nous pouvons remarquer que l'épaisseur apparente est maximale lorsque le potentiel est anodique tandis qu'elle est minimale lorsque le potentiel est cathodique. Cette parfaite corrélation entre épaisseur apparente et potentiel est en faveur de l'hypothèse de la modification du nuage électronique. En effet, s'il s'agissait d'une épaisseur due à la présence des ions en surface, celle-ci devrait être minimale à potentiel nul (figure 6.10).

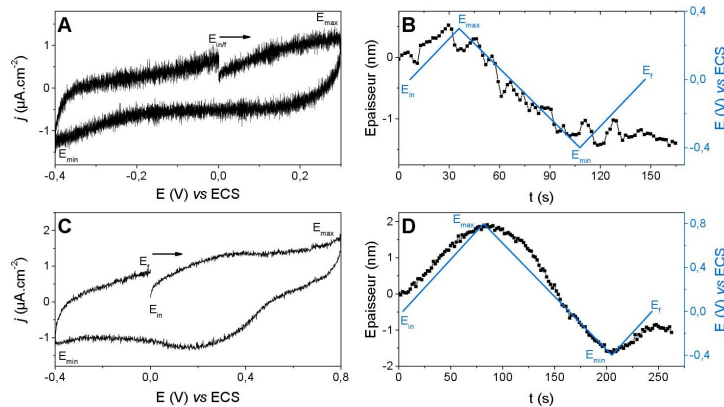


FIGURE 6.10 – A et B - Voltammogramme et épaisseur apparente obtenus lors d'une voltammétrie cyclique entre -0.4 V et $+0.3$ V à 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ — C et D - Voltammogramme et épaisseur apparente obtenus lors d'une voltammétrie cyclique entre -0.4 V et $+0.8$ V à 25 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'étude de l'effet du potentiel, sur l'évolution de l'épaisseur apparente à très faible vitesse de balayage, nous a permis de constater que l'épaisseur apparente (fonction de la réflectivité) semblait être, sans aucune ambiguïté, corrélée au potentiel appliqué. Il sera ainsi indispensable de corriger l'ensemble des données obtenues lors des cycles de polarisation entre -0.4 V et $+0.3$ V lors de la formation des monocouches comme nous avons pu le réaliser dans le chapitre 5.

6.3 Suivi opto-électrochimique de la formation d'une monocouche à partir du dérivé **8**

L'influence du potentiel sur la réflectivité étant désormais connu, le suivi de la formation d'une monocouche basée sur le dérivé électroactif **8** a été réalisé afin de vérifier que le montage opto-électrochimique était applicable à l'étude de monocouches.

6.3.1 Etude sur Wafer d'or

Afin de s'assurer dans un premier temps que l'électrolyte support n'interfère pas avec le montage opto-électrochimique à notre potentiel d'étude, l'étude de la variation de réflectivité dans une solution ne contenant que TBAPF₆ à 0.1 M dans l'acétonitrile a été réalisée. La figure 6.11 montre ainsi la différence de réflectivité, convertie en épaisseur apparente, au cours du temps pour un potentiel appliqué constant de -0.4 V vs ECS.

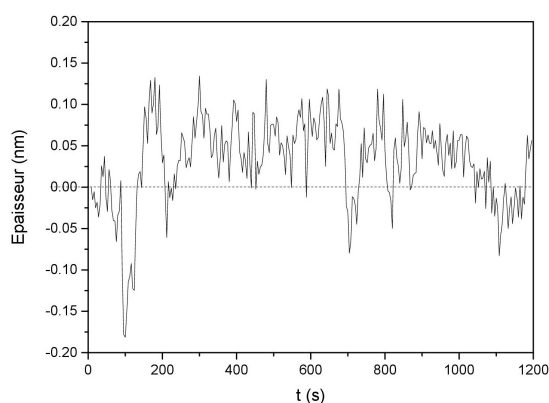


FIGURE 6.11 – Suivi de la différence de réflectivité (convertie en épaisseur apparente) en fonction du temps dans une solution de TBAPF₆ 0.1 M dans l'acétonitrile.

La différence d'épaisseur observée est en moyenne inférieure à 0.1 nm. Cette valeur, relativement faible, laisse supposer, à potentiel constant, que toute différence d'épaisseur supérieure à cette valeur pourra être attribuée à l'adsorption d'un dérivé à la surface de l'électrode. La même expérience a été réalisée en présence cette fois du dérivé **8** à une concentration en solution de 1 μ M. Pour rappel, le choix s'est porté sur ce dérivé

en raison du temps de latence prononcé observé dans les cinétiques d'adsorption. Les voltammogrammes obtenus sont présentés dans la figure 6.12.

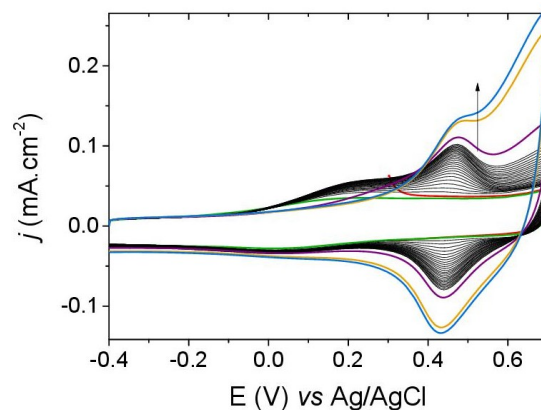


FIGURE 6.12 – A- Voltammogrammes de la formation d'une SAM sur wafer d'or ($\varnothing = 1.2$ cm) immergé dans une solution TBAPF₆/0.1 M dans CH₃CN contenant **8** à une concentration de 1 μ M.

Nous observons une augmentation du courant faradique liée à l'adsorption du ferrocène, ainsi qu'une diminution du courant capacitif. De plus, tout comme pour les substrats sur Mica (utilisés en imagerie AFM), nous noterons l'apparition d'une « vague » à un potentiel de + 0.15 V. Nous n'avons pas d'explications quant à l'apparition de ce signal, plus important quand la surface est plane. Enfin, pour des temps très longs (supérieurs à 27 min), nous voyons une très forte augmentation du courant vers des potentiels anodiques. Ce comportement est probablement dû à la présence de dioxygène dans le milieu (celui-ci n'étant pas sous atmosphère inerte en raison de contraintes instrumentales) puisqu'il n'a pas été observé, dans les mêmes conditions, en cellule électrochimique sous atmosphère inerte.

Ces premiers résultats montrent qu'*a priori*, le même comportement est obtenu quelle que soit la surface d'or. L'utilisation du montage d'opto-électrochimie nous permet en plus de suivre optiquement la formation de la SAM. Les images acquises par la caméra CCD ont donc été traitées et la variation de l'épaisseur apparente (liée à la différence de réflectivité) au cours du temps a été comparée à la cinétique obtenue par électrochimie (figure 6.13).

Comme nous pouvons le remarquer, les points expérimentaux obtenus par électrochimie, s'ajustent aux tracés obtenus par imagerie optique à un facteur α prêt lié à la réponse optique. La variation de la réflectivité a été enregistrée en différents points de l'image (courbes bleues) afin de confirmer les résultats obtenus.

La manipulation précédente a été reproduite avec un second wafer d'or dans les mêmes conditions expérimentales. Cependant, pour faciliter la comparaison avec les études en cellule électrochimique, la pseudo-référence d'argent a été remplacée par une électrode au calomel saturé. Il est important de rappeler que l'ensemble des manipulations réalisées par opto-électrochimie n'est pas sous atmosphère inerte ce qui diminue la reproductibilité

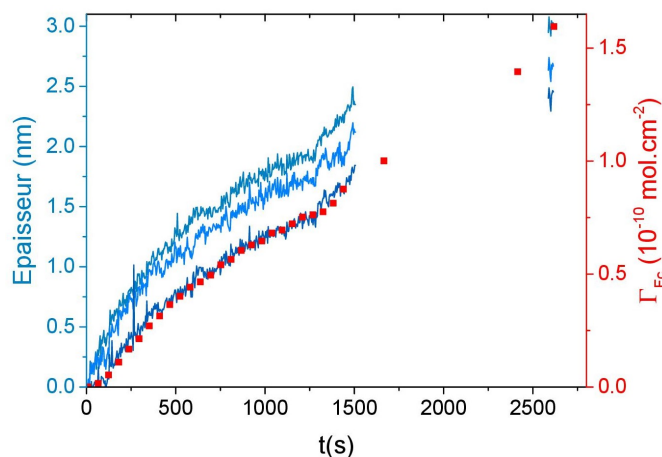


FIGURE 6.13 – Comparaison des cinétiques d’adsorption du dérivé **8** à une concentration de $1 \mu\text{M}$ — (■) suivi électrochimique; (—) suivi optique en différents points de l’image.

des manipulations réalisées. L’ensemble des données électrochimiques et le suivi optique associé à cette seconde expérience sont présentés dans la figure 6.14.

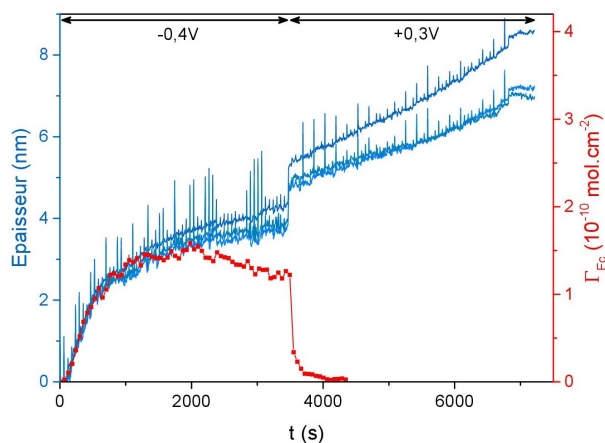


FIGURE 6.14 – Comparaison des cinétiques d’adsorptions du dérivé **8** à $1 \mu\text{M}$ — (■) suivi électrochimique; (—) suivi optique en différents points de l’image.

Les cinétiques optiques et électrochimiques semblent similaires, avec une concentration surfacique maximale de $1.6 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ pour une épaisseur apparente équivalente à 3.2 nm (cette valeur correspond uniquement à l’épaisseur apparente de la monocouche puisqu’elle a été obtenue par application d’un potentiel constant et donc sans variation de l’épaisseur due à la double couche). Nous noterons toutefois une légère baisse de la concentration surfacique au-delà de 2000 s non observée optiquement. Cette baisse peut être attribuée à l’augmentation du courant capacitif au cours du temps induisant une diminution de la vague du ferrocène et donc une sous-estimation de la concentration surfacique réelle. Par ailleurs, lors de l’application d’un potentiel anodique, nous pouvons constater que la concentration surfacique diminue drastiquement (le signal électrochimique du ferrocène disparaît traduisant une désorption du dérivé à la surface de l’électrode). Cependant cette désorption n’est pas corrélée au suivi optique qui indique, au contraire, une augmentation de l’épaisseur apparente de l’ordre de 1.5 nm . Ce saut brusque d’épaisseur apparente est

attribuable au changement de potentiel comme nous l'avons montré dans la section précédente. Pour rappel, un saut de réflectivité, équivalent à 1.5 nm, avait été observé lors du basculement du potentiel entre -0.4 V et $+0.3$ V pour des temps courts de polarisation (figure 6.5). L'interprétation des données opto-électrochimiques nécessite donc d'être corrélée à des observations électrochimiques pour éviter certaines erreurs d'interprétation.

6.3.2 Suivi sur électrodes polycristallines

Afin de corréler les observations sur wafer d'or et de se rapprocher au plus près des conditions expérimentales utilisées au laboratoire, l'adsorption du dérivé triazole **8** a également été suivie par optique avec une électrode polycristalline. Nous avons donc réalisé deux cycles d'adsorption et de désorption à -0.4 V puis à $+0.3$ V afin de mettre en évidence les différents phénomènes observés précédemment au laboratoire. Les conditions expérimentales restent identiques aux expériences menées précédemment à savoir une concentration en dérivé soufré de $1 \mu\text{M}$ dans une solution d'acétonitrile contenant l'électrolyte support TBAPF₆ à 0.1 M. L'intégration des signaux du ferrocène nous permet de tracer la cinétique d'adsorption afin de la comparer aux données optiques enregistrées (figure 6.15).

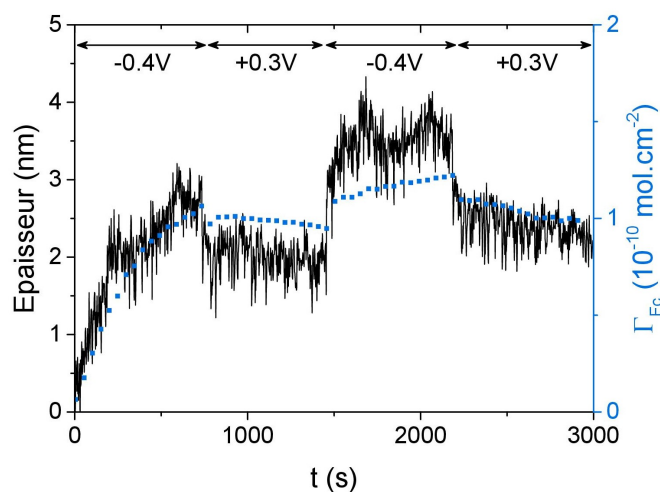


FIGURE 6.15 – Comparaison des cinétiques d'adsorption et de désorption du triazole **8** à $1 \mu\text{M}$ — (■) suivi électrochimique ; (—) suivi optique.

D'après la figure, après corrections des épaisseurs dues au saut de potentiel, une bonne corrélation des données optiques et électrochimiques peut être observée malgré un bruit conséquent dans le signal optique liée à la surface d'or utilisée. Les concentrations surfaciques estimées correspondent à celles obtenues en cellule électrochimique à savoir $2.7 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. Nous remarquons bien une croissance de l'épaisseur apparente lors d'une polarisation à -0.4 V, traduisant bien l'augmentation apparente de la concentration surfacique. Cependant, la différence d'épaisseur apparente en optique, lors de la polarisation à $+0.3$ V, est bien plus importante que celle escomptée malgré la correction

des profils cinétiques. Bien que cela nous permette d'observer la désorption du dérivé à la surface de l'électrode, les sauts d'épaisseur et le manque de précision qu'induisent ces corrections, ne nous permet pas de quantifier de manière absolue l'épaisseur apparente de la monocouche sur l'ensemble de la manipulation. En effet, les variations de réflectivité de la surface de l'électrode dues au changement de potentiel semblent perturber la bonne estimation de l'épaisseur apparente comme en atteste le léger décalage entre observations électrochimiques et optiques.

Le suivi opto-électrochimique semble tout de même être une technique utilisable pour l'analyse qualitative de la formation de monocouches auto-assemblées. Elle pourrait être particulièrement intéressante dans le cadre du suivi cinétique de formation de monocouches contenant des espèces non électroactives. Dans cette optique, le comportement du dérivé phényle **14** a été étudié.

6.4 Suivi optique de la formation d'une SAM à partir du composé **14** – Preuve de concept

Les voltammogrammes de l'adsorption et de la désorption du composé **14** ont été enregistrés dans les mêmes conditions que précédemment (1 μM - $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6/0.1\text{ M}$). Pour rappel, comme nous l'avons démontré dans le chapitre 3, bien qu'un dérivé soit non électroactif, il est possible de suivre dans une certaine mesure sa cinétique d'adsorption, en s'appuyant sur l'intensité du courant capacitif. Celui-ci doit décroître au cours du temps en raison de l'imperméabilisation de la surface vis-à-vis des ions en solution. Cependant, compte tenu de l'oxydation partielle du wafer d'or en présence avec l'oxygène de l'air et donc de l'effet induit sur l'allure des voltammogrammes résultants, cette technique n'a pas pu être exploitée. En effet, nous pouvons observer une vague d'oxydation à un potentiel de + 0.3 V qui croit de manière significative au cours du temps (figure 6.16).

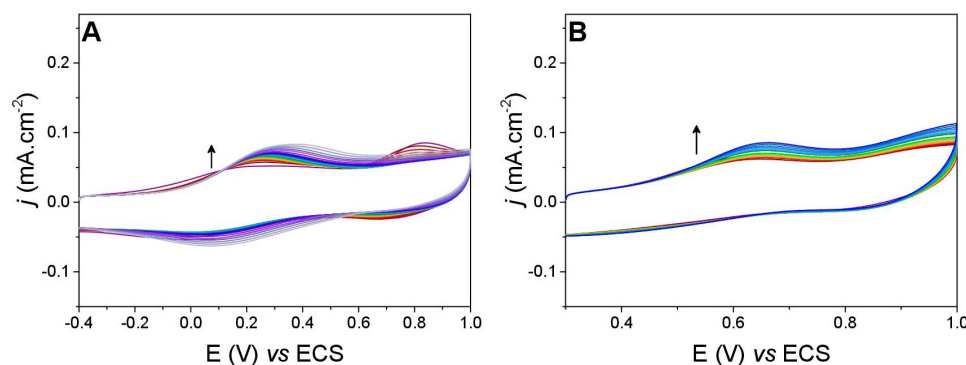


FIGURE 6.16 – A- Voltammogrammes de l'adsorption du dérivé **14** sur wafer d'or à 1 μM et à - 0.4 V — B- Voltammogrammes de la désorption du dérivé **14** à + 0.3 V.

Le suivi optique seul pour la formation de la monocouche est présenté dans la figure 6.17.

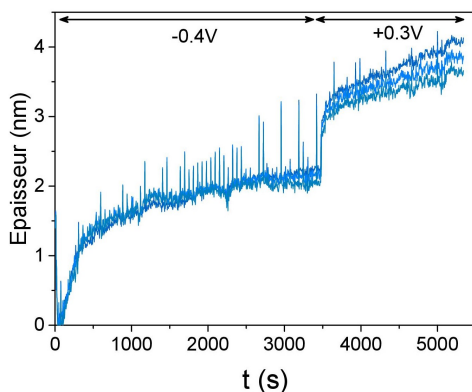


FIGURE 6.17 – Cinétique d'adsorption du dérivé **14** à une concentration de 1 μM par suivi optique.

Comme il nous est impossible d'estimer, de manière directe et absolue, l'épaisseur de la monocouche formée, notamment dû au fait que les SAMs basées sur un groupe d'ancrage 1,2-dithiolane ne sont pas parfaitement denses, nous avons tenté de relier l'épaisseur apparente observée à une épaisseur réelle basée sur un système parfaitement connu, à savoir l'adsorption du décanethiol dans l'acétonitrile à une concentration de 1 mM. La cinétique par suivi optique est présentée dans la figure 6.18.

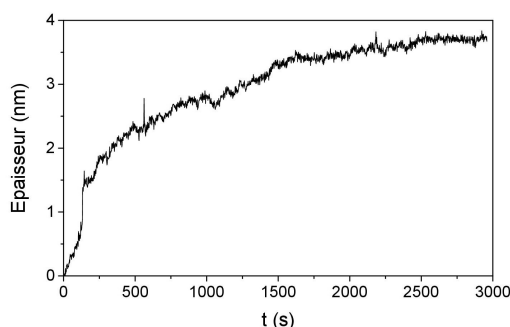


FIGURE 6.18 – Cinétique d'adsorption du decanethiol par suivi optique sans application de potentiel sur wafer d'or.

On remarque que l'épaisseur apparente observée est de l'ordre de 4 nm ce qui est comparable à ce qui a été obtenu avec le triazole **8** et représente le double de l'épaisseur pour le dérivé **14**. Nous retrouvons donc bien le facteur $2\times$ dont nous avons parlé précédemment, qui associait une épaisseur de 4 nm pour une monocouche de dérivé **8** alors qu'une épaisseur légèrement inférieure à 2 nm était attendue. La comparaison avec le dérivé **14** semble par ailleurs nous indiquer que la monocouche réalisée à 1 μM a une concentration surfacique deux fois inférieure au dérivé **8** dans les mêmes conditions soit environ $1 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. Les monocouches basées sur le dérivé **14** ne semblent donc pas aussi denses que celles obtenues avec le dérivé **8**.

La technique optique semble donc permettre de suivre *in situ* la formation d'une SAM. Cependant, en raison de nombreuses imprécisions et corrections nécessaires, elle ne suffit

pas à elle seule pour quantifier de manière non ambiguë la quantité d'espèces adsorbées dans le cas des monocouches basées sur les dérivés soufrés. De plus, la possibilité de détecter une modification significative de l'épaisseur apparente lors des sauts de potentiel, nous indique que les monocouches formées à partir des dérivés 1,2-dithiolanes ne sont pas aussi denses ou organisées que celles basées sur des alcanes thiols.

6.5 Conclusions

L'étude opto-électrochimique a permis de mettre en évidence la faisabilité du procédé dans le cadre du suivi de la formation de SAMs sur surface d'or (wafer ou électrode polycristalline); le suivi optique étant corrélé au suivi électrochimique. Ceci pourrait être une nouvelle méthode pour le suivi de la formation de SAMs contenant des adsorbats non électroactifs dont l'adsorption ne pourrait pas être étudiée par électrochimie. La relation entre l'épaisseur apparente observée et l'épaisseur réelle de la monocouche semble être un facteur $2\times$ comme en atteste l'épaisseur d'une monocouche saturée de décanethiol pour les expériences menées. De plus la haute résolution temporelle fait de cette technique une alternative pertinente à l'imagerie AFM et ses analogues.

L'étude du potentiel sur la réflectivité a pu aussi être étudiée. Il apporte ainsi de possibles indications sur les raisons des désorptions observées pour un potentiel légèrement anodique sans phénomène électrochimique apparent. Outre l'hypothèse d'une modification de la double couche à l'interface solution-électrode qui nécessite d'autres expériences notamment en changeant la nature de l'électrolyte support et sa concentration, l'application d'un potentiel pourrait induire une restructuration ou bien une modification significative du nuage électronique de la surface d'or favorisant ou défavorisant ainsi certaines interactions moléculaires en fonction du potentiel.

Cependant des limitations d'ordre technique ne permettent pas, pour le moment, une reproductibilité parfaite des expériences. Ainsi, l'impossibilité de placer l'ensemble du montage sous atmosphère inerte reste un frein notamment pour les études sur wafer d'or avec l'apparition d'une vague d'oxydation à $+ 0.3$ V. Par ailleurs, l'ensemble des manipulations à réaliser ne doit pas excéder plus de 2 h en raison de l'évaporation relativement rapide de l'acétonitrile. L'utilisation de systèmes microfluidiques pourrait être une alternative au montage actuellement utilisé.

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était d'élaborer des monocouches auto-assemblées en utilisant la méthode électro-assistée, développée préalablement au sein de l'équipe, et d'en tirer profit afin de comprendre leur mécanisme de formation.

A cette fin, nous avons élaboré toute une gamme de molécules avec, d'une part, le même groupe d'ancrage à savoir le groupement 1,2-dihtiolane et différents groupements terminaux, d'autre part, différents groupes d'ancrage (thiol, disulfure, thioester ...) mais en gardant le même groupement terminal. L'étude de la cinétique de formation de la SAM, à partir de ces dérivés, nous a permis de déterminer le rôle précis de chaque partie de la molécule, y compris de l'espaceur, dans le processus de formation des SAMs.

En raison de la grande reproductibilité des expériences réalisées à basses concentrations d'adsorbats en solution, nous avons ainsi pu mettre en évidence que le mécanisme de formation de la SAM ne se déroulait pas selon une cinétique de Langmuir comme généralement admis dans la littérature. Par ailleurs, l'utilisation de dérivés comportant un cycle hétéroatomique de type « triazole », nous a permis de ralentir suffisamment la cinétique d'adsorption pour mettre en évidence un mécanisme de croissance 2D par nucléation. Ce type de cinétique, bien que démontré en phase gazeuse, n'avait jamais été reporté pour une adsorption de dérivés soufrés en solution homogène.

L'analyse des surfaces par imagerie AFM et STM, nous a permis de confirmer, dans une certaine mesure, la formation d'îlots durant le processus d'adsorption. Cependant, la difficulté à trouver des conditions optimales en imagerie STM nous contraint à prendre de grandes précautions quant à l'interprétation des résultats obtenus. Des mesures supplémentaires dans certaines conditions, non étudiées à ce jour, s'avèrent indispensables.

Les études électrochimiques ont mis clairement en évidence le rôle crucial du potentiel appliqué à l'électrode, tant au niveau de la cinétique d'adsorption que de l'équilibre thermodynamique des monocouches ainsi formées. En effet, l'application d'un potentiel cathodique permet d'accroître de manière considérable l'affinité de la molécule pour la surface d'or. Par ailleurs, la vitesse d'échange des molécules à la surface de l'électrode dépend du potentiel appliqué et peut être accélérée. Ce phénomène est probablement à l'origine des plateaux observés dans des conditions très diluées (inférieures à 1 μM) caractéristiques de cet équilibre dynamique entre adsorption et désorption.

L'analyse des plateaux à l'équilibre à différentes concentrations en solution pour certains substrats d'intérêt a permis, en plus, d'estimer les constantes d'affinité de ces molécules pour la surface d'or. Il s'avère ainsi que les dérivés disulfures cycliques ou acycliques pré-

sentent une meilleure affinité pour la surface que leurs homologues thiols.

L'utilisation de la méthode électro-assistée a également démontré qu'il était possible de reproduire en surface, les proportions initialement introduites en solution. Partant de ces observations et à l'aide d'expériences de compétition, nous avons été en mesure de mettre en évidence, que lors de la formation de SAMs mixtes sous potentiel appliqué, les constantes thermodynamiques exprimées notamment au travers des constantes d'affinité, régulaient ces proportions.

L'analyse systématique de la concentration surfacique en fonction des conditions, pour différents adsorbats ne différant que par la nature du groupe d'ancrage, a révélé le rôle crucial du groupe d'ancrage. Ainsi, en série ester, les disulfures cycliques et acycliques forment des monocouches stables et denses, *a contrario* des homologues thiols qui ne s'adsorbent que faiblement. De plus, l'analyse du profil de désorption sous potentiel anodique entre des monocouches réalisées à partir de disulfures linéaires ou de thiols, nous a amené à conclure que les monocouches en découlant présentaient des différences significatives, contrairement aux résultats de la littérature. Cependant, les expériences permettant de caractériser de manière non ambiguë le caractère de la liaison Au-S, notamment par résonance plasmon de surface, n'ont pas permis, pour le moment, de conclure sur l'éventuelle rupture de la liaison S-S dans le cas des disulfures.

Enfin, l'utilisation de la méthode électro-assistée couplée à la microscopie ellipsométrique (opto-électrochimie) a validé l'allure de la cinétique de formation des SAMs avec la confirmation du temps de latence pour le dérivé triazole.

Ce travail soulève cependant de nombreuses questions auxquelles des études supplémentaires et ultérieures à cette thèse devront répondre. Ainsi, nous n'avons pas pu détailler le mécanisme élémentaire de l'adsorption, dont la définition de la nature de l'interaction or/soufre et notamment l'éventuelle rupture du pont disulfure. De plus, nous n'avons pas clairement défini le type d'interaction mis en jeu par le cycle triazole. Par ailleurs, bien qu'un nombre important de données laisse supposer une ségrégation des molécules à la surface de l'électrode, aucune preuve tangible n'a pu être obtenue. Enfin, bien que l'effet du potentiel ait été démontré, aucune explication formelle n'explique notamment cette valeur « optimale » de -0.4 V pour l'adsorption des disulfures.

Partie Expérimentale

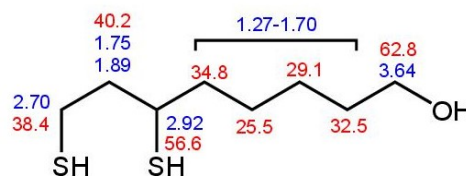
I Synthèses

All reactions were performed using air free Schlenk techniques unless otherwise stated. $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ were recorded on a 400 MHz Bruker Advance III spectrometer. $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra referenced to the residual solvent peak. IR spectra were recorded on a Perkin Elmer - Spectrum 100 FT-IR Spectrometer. Mass spectra were recorded with a Trace GC coupled with a DSQ II.

Materials : All reagents were purchased from Sigma Aldrich, Acros Organics, Alfa Aesar or VWR. Solvent were purified following published methods. ^{179}NMR solvents were purchased from Euriso-Top.

6,8-disulfonyloctan-1-ol (1)

A solution of lipoic acid (3.19 g; 15.5 mmol) in 100 mL of freshly distilled THF was added dropwise to a suspension of LiAlH_4 (4.92 g; 129.6 mmol) in 200 mL of freshly distilled THF. The reaction mixture is stirred during one hour at room temperature then to reflux overnight. After cooling the reaction mixture in an ice-bath, the excess of LiAlH_4 is neutralized by adding slowly 150 mL of distilled water then 150 mL of an H_2SO_4 4M solution. The aqueous phase is extracted with 3 x 150 mL of DCM and the organic phase is washed with 3 x 150 mL of a saturated solution of NaCl. The organic phase was dried over MgSO_4 , filtered and solvent was evaporated under reduced pressure. A yellowish oil is obtained as compound 2 in a 99% of yield (2.98 g).



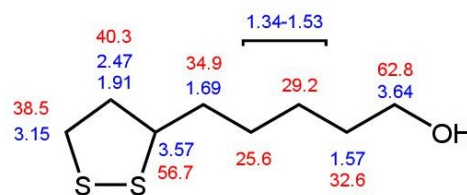
IR (cm^{-1}) : $\nu_{\text{OH}} = 3340$; $\nu_{\text{CH}} = 2929 - 2856$; $\nu_{\text{SH}} = 2552$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) : $\delta = 1.27-1.96$ (m, 10H, SCH_2CH_2 and $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$) ; 2.60-2.78 (m, 2H, SCH_2) ; 2.86 - 2.98 (m, 1H, CHS) ; 3.64 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, CH_2OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100.6 MHz) : $\delta = 25.5$ (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}$) ; 29.1 (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$) ; 32.5 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ; 34.8 (s, $\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{OH}$) ; 38.4 (s, SCH_2) ; 40.2 (s, SCH_2CH_2) ; 56.6 (s, CHS) ; 62.8 (s, CH_2OH).

5-(1,2-dithiolan-3-yl)pentan-1-ol (2)

To a solution of 6,8-disulfonyloctan-1-ol 1 (2.98 g; 15.3 mmol) in 185 mL of cyclohexane, MnO_2 (4.01 g; 46.1 mmol) was added and the reaction mixture was stirred overnight at reflux. The reaction mixture was then filtered over Celite[®] and the residue was rinsed with cyclohexane then DCM. The solvent was evaporated under reduced pressure and the lipoic alcohol was obtained as a yellow oil in a 90% of yield (2.62 g).



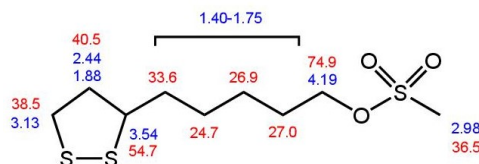
IR (cm^{-1}) : $\nu_{\text{OH}} = 3339$; $\nu_{\text{CH}} = 2926 - 2854$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) : $\delta = 1.34-1.53$ (m, 4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 1.57 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 1.69 (m, 2H, $\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{OH}$); 1.79 (s, 1H, OH); 1.91 (m, 1H, SCH_2CH_2); 2.47 (m, 1H, SCH_2CH_2); 3.15 (m, 2H, SCH_2); 3.57 (m, 1H, CHS); 3.64 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, CH_2OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100.6 MHz) : $\delta = 25.6$ (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}$); 29.2 (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$); 32.6 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 34.9 (s, $\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{OH}$); 38.5 (s, SCH_2); 40.3 (s, SCH_2CH_2); 56.7 (s, CHS); 62.8 (s, CH_2OH).

5-(1,2-dithiolan-3-yl)pentylmethanesulfonate (3)

To a solution of 5-(1,2-dithiolan-3-yl)pentan-1-ol 2 (206.5 mg; 1.07 mmol) in 10 mL of freshly distilled DCM, triethylamine (0.65 mL; 4.82 mmol) was added and the resulting solution was stirred for 10 min at room temperature then cooled at 0 °C. Mesyl chloride (165 μL ; 2.12 mmol) was added dropwise and the resulting solution was stirred overnight at room temperature. The mixture was extracted with 25 mL of EtOAc and the organic phase was successively washed with 20 mL of distilled water, then 15 mL of a saturated NaCl solution and finally 25 mL of a 0.5M HCl solution. The organic phase was dried over MgSO_4 and solvent was removed under reduced pressure. Desired compound 3 was obtained as a yellow oil in a 88% of yield (254 mg).

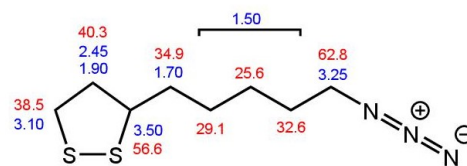


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) : $\delta = 1.40-1.75$ (m, 8H, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OSO}_2$); 1.88 (m, 1H, SCH_2CH_2); 2.44 (m, 1H, SCH_2CH_2); 2.98 (s, 3H, OSO_2CH_3); 3.13 (m, 2H, SCH_2); 3.54 (m, 1H, CHS); 4.19 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100.6 MHz) : $\delta = 24.7$ (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{O}$); 26.9 (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$); 27.0 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 33.6 (s, $\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{O}$); 36.5 (s, CH_3SO_2); 38.5 (s, SCH_2); 40.5 (s, SCH_2CH_2); 54.7 (s, CHS); 74.9 (s, CH_2O).

3-(5-azidopentyl)-1,2-dithiolane (4)

To a solution of 5-(1,2-dithiolan-3-yl) pentylmethanesulfonate 3 (470 mg; 1.74 mmol) dissolved in 30 mL of dry DMF, sodium azide (1.13 g; 17.4 mmol) was added and the reaction mixture was stirred overnight at 60 °C. After cooling, the mixture was extracted with 3 x 50 mL of EtOAc and the organic phase was successively washed with 3 x 50 mL of a NaCl saturated solution, then 50 mL of a 1M HCl solution and finally with 4 x 25 mL of a 1M LiCl solution. The organic phase was dried over MgSO₄ and solvent was removed under reduced pressure to give compound 4 as a brown oil in a 73% of yield (274.6 mg).



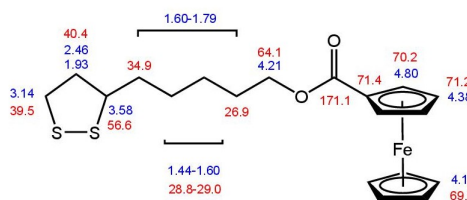
IR (cm⁻¹) : ν_{CH} = 2928 -2856 ; ν_{N_3} = 2096 – 1257.

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz) : δ = 1.50 (m, 6H, (CH₂)₃CH₂N₃); 1.70 (m, 2H, CHCH₂); 1.90 (m, 1H, SCH₂CH₂); 2.45 (m, 1H, SCH₂CH₂); 3.10 (m, 2H, SCH₂); 3.25 (t, ³J = 6.8 Hz, 2H, N₃CH₂); 3.50 (m, 1H, CHS).

¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz) : δ = 25.6 (s, CH₂(CH₂)₂N₃); 29.2 (s, CH₂(CH₂)₃N₃); 32.6 (s, CH₂CH₂N₃); 34.9 (s, CHCH₂(CH₂)₄N₃); 38.5 (s, SCH₂); 40.3 (s, SCH₂CH₂); 56.7 (s, CHS); 62.8 (s, CH₂N₃).

5-(1,2-dithiolan-3-yl)pentylferrocenecarboxylate (5)

To a solution of 5-(1,2-dithiolan-3-yl)pentan-1-ol 2 (98.8 mg; 0.513 mmol) in 40 mL of freshly distilled DCM, a solution of ferrocene carboxylic acid (116.8 mg; 0.508 mmol) and DMAP (16.1 mg; 0.138 mmol) in 40 mL of freshly distilled DCM was added. The solution was stirred 30 min at room temperature and then cooled at 0 °C. DCC (108.8 mg; 0.527 mmol) previously dissolved in 70 mL of DCM was added drop wise and the reaction mixture was stirred 1h at 0 °C then 2 days at room temperature. The organic phase was washed with 3 x 50 mL of water and the crude product was purified by column chromatography on silicagel (EtOAc/Cyclohexane, 20/80). The desired product 6 was obtained as an orange oil in a 80% of yield (163.2 mg).



¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz) : δ = 1.44-1.60 (m, 4H, O(CH₂)₂CH₂ and O(CH₂)₃CH₂); 1.60-1.79 (m, 4H, OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂); 1.93 (m, 1H, SCH₂CH₂); 2.46 (m, 1H, SCH₂CH₂); 3.14 (m, 2H, SSCH₂); 3.58 (m, 1H, SSCH); 4.19 (s, 5H, H_{Fc}, CH); 4.21 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, FcCO₂CH₂); 4.38 (m, 2H, H_{Fc}, CHCHC_q); 4.80 (m, 2H, H_{Fc}, CHC_q).

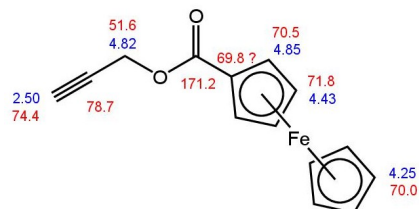
¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz) : δ = 26.9 (s, OCH₂CH₂); 28.8 and 29.0 (s, O(CH₂)₂CH₂ and O(CH₂)₃CH₂); 34.9 (s, SSCHCH₂); 39.5 (s, SSCH₂); 40.4 (s, SSCH₂CH₂); 56.6 (s,

SSCH); 64.1 (s, OCH₂CH₂); 69.7 (s, C_{Fc}, CH); 70.2 (s, C_{Fc}, CHCq); 71.2 (s, CH_{Fc}, CHCHC_q); 71.4 (s, C_{Fc}, C_q); 171.1 (s, CO₂).

MS [C₁₉H₂₄FeO₂S₂]⁺ : m/z_{experimental} = 404.03 (m/z_{theoretical} = 404.06).

Prop-2-yn-1-yl ferrocenecarboxylate (6)

To a solution of ferrocene carboxylic acid (228.0 mg; 0.99 mmol) in 25 mL of distilled DCM was added DMAP (120.0 mg; 0.98 mmol) and EDC (320.0 mg; 2.06 mmol). The solution was stirred 10 min at room temperature and a solution of propargyl alcohol (97.0 mg; 1.73 mmol) in 25 mL of freshly distilled DCM was added drop wise.



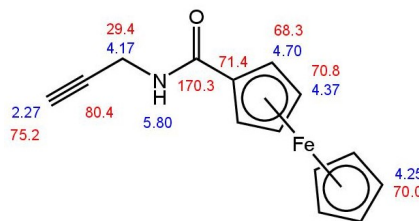
The mixture was stirred overnight at room temperature. The organic phase was washed with 3 x 50 mL of water and dried over MgSO₄. The solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography on silicagel (EtOAc/Hexane, 15/85). The desired ester 25 was obtained as an orange/red solid in an 82% of yield (216.0 mg).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz) : δ = 2.50 (t, 4J = 2.4 Hz, 1H, HC≡C); 4.25 (s, 5H, H_{Fc}, CH); 4.43 (m, 2H, H_{Fc}, CHCHC_q); 4.82 (d, ³J = 2.4 Hz, 2H, FcCO₂CH₂); 4.85 (m, 2H, H_{Fc}, CHC_q).

¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz) : δ = 51.6 (s, OCH₂); 70.0 (s, C_{Fc}, CH); 70.5 (s, C_{Fc}, CHC_q); 71.8 (s, C_{Fc}, CHCHC_q); 74.4 (s, HC≡C); 78.7 (s, HC≡C); 171.2 (s, CO₂).

N-(prop-2-yn-1-yl)ferrocenamide (7)

To a solution of ferrocene carboxylic acid (150.0 mg; 0.65 mmol) in 15 mL of distilled DCM was added DMAP (95.0 mg; 0.78 mmol) and EDC (121.0 mg; 0.78 mmol). The solution was stirred 10 min at room temperature and a solution of propargylamine (71.8 mg; 1.30 mmol) in 10 mL of freshly distilled DCM was added drop wise.



The mixture was stirred overnight at room temperature.

The solvent was removed under reduce pressure and residue was taken up with EtOAc. The organic phase was washed with 3 x 20 mL of 4% HCl solution then 3 x 20 mL of saturated NaHCO₃ solution and dried over MgSO₄. The solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography on silicagel (EtOAc/Petroleum ether, 35/65). The desired amide 26 was obtained as a yellow solid in an 50% of yield (86.0 mg).

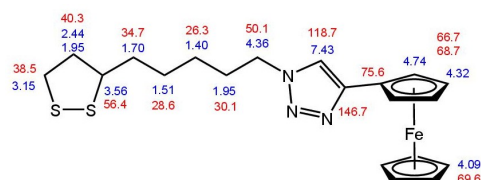
¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz) : δ = 2.27 (m, 1H, HC≡C); 4.17 (m, 2H, FcCONHCH₂); 4.25 (s, 5H, H_{Fc}, CH); 4.37 (m, 2H, H_{Fc}, CHCHC_q); 4.70 (m, 2H, H_{Fc}, CHC_q); 5.80

(br s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100.6 MHz) : $\delta = 29.4$ (s, NHCH_2); 68.3 (s, C_{Fc} , CHC_q); 70.0 (s, C_{Fc} , CH); 70.8 (s, C_{Fc} , CHCHC_q); 71.4 (s, C_{Fc} , C_q); 75.2 (s, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 80.4 (s, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 170.3 (s, CO).

5-(1,2-dithiolan-3-yl)pentylferrocenyl-1,2,3-triazole (8)

To an aqueous solution (6 mL) containing CuSO_4 (13.7 mg; 0.055 mmol) and sodium ascorbate (32.8 mg; 0.165 mmol) was added ethynylferrocene (77 mg; 0.368 mmol) previously dissolved in 4 mL of THF. This solution was then added dropwise to a solution of 3-(5-azidopentyl)-1,2-dithiolane 4 (100 mg; 0.368 mmol) in 5 mL in THF and the reaction mixture was allowed to stir during 3 days under argon at room temperature. The mixture was extracted with 3 x 10 mL of Et_2O and the organic phase was washed with water and dried over MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure and crude compound was purified by column chromatography on silicagel (Cyclohexane/ EtOAc ; 50/50) giving compound 5 as an orange solid in a 50% of yield (77.1 mg).



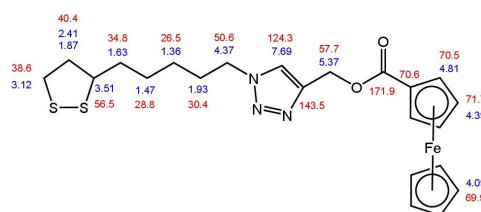
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) : $\delta = 1.40$ (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$); 1.51 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.70 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$); 1.94 (m, 1H, SCH_2CH_2); 1.94 (m, 2H, NCH_2CH_2); 2.46 (m, 1H, SCH_2CH_2); 3.16 (m, 2H, SCH_2); 3.57 (m, 1H, CHS); 4.09 (s, 5H, $\text{CH}, \text{H}_{\text{Fc}}$); 4.31 (m, 2H, $\text{CH}, \text{H}_{\text{Fc}}$); 4.37 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, NCH_2); 4.72 (m, 2H, $\text{CH}, \text{H}_{\text{Fc}}$); 7.46 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{triazole}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100.6 MHz) : $\delta = 26.3$ (s, $\text{SCH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$); 28.6 (s, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$); 30.1 (s, NCH_2CH_2); 34.7 (s, $\text{SCHCH}_2(\text{CH}_2)_2$); 38.5 (s, SCH_2); 40.3 (s, SCH_2CH_2); 50.1 (s, NCH_2); 56.4 (s, CHS); 66.7 (s, C_{Fc} , CH); 68.7 (s, C_{Fc} , CH); 69.6 (s, C_{Fc} , $(\text{CH})_5$); 118.7 (s, $\text{NCH}_{\text{triazole}}$); 146.7 ($\text{C}_{\text{qtriazole}}$).

MS [$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{FeN}_3\text{S}_2$] $^+$: $m/z_{\text{experimental}} = 427.08$ ($m/z_{\text{theoretical}} = 427.08$).

(1-(5-(1,2-dithiolan-3-yl)pentyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl ferrocenecarboxylate (9)

To an aqueous solution (6 mL) containing CuSO_4 (46.9 mg; 0.19 mmol) and sodium ascorbate (91.5 mg; 0.46 mmol) was added prop-2-yn-1-yl ferrocenecarboxylate 25 (150 mg; 0.56 mmol) previously dissolved in 5 mL of THF. This solution was then added dropwise to a solution of 3-



(5-azidopentyl)-1,2-dithiolane 4 (100 mg; 0.46 mmol) in 4 mL in THF and the reaction mixture was allowed to stir during 3 days under argon at room temperature. The mixture was extracted with 3 x 10 mL of DCM and the organic phase was washed with water and dried over MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure and crude product was purified by column chromatography on silicagel (EtOAc/Hexane, 60/40). The desired compound 27 was obtained as a yellow powder in a 59% of yield (132.0 mg).

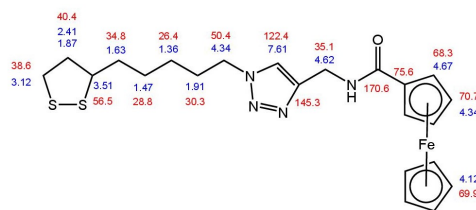
¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz) : δ = 1.36 (m, 2H, CH₂(CH₂)₂CH); 1.47 (m, 2H, CH₂CH₂-CH); 1.63 (m, 2H, CH₂CH₂CH); 1.87 (m, 1H, SSCH₂CH₂); 1.93 (m, 2H, NCH₂CH₂); 2.41 (m, 1H, SSCH₂CH₂); 3.12 (m, 2H, SCH₂); 3.51 (m, 1H, CHS) 4.09 (s, 5H, H_{Fc}, CH); 4.37 (s, 2H, NCH₂); 4.39 (m, 2H, H_{Fc}, CHCHC_q); 4.81 (m, 2H, H_{Fc}, CHC_q); 5.37 (s, 2H, OCH₂); 7.69 (s, 1H, CH_{triazole}).

¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz) : δ = 26.5 (s, N(CH₂)₂CH₂); 28.8 (s, CHCH₂CH₂); 30.4 (s, NCH₂CH₂); 34.8 (s, SSCHCH₂); 38.6 (s, SSCH₂); 40.4 (s, SSCH₂CH₂); 50.6 (s, NCH₂) 56.5 (s, SSCH); 57.7 (s, OCH₂); 69.9 (s, C_{Fc}, CH); 70.5 (s, C_{Fc}, CHC_q); 70.6 (s, C_{Fc}, C_q); 71.7 (s, C_{Fc}, CHCHC_q); 124.3 (s, NCH_{triazole}); 143.5 (C_{qtriazole}); 171.9 (s, CO₂).

MS [C₂₂H₂₇FeN₃O₂S₂]⁺ : m/z_{experimental} = 485.08 (m/z_{theoretical} = 485.09).

(1-(5-(1,2-dithiolan-3-yl)pentyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl ferrocenamide (10)

To an aqueous solution (6 mL) containing CuSO₄ (41.2 mg; 0.16 mmol) and sodium ascorbate (65.3 mg; 0.33 mmol) was added prop-2-yn-1-yl ferrocenamide (88 mg; 0.33 mmol) previously dissolved in 5 mL of THF. This solution was then added dropwise to a solution of 3-(5-azidopentyl)-



1,2-dithiolane (100 mg; 0.46 mmol) in 4 mL in THF and the reaction mixture was allowed to stir during 3 days under argon at room temperature. The mixture was extracted with 3 x 25 mL of DCM and the organic phase was washed with water and dried over MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure and crude product was purified by column chromatography on silicagel (EtOAc/MeOH, 95/5). The desired compound 28 was obtained as a yellow powder in a 40% of yield (65.0 mg).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz) : δ = 1.36 (m, 2H, CH₂(CH₂)₂CH); 1.47 (m, 2H, CH₂CH₂-CH); 1.63 (m, 2H, CH₂CH₂CH); 1.87 (m, 1H, SSCH₂CH₂); 1.91 (m, 2H, NCH₂CH₂); 2.41 (m, 1H, SSCH₂CH₂); 3.12 (m, 2H, SCH₂); 3.51 (m, 1H, CHS) 4.12 (s, 5H, H_{Fc}, CH); 4.34 (s, 2H, NCH₂); 4.34 (m, 2H, H_{Fc}, CHCHC_q); 4.62 (d, 3J = 5.9 Hz, 2H, NHCH₂); 4.67 (m, 2H, H_{Fc}, CHC_q); 6.45 (t, 3J = 5.3 Hz, 1H, NH); 7.61 (s, 1H,

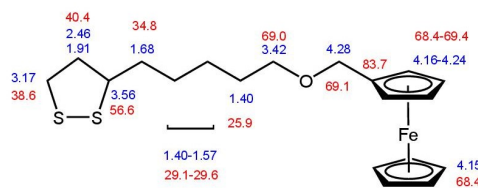
CH_{triazole}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100.6 MHz) : $\delta = 26.4$ (s, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$); 28.8 (s, CHCH_2CH_2); 30.3 (s, NCH_2CH_2); 34.8 (s, SSCHCH_2); 35.1 (s, NHCH_2); 38.6 (s, SSCH_2); 40.4 (s, SSCH_2CH_2); 50.4 (s, NCH_2); 56.5 (s, SSCH); 68.3 (s, C_{Fc} , CHC_q); 69.9 (s, C_{Fc} , CH); 70.7 (s, C_{Fc} , CHCHC_q); 75.6 (s, CFc , C_q); 122.4 (s, $\text{NCH}_{\text{triazole}}$); 145.3 ($\text{C}_{\text{triazole}}$); 170.6 (s, CO_2).

MS [$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{FeN}_4\text{OS}_2$] $^+$: $m/z_{\text{experimental}} = 484.11$ ($m/z_{\text{theoretical}} = 484.11$).

3-(5-ferrocenylmethoxy)pentyl-1,2-dithiolane (11)

To a solution of ferrocenemethanol (56 mg; 0.26 mmol) in 10 mL of DCM were added 5-(1,2-dithiolan-3-yl)pentan-1-ol (50 mg; 0.26 mmol) and $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (1 mg; 1.6 μmol). The mixture was stirred at room temperature during 3h. The solvent was removed under reduced pressure and crude product was purified by column chromatography on silicagel (Et_2O /Petroleum ether, 10/90). The desired compound 11 was obtained in a 60% of yield (101 mg).



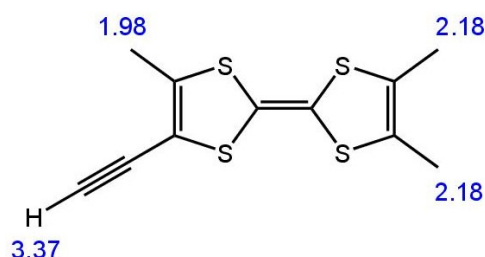
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) : $\delta = 1.40$ (m, 2H, OCH_2CH_2); 1.40-1.57 (m, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ and $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$); 1.68 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$); 1.91 (m, 1H, SSCH_2CH_2); 2.46 (m, 1H, SSCH_2CH_2); 3.17 (m, 2H, SCH_2); 3.42 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, OCH_2CH_2); 3.56 (m, 1H, CHS); 4.15 (s, 5H, H_{Fc} , CH); 4.16 (m, 2H, H_{Fc} , CH); 4.24 (m, 2H, H_{Fc} , CH); 4.28 (s, 2H, FcCH_2O).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100.6 MHz) : $\delta = 25.9$ (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 29.1 and 29.6 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ and $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{O}$); 34.8 (s, $\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{O}$); 38.6 (s, SCH_2); 40.4 (s, SCH_2CH_2); 56.6 (s, CHS); 68.4 (s, C_{Fc} , CH); 69.0 (s, $\text{FcCH}_2\text{OCH}_2$); 69.1 (s, FcCH_2O); 69.4 (s, C_{Fc} , CH); 83.7 (s, CFc , C_q).

MS [$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{FeOS}_2$] $^+$: $m/z_{\text{experimental}} = 390.1$ ($m/z_{\text{theoretical}} = 390.08$).

4-ethynyl-4',5,5'-trimethyl-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene) (12)

Trimethyl((4',5,5'-trimethyl-[2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)ethynyl)silane (68.1 mg; 0.20 mmol) was dissolved in hot distilled methanol (12 mL). Then KF (24.1 mg, 0.415 mmol) was added and the solution was stirred at room temperature for 15h. The solvent was removed under reduced pressure and crude product was purified by column chromatography on silicagel (DCM /Petroleum ether, 50/50) to give pure compound 28 as a red powder

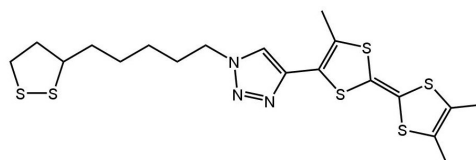


in a quantitative yield (53.8 mg).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) : $\delta = 1.98$ (s, 3H, CH_3); 2.18 (s, 6H, CH_3); 3.37 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$).

1-(5-(1,2-dithiolan-3-yl)pentyl)-4-(4',5,5'-trimethyl-[2,2'-bi(1,3-dithiolydene)]-4-yl)-1H-1,2,3-triazole (13)

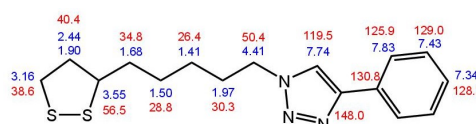
To a degassed aqueous solution (6 mL) containing CuSO_4 (49.7 mg; 0.20 mmol) and sodium ascorbate (39.0 mg; 0.20 mmol) was added 4-ethynyl-4',5,5'-trimethyl-2,2'-bi(1,3-dithiolydene) 28 (51.8 mg; 0.24 mmol) previously dissolved in 5 mL of degassed THF. This solution was then added dropwise to a solution of 3-(5-azidopentyl)-1,2-dithiolane 4 (53.8 mg; 0.20 mmol) in 4 mL in THF and the reaction mixture was allowed to stir during 3 days under argon at room temperature. The mixture was extracted with 3 x 50 mL of DCM and the organic phase was washed with water 3 x 50 mL and dried over MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure and crude product was purified by column chromatography on silicagel (EtOAc/Cyclohexane, 50/50). The desired compound 29 was obtained as a yellow powder in a 28% of yield (27.0 mg).



NB : Considering the product degradatation, no formal attribution was performed.

1-(5-(1,2-dithiolan-3-yl)pentyl)-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (14)

To an aqueous solution (12 mL) containing CuSO_4 (24.7 mg; 0.155 mmol) and sodium ascorbate (92.3 mg; 0.466 mmol) was added ethynylbenzene (105.7 mg; 1.04 mmol) previously dissolved in 9 mL of THF. This solution was then added dropwise to a solution of 3-(5-azidopentyl)-1,2-dithiolane 4 (225 mg; 1.04 mmol) in 9 mL in THF and the reaction mixture was allowed to stir during 3 days under argon at room temperature. The mixture was extracted with 3 x 10 mL of Et_2O and the organic phase was washed with water and dried over MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure and crude compound was purified by column chromatography on silicagel (CHCl_3) giving compound 20 as a yellow oil in a 47% of yield (155.1 mg).

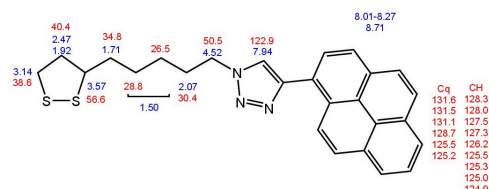


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) : $\delta = 1.41$ (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$); 1.50 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2$); 1.68 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$); 1.90 (m, 1H, SCH_2CH_2); 1.97 (m, 2H, NCH_2CH_2); 2.44 (m, 1H, SCH_2CH_2); 3.16 (m, 2H, SCH_2); 3.55 (m, 1H, CHS); 4.41 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, NCH_2); 7.34 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 1H, CH_{para}); 7.43 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, CH_{meta}); 7.74 (s, 1H, $\text{CH}_{triazole}$); 7.83 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 2H, CH_{ortho}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100.6 MHz) : $\delta = 26.4$ (s, $\text{SCH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$); 28.8 (s, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$); 30.3 (s, NCH_2CH_2); 34.8 (s, $\text{SCHCH}_2(\text{CH}_2)_2$); 38.6 (s, SCH_2); 40.4 (s, SCH_2CH_2); 50.4 (s, NCH_2); 56.5 (s, CHS); 119.5 (s, $\text{NCH}_{\text{triazole}}$); 125.9 (s, CH_{para}); 128.3 (s, CH_{ortho}); 129.0 (CH_{meta}); 130.8 (s, C_{qAr}); 148.0 ($C_{\text{qtriazole}}$).

1-(5-(1,2-dithiolan-3-yl)pentyl)-4-(pyren-1-yl)-1,2,3-triazole (15)

To an aqueous solution (6 mL) containing CuSO_4 (219 mg; 0.87 mmol) and sodium ascorbate (174 mg; 0.87 mmol) was added ethynylpyrene (100 mg; 0.44 mmol) previously dissolved in 5 mL of THF. This solution was then added dropwise to a solution of 3-(5-azidopentyl)-1,2-dithiolane 4 (154 mg; 0.70 mmol) in 4 mL in THF and the reaction mixture was allowed to stir during 3 days under argon at room temperature. The mixture was extracted with 3 x 10 mL of DCM and the organic phase was washed with water and dried over MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure giving compound 24 as a clear powder (50 mg).



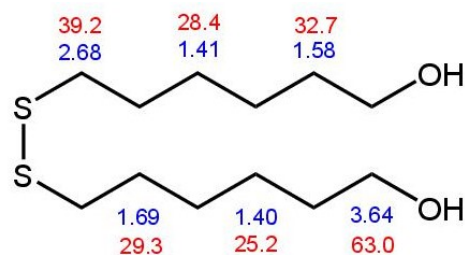
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) : $\delta = 1.50$ (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ and $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$); 1.71 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$); 1.92 (m, 1H, SCH_2CH_2); 2.07 (m, 2H, NCH_2CH_2); 2.47 (m, 1H, SCH_2CH_2); 3.14 (m, 2H, SCH_2); 3.57 (m, 1H, CHS); 4.52 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, NCH_2); 7.94 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{triazole}}$); 8.01-8.27 and 8.71 (10H, $\text{CH}_{\text{pyrene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100.6 MHz) : $\delta = 26.5$ (s, $\text{SCH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$); 28.8 (s, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$); 30.4 (s, NCH_2CH_2); 34.8 (s, $\text{SCHCH}_2(\text{CH}_2)_2$); 38.6 (s, SCH_2); 40.4 (s, SCH_2CH_2); 50.5 (s, NCH_2); 56.6 (s, CHS); 122.9 (s, $\text{NCH}_{\text{triazole}}$); 124.9 (s, $\text{CH}_{\text{pyrene}}$); 125.0 (s, $\text{CH}_{\text{pyrene}}$); 125.2 (s, C_{qpyrene}); 125.3 (s, $\text{CH}_{\text{pyrene}}$); 125.5 (s, $\text{CH}_{\text{pyrene}}$); 125.5 (s, C_{qpyrene}); 126.2 (s, $\text{CH}_{\text{pyrene}}$); 127.3 (s, $\text{CH}_{\text{pyrene}}$); 127.5 (s, $\text{CH}_{\text{pyrene}}$); 128.0 (s, $\text{CH}_{\text{pyrene}}$); 128.3 (s, $\text{CH}_{\text{pyrene}}$); 128.7 (s, C_{qpyrene}); 131.1 (s, C_{qpyrene}); 131.5 (s, C_{qpyrene}); 131.6 (s, C_{qpyrene}); 147.6 ($C_{\text{qtriazole}}$).

MS [$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{S}_2$] $^+$: $m/z_{\text{experimental}} = 443,19$ ($m/z_{\text{theoretical}} = 443,15$).

6,6'-disulfanediylbis(hexan-1-ol) (16)

To a solution of mercaptohexanol (1.0 mL; 7.31 mmol) in 8 mL of MeOH was added triethylamine (2.9 mL; 21.7 mmol) and the solution was cooled at 0 °C. I_2 (928 mg; 3.66 mmol) previously dissolved in MeOH was then added dropwise to this solution and the reaction mixture was stirred 4h at room temperature. Solvent was removed under reduce pressure



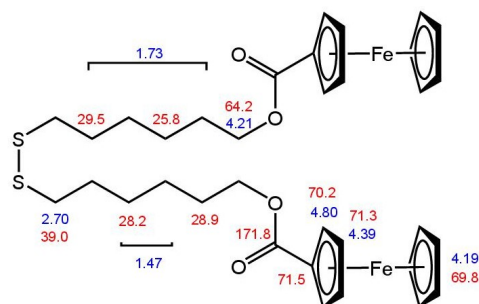
and the residue was purified by column chromatography on silicagel (Hexane/EtOAc; 50/50) giving the desired product as a white solid in a 87% of yield (850.5 mg).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) : $\delta = 1.40$ (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$); 1.41 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 1.58 (qt, $^3J = 6.7$ Hz, 4H, HOCH_2CH_2); 1.69 (qt, $^3J = 7.0$ Hz, 4H, SCH_2CH_2); 2.68 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 4H, SCH_2); 3.64 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, CH_2OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100.6 MHz) : $\delta = 25.2$ (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$); 28.4 (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{S}$); 29.3 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 32.7 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 39.2 (s, CH_2S); 63.0 (s, CH_2OH).

6,6'-disulfanediylbis(hexane-6,1-diyl)diferrocenecarboxylate (17)

To a solution of 6,6'-disulfanediylbis(hexan-1-ol) 18 (202.1 mg; 0.76 mmol) in 10 mL of freshly distilled DCM, a solution of ferrocene carboxylic acid (381.9 mg; 1.66 mmol) and DMAP (16.1 mg; 0.138 mmol) in 5 mL of freshly distilled DCM was added. The solution was stirred 30 min at room temperature and then cooled at 0 °C. DCC (376.8 mg; 1.83 mmol) previously dissolved in 10 mL of DCM was



added drop wise and the reaction mixture was stirred 1h at 0 °C then 2 days at room temperature. The solution was filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography on silica gel (CHCl_3) and the desired product 19 was obtained as an orange oil in a 73% of yield (382 mg).

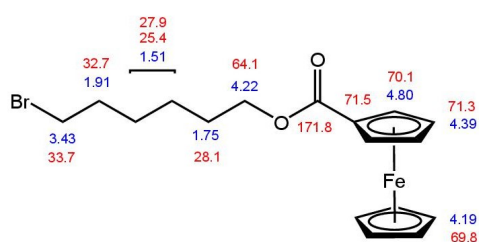
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) : $\delta = 1.47$ (m, 8H, $(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{S}$); 1.73 (m, 8H, OCH_2CH_2 and $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 2.70 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 4H, CH_2S); 4.19 (s, 10H, H_{Fc} , CH); 4.21 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 4H, CH_2O); 4.39 (t, $^3J = 1.9$ Hz, 4H, H_{Fc} , CHCHCq); 4.80 (t, $^3J = 1.9$ Hz, 4H, H_{Fc} , CHCq).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100.6 MHz) : $\delta = 25.8 - 28.2$ (s, $(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{S}$); 28.9 - 29.1 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$); 39.0 (s, CH_2S); 64.2 (s, CH_2O), 69.8 (s, C_{Fc} , CH); 70.2 (s, C_{Fc} , CHCq); 71.3 (s, C_{Fc} , CHCHCq); 71.5 (s, C_{Fc} , Cq); 171.8 (s, CO_2).

MS [$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{S}_2$] $^+$: $m/z_{\text{experimental}} = 690,05$ ($m/z_{\text{theoretical}} = 690,12$).

6-(bromo)hexylferrocenecarboxylate (18)

6-bromohexan-1-ol (300 mg; 216 μL ; 1.65 mmol), ferrocene carboxylic acid (427 mg; 1.85 mmol) and DMAP (16.8 mg; 0.14 mmol) were dissolved in 15 mL of freshly distilled DCM. The solution was stirred 30 min at room temperature then at 0 °C. DCC (395 mg; 1.91 mmol) previously dis-



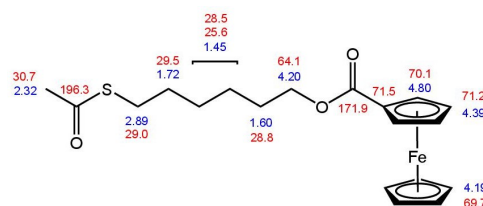
solved in 10 mL of freshly distilled DCM was added dropwise and the reaction mixture was stirred 1h at 0 °C then overnight at room temperature. Solution was filtered and successively washed with 1 x 25 mL of a 1M HCl solution and 2 x 30 mL of distilled water. The organic phase was dried over MgSO₄ and solvent was removed under reduced pressure. Purification by column chromatography on silicagel (100 % DCM) gave the desired product as a yellow oil in a 40 % of yield (240 mg).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz) : δ = 1.51 (m, 4H, Br(CH₂)₂CH₂CH₂); 1.75 (quint, ³J = 7.4 Hz, 2H, CH₂CH₂O); 1.91 (quint, ³J = 6.7 Hz, 2H, BrCH₂CH₂); 3.43 (t, ³J = 6.8 Hz, 2H, BrCH₂); 4.19 (s, 5H, H_{Fc}, CH); 4.22 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, CH₂O); 4.39 (t, 2H, H_{Fc}, CHCHC_q); 4.80 (t, 2H, H_{Fc}, CHC_q).

¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz) : δ = 25.4 and 27.9 (s, BrCH₂CH₂(CH₂)₂); 28.1 (s, OCH₂CH₂); 32.7 (s, BrCH₂CH₂); 33.7 (s, BrCH₂); 64.1 (s, OCH₂); 69.8 (s, C_{Fc}, CH); 70.1 (s, C_{Fc}, CHC_q); 71.3 (s, C_{Fc}, CHCHC_q); 71.5 (s, C_{Fc}, C_q); 171.8 (s, CO₂).

6-(acethylthio)hexylferrocenecarboxylate (19)

To a solution of 6-(bromo)hexylferrocenecarboxylate 8 (240 mg; 0.61 mmol) in 20 mL of freshly distilled THF, potassium thioacetate (140 mg; 1.22 mmol) was added and the reaction mixture was warmed at reflux for 24h. The solution was then filtered and solvent was removed under reduced pressure.



The residue was purified by column chromatography on silicagel (Et₂O) and the thioester 9 was obtained as a brown oil in a quantitative yield.

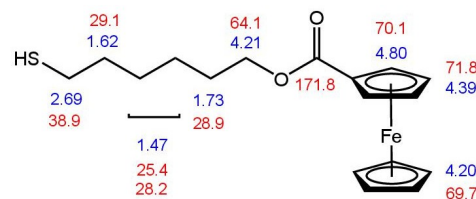
¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz) : δ = 1.46 (m, 4H, S(CH₂)₂CH₂CH₂); 1.62 (m, 2H, SCH₂CH₂); 1.72 (m, 2H, CH₂CH₂O); 2.32 (s, 3H, CH₃COS); 2.89 (t, ³J = 7.2 Hz, 2H, SCH₂); 4.19 (s, 5H, H_{Fc}, CH); 4.20 (t, ³J = 6.8 Hz, 2H, CH₂O); 4.39 (t, 2H, H_{Fc}, CHCHC_q); 4.80 (t, 2H, H_{Fc}, CHC_q).

¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz) : δ = 25.6 - 28.5 (s, S(CH₂)₂(CH₂)₂); 28.8 (s, OCH₂CH₂); 29.0 (s, SCH₂); 29.5 (s, SCH₂CH₂); 30.7 (s, CH₃COS); 64.1 (s, OCH₂); 69.7 (s, C_{Fc}, CH); 70.1 (s, C_{Fc}, CHC_q); 71.2 (s, C_{Fc}, CHCHC_q); 71.5 (s, C_{Fc}, C_q); 171.9 (s, CO₂).

MS [C₁₉H₂₄FeO₃S]⁺ : m/z_{experimental} = 387,92 (m/z_{theoretical} = 388,08).

1-(hexan-6-thiol)ferrocenecarboxylate (20)

To a solution of 6-(acetylthio)hexylferrocenecarboxylate 9 (200 mg, 0.52 mmol) in 25 mL of methanol cooled at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ was added acetyl chloride (1.21 g, 15.4 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 24h and the solvent was removed. The residual crude product was extracted with dichloromethane and washed with distilled water. The combined organic phases were dried over MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. The desired product was obtained in a quantitative yield as a brown oil

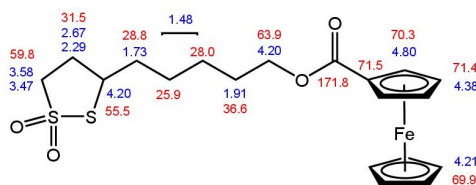


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) : $\delta = 1,47$ (m, 4H, $\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$); 1,62 (m, 2H, SCH_2CH_2); 1,73 (m, 2H, OCH_2CH_2); 2,69 (dd, $^3J = 14,3$ Hz and 6,9 Hz, 2H, HSCCH_2); 4,20 (m, 5H, H_{Fc} , CH); 4,21 (m, 2H, OCH_2); 4,39 (s, 2H, H_{Fc} , CH); 4,80 (m, 2H, H_{Fc} , CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100,6 MHz) : $\delta = 25,4$ et 28,2 (s, $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ and $\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$); 28,9 (s, OCH_2CH_2); 29,1 (s, SCH_2CH_2); 38,9 (s, SCH_2); 64,1 (s, OCH_2); 69,7 (s, C_{Fc} , CH); 70,1 (s, C_{Fc} , CHC_q); 71,3 (s, C_{Fc} , CHCHC_q); 71,5 (s, C_{Fc} , C_q); 171,8 (s, CO_2).

5-(1,1-dioxido-1,2-dithiolane-3-yl)pentylferrocenecarboxylate (21)

To a solution of 5-(1,2-dithiolan-3-yl)pentylferrocenecarboxylate 6 (40mg; 0.099 mmol) in 20 mL of freshly distilled DCM, tetraphenylporphyrine (15 mg; 0.024 mmol) was added and the solution was stirred under air atmosphere and sunlight for four day. The solvent was removed under reduced pressure and crude product was purified by column chromatography on silicagel (EtOAc/Cyclohexane; from 20/80 to 80/20). Compound 7 was obtained as a green oil in a 69 % of yield (30 mg).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) : $\delta = 1,48$ (m, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ and $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$); 1,73 (m, 2H, $\text{SSCHCH}_2\text{alk}$); 1,91 (m, 2H, OCH_2CH_2); 2,29 (m, 1H, SSCH_2CH_2); 2,67 (m, 1H, SSCH_2CH_2); 3,47 (m, 1H, SSCH_2); 3,58 (m, 1H, SSCH_2); 4,20 (m, 1H, SSCH); 4,20 (m, 2H, OCH_2); 4,21 (s, 5H, H_{Fc} , CH); 4,38 (m, 2H, H_{Fc} , CHCHC_q); 4,80 (m, 2H, H_{Fc} , CHC_q).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100,6 MHz) : $\delta = 25,9$ (s, CHCH_2CH_2); 28,0 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$); 28,8 (s, CHCH_2); 31,5 (s, SSCH_2CH_2); 36,6 (s, OCH_2CH_2); 55,5 (s, CH_2CH); 59,8 (s, CH_2S); 63,9 (s, OCH_2CH_2); 69,9 (s, C_{Fc} , CH); 70,3 (s, C_{Fc} , CHC_q); 71,4 (s, C_{Fc} , C_q); 71,5 (s, C_{Fc} , CHCHC_q); 171,8 (s, CO_2).

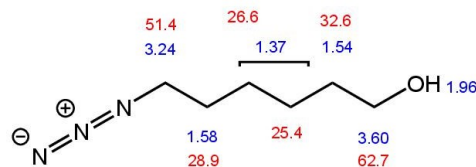
MS [(C₁₉H₂₄O₄S₂Fe)+H]⁺ : m/z_{experimental} = 437.09 (m/z_{theoretical} = 436.05).

6-azidohexan-1-ol (22)

To a solution of 6-bromohexan-1-ol (276 mg, 1.52 mmol) in dry DMF (6 mL), was added sodium azide (231 mg, 3.55 mmol). The mixture was warmed at 50 °C for 12h. The solution was extracted with 3 x 25 mL of Et₂O and washed with 3 x 25 mL of distilled water. The organic phase was dried over MgSO₄ and solvent was removed under reduced pressure to give a colorless oil in an 88% of yield (192.1 mg).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz) : δ = 1.37 (m, 4H, CH₂CH₂(CH₂)₂OH); 1.54 (m, 2H, CH₂CH₂OH); 1.58 (m, 2H, CH₂CH₂N₃); 1.96 (s, 1H, CH₂OH); 3.24 (t, ³J = 6.9 Hz, 2H, CH₂N₃); 3.60 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, CH₂OH).

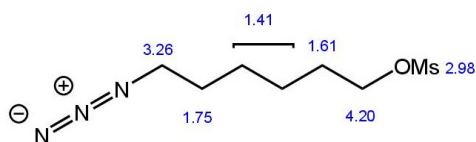
¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz) : δ = 25.4 (s, CH₂(CH₂)₂OH); 26.6 (s, CH₂(CH₂)₂N₃); 28.9 (s, CH₂CH₂N₃); 32.6 (s, CH₂CH₂OH); 51.4 (s, CH₂N₃); 62.7 (s, CH₂OH).



6-azidohexylmethanesulfonate (23)

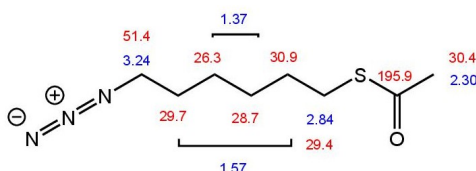
To a solution of 6-azidohexan-1-ol (192.1 mg, 1.34 mmol) in distilled THF (4 mL) was added triethylamine (460.5 mg, 4.02 mmol). The solution was stirred for 10 min and mesylchloride (406.8 mg, 4.02 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 2h at room temperature. Then 6 mL of distilled water were added and the solution was extracted with 3 x 10 mL of Et₂O. The organic phase was washed with 10 mL of water and dried over MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure to give compound 31 as a yellow oil in a quantitative yield (296.8 mg).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz) : δ = 1.41 (m, 4H, CH₂CH₂(CH₂)₂OH); 1.59 (m, 2H, CH₂CH₂O); 1.75 (m, 2H, CH₂CH₂N₃); 2.98 (s, 3H, CH₃SO₂); 3.26 (t, ³J = 6.8 Hz, 2H, CH₂N₃); 4.20 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, CH₂O).



S-(6-azidohexyl)ethanethioate (24)

To a solution of 6-azidomethanesulfonate (296.8 mg, 1.34 mmol) in distilled methanol (10 mL) was added potassium thioacetate (306.4 mg, 2.68 mmol). The reaction mixture was stirred for 3h at reflux



temperature. The solvent was removed and the crude solid was taken up with 10 mL of distilled water. The aqueous phase was extracted with 3 x 25 mL of Et₂O and the organic phase was washed with 3 x 25 mL of water. The organic phase was then dried over MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure to give compound 32 as a yellow oil in a 68% of yield (184 mg).

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz) : δ = 1.37 (m, 4H, CH₂CH₂(CH₂)₂S); 1.57 (m, 4H, CH₂CH₂S and CH₂CH₂N₃); 2.30 (m, 3H, CH₃COS); 2.84 (s, 2H, CH₂SCOCH₃); 3.24 (m, 2H, CH₂N₃).

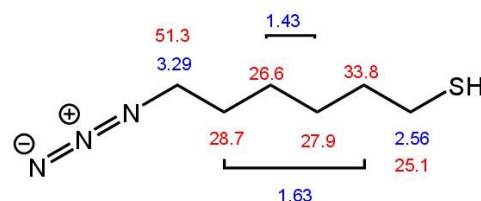
¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz) : δ = 26.3 (s, CH₂(CH₂)₂N₃); 28.7 (s, CH₂(CH₂)₂S); 29.4 (s, CH₂S); 29.7 (s, CH₂CH₂N₃); 30.4 (s, CH₃CO); 30.9 (s, CH₂CH₂S); 51.4 (s, CH₂N₃); 195.9 (s, CO).

6-azidothiols (25)

To a solution of S-(6-azidothiols)ethanethioate (184 mg, 0.914 mmol) in 24 mL of distilled methanol previously cooled at -78 °C, was added dropwise acetylchloride (1.435g, 18.3 mmol). The mixture was stirred for 10 min at -78 °C then overnight at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure and the residual oil was taken up in 10 mL of water and extracted with 3 x 25 mL of DCM. The organic phase was washed with 3 x 25 mL of water and dried over MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure giving compound 33 as a yellow oil in a 90% of yield (130.8 mg).

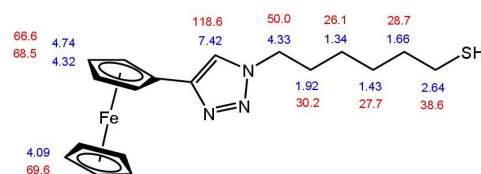
¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz) : δ = 1.43 (m, 4H, CH₂CH₂(CH₂)₂S); 1.63 (m, 4H, CH₂CH₂S and CH₂CH₂N₃); 2.56 (dd, ³J = 7.4 Hz and ³J = 14.6 Hz, 2H, CH₂SH); 3.29 (t, ³J = 6.9 Hz, 2H, CH₂N₃).

¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz) : δ = 25.1 (s, CH₂S); 26.6 (s, CH₂(CH₂)₃SH); 27.9 (s, CH₂(CH₂)₂SH); 28.7 (s, CH₂CH₂N₃); 33.8 (s, CH₂CH₂SH); 51.3 (s, CH₂N₃).



6-(4-ferrocenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)hexane-1-thiol (26)

To an aqueous solution (6 mL) containing CuSO₄ (61.5 mg; 0.24 mmol) and sodium ascorbate (162.6 mg; 0.82 mmol) was added ethynylferrocene (206.9 mg; 0.98 mmol) previously dissolved in 5 mL of THF. This solution was then added dropwise to a solution of 6-azidothiols (130.8 mg; 0.82



mmol) in 4 mL in THF and the reaction mixture was allowed to stir during 2 days under argon at room temperature. The solvent was then removed and the residue was taken up with DCM. The mixture was extracted with 3 x 10 mL of DCM and the organic phase was washed with water and dried over MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure and crude product was purified by column chromatography on silicagel (EtOAc/Cyclohexane, 50/50). The desired compound 34 was obtained as a orange solid in a 20% of yield (60.1 mg).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) : $\delta = 1.34$ (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ; 1.43 (m, 2H, $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ; 1.66 (m, 2H, HSCH_2CH_2) ; 1.92 (m, 2H, NCH_2CH_2) ; 2.64 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 2H, HSCH_2) ; 4.09 (s, 5H, H_{Fc} , CH) ; 4.32 (s, 2H, H_{Fc} , CH) ; 4.33 (s, 2H, NCH_2) ; 4.74 (s, 2H, H_{Fc} , CH) ; 7.42 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{triazole}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100.6 MHz) : $\delta = 26.1$ (s, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ; 27.7 (s, $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ; 28.7 (s, HSCH_2CH_2) ; 30.2 (s, NCH_2CH_2) ; 38.6 (s, HSCH_2) ; 50.0 ((s, NCH_2) ; 66.6 (s, C_{Fc} , CH) ; 68.5 (s, C_{Fc} , CH) ; 69.6 (s, C_{Fc} , $(\text{CH})_5$) ; 118.6 (s, $\text{CH}_{\text{triazole}}$)

MS [$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{FeN}_3\text{S}$] $^+$: $m/z_{\text{experimental}} = 369.08$ ($m/z_{\text{theoretical}} = 369.09$).

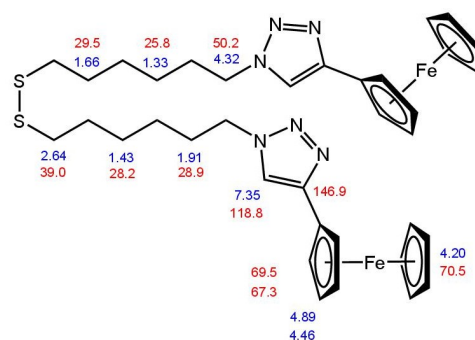
1,2-bis(6-(4-ferrocenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)hexyl)disulfane (27)

To a solution of 6-(4-ferrocenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)hexane-1-thiol (29.1 mg; 0.79 mmol) in 1 mL of DCM is added 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (9.7 mg, 0.041 mmol) previously dissolved in 1 mL of DCM. The mixture was stirred at room temperature for 10 min. The solvent was then removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography on silicagel (EtOAc/DCM, 80/20) to give desired compound as a orange oil in a 33 % of yield (10.1 mg).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) : $\delta = 1.33$ (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ; 1.43 (m, 2H, $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ; 1.66 (m, 2H, SCH_2CH_2) ; 1.91 (m, 2H, NCH_2CH_2) ; 2.64 (m, 2H, SCH_2) ; 4.20 (s, 5H, H_{Fc} , CH) ; 4.32 (s, 2H, NCH_2) ; 4.46 (s, 2H, H_{Fc} , CH) ; 4.89 (s, 2H, H_{Fc} , CH) ; 7.35 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{triazole}}$)

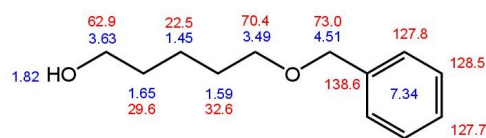
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100.6 MHz) : $\delta = 26.2$ (s, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ; 29.0 (s, $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ; 30.0 (s, SCH_2CH_2) ; 30.3 (s, NCH_2CH_2) ; 38.9 (s, SCH_2) ; 50.2 ((s, NCH_2) ; 67.3 (s, C_{Fc} , CH) ; 69.5 (s, C_{Fc} , CH) ; 70.5 (s, C_{Fc} , $(\text{CH})_5$) ; 118.8 (s, $\text{CH}_{\text{triazole}}$)

MS [$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Fe}_2\text{N}_6\text{S}_2$] $^+$: $m/z_{\text{experimental}} = 736.41$ ($m/z_{\text{theoretical}} = 736.18$).



5-(benzyloxy)pentan-1-ol (28)

1,5-pentanediol (6.50 g; 62 mmol) was diluted in 8 mL of a 12M NaOH solution and stirred vigorously during 5 min. Benzyl chloride (7.2 mL; 62 mmol) was added and the reaction mixture was warmed to 90 °C for 16h. After cooling, the solution was filtered and the organic layer was dried over Na₂SO₄ and taken up with EtOAc and filtered. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography on silicagel (Hexane/EtOAc; 60/40). Compound 10 was obtained as a colorless oil in a 28% of yield (3.40 g).



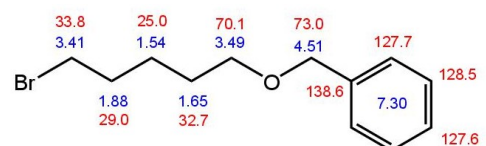
¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz) : δ = 1.45 (m, 2H, O(CH₂)₂CH₂(CH₂)₂OH); 1.59 (m, 2H, OCH₂CH₂(CH₂)₃OH); 1.65 (m, 2H, O(CH₂)₃CH₂CH₂OH); 1.82 (s, 1H, OH); 3.49 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂(CH₂)₄OH); 3.63 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, CH₂OH); 4.51 (s, 2H, ArCH₂O); 7.34(m, 5H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz) : δ = 22.5 (s, CH₂(CH₂)₂OH); 29.6 (s, CH₂CH₂OH); 32.6 (s, CH₂(CH₂)₃OH); 62.9 (s, CH₂OH); 70.4 (s, OCH₂(CH₂)₄OH); 73.0 (s, ArCH₂O); 127.7 (s, CH_{para}, Ar); 127.8 (s, CH, Ar); 128.5 (s, CH, Ar); 138.6 (s, C_{qAr}).

MS [C₁₂H₁₈O₂]⁺ : m/z_{experimental} = 194.13 (m/z_{theoretical} = 194.12).

(5-bromopentyloxymethyl)benzene (29)

A solution of Br₂ (660 μ L; 12.8 mmol) in 10 mL of freshly distilled DCM was added, at 0 °C, to a solution of triphenylphosphine (3.38 g; 12.9 mmol) in 16 mL of DCM. After disappearance of the yellow coloration, a solution previously prepared of 5-(benzyloxy)pentan-1-ol 10 (250 mg; 1.28 mmol) and pyridine (100 μ L) in 1.3 mL of DCM was added dropwise at 0 °C to the reaction mixture and stirred 3h at room temperature. The solvent was evaporated and the residue was triturated with 5 x 2 mL of hexane to removed triphenylphosphine by-products and purified by column chromatography on silicagel (Cyclohexane/DCM; 85/15) to give a pure product in a 93% of yield.



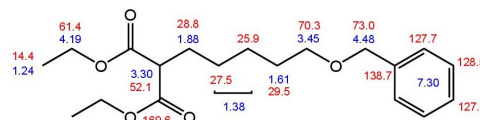
¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz) : δ = 1.54 (m, 2H, CH₂(CH₂)₂Br); 1.65 (m, 2H, OCH₂CH₂); 1.88 (qt, ³J = 6.9 Hz, 2H, CH₂CH₂Br); 3.41 (t, ³J = 6.3 Hz, 2H, CH₂Br); 3.49 (t, ³J = 6.9 Hz, 2H, OCH₂CH₂); 4.51 (s, 2H, ArCH₂O); 7.26-7.36 (m, 5H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz) : δ = 25.0 (s, CH₂(CH₂)₂Br); 29.0 (s, OCH₂CH₂); 32.7 (s, O(CH₂)₃CH₂CH₂Br); 33.8 (s, CH₂Br); 70.1 (s, OCH₂CH₂); 73.0 (s, ArCH₂O); 127.6 (s, CH_{para}, Ar); 127.7 (s, CH, Ar); 128.5 (s, CH, Ar); 138.6 (s, C_{qAr}).

MS [C₁₂H₁₇BrO]⁺ : m/z_{experimental} = 255,91 (m/z_{theoretical} = 256,17).

Diethyl-2-(5-benzyloxy)pentyl)malonate (30)

To a solution of sodium ethoxide (0.782 g; 11.5 mmol) in 15 mL of dry DMF, diethylmalonate (1.927g;12 mmol) was added and stirred for 15 min at room temperature. (5-bromopentyl)benzene 11 (2.96 g; 11.5 mmol) previously dissolved in 10 mL of dry DMF was added dropwise to this solution and the reaction mixture was allowed to stir four day at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was taken up in 125 mL of Et₂O. The organic phase was washed twice with 2 x 100 mL of a saturated solution of NaHCO₃ then with 1 x 100 mL of a 1M LiCl solution and dried over Na₂SO₄. After evaporation, compound 12 was obtained as a colorless oil in a 91% of yield (3.55 g).

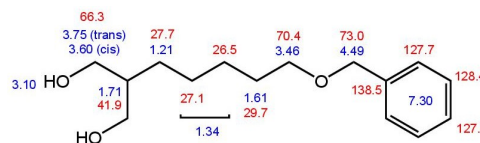


¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz) : δ = 1.24 (m, 6H, CH₃); 1.38 (m, 4H, O(CH₂)₂(CH₂)₂); 1.61 (m, 2H, OCH₂CH₂); 1.88 (q, 2H, CH₂CH); 3.30 (t, ³J = 7.5 Hz, 1H, CH₂CH); 3.45 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂CH₂); 4.19 (m, 4H, OCH₂CH₃); 4.48 (ArCH₂O); 7.23-7.36 (m, 5H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz) : δ = 14.4 (s, CH₂CH₃); 25.9 (s, OCH₂CH₂CH₂); 27.5 (s, CH₂CH₂CH); 28.8 (s, CH₂CH); 29.6 (s, OCH₂CH₂); 52.1 (s, CH); 61.4 (s, CH₂CH₃); 70.3 (s, OCH₂CH₂); 73.0 (s, ArCH₂O); 127.6 (s, CH_{para}, Ar), 127.7 (s, CH, Ar); 128.5 (s, CH, Ar); 138.7 (s, C_{qAr}), 169.6 (s, CHCO₂CH₂).

2-(5-(benzyloxy)pentyl)propane-1,3-diol (31)

To a suspension of LiAlH₄ (3.25 g; 85 mmol) in 30 mL of freshly distilled THF was added dropwise at 0 °C a solution of the diethyl-2-(5-benzyloxy)pentyl)malonate 12 (3.55 g; 10.5 mmol) in 30 mL of distilled THF. The reaction mixture was



warmed to reflux for 2h and left 20h at room temperature. Excess of LiAlH₄ was neutralized in a ice bath adding 50 mL of distilled water then 50 mL of a 4M H₂SO₄ solution. The mixture was extracted with Et₂O and the organic phase was washed with distilled water and dried over Na₂SO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography on silicagel (DCM/THF; 80/20). Pure 2-(5-(benzyloxy)pentyl)propane-1,3-diol 13 was obtained as colorless oil in a 54% of yield (1.44 g).

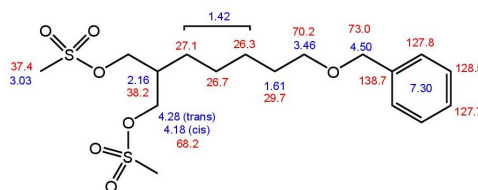
¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz) : δ = 1.21 (m, 2H, CH₂CH); 1.34 (m, 4H, OCH₂CH₂(CH₂)₂); 1.61 (m, 2H, OCH₂CH₂); 1.71 (m, 1H, CH₂CH); 3.10 (s, 2H, OH); 3.46 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂CH₂); 3.60 (dd, ²J_{gem} = 10.0 Hz, ³J_{cis}(CH,CH₂) = 7.5 Hz, 2H,

CH_2OH); 3.75 (dd, $^2J_{gem} = 10.0$ Hz, $^3J_{trans}(CH,CH_2) = 4.0$ Hz, 2H, CH_2OH); 4.49 (Ar CH_2O); 7.23-7.36 (m, 5H, CH_{Ar}).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$; 100.6 MHz) : $\delta = 26.5$ (s, $OCH_2CH_2CH_2$); 27.1 (s, CH_2CH_2CH); 27.7 (s, CH_2CH); 29.7 (s, OCH_2CH_2); 41.9 (s, CH_2CH); 66.3 (s, CH_2OH); 70.4 (s, OCH_2CH_2); 73.0 (s, Ar CH_2O); 127.6 (s, CH_{para} , Ar), 127.7 (s, CH , Ar); 128.4 (s, CH , Ar); 138.5 (s, C_{qAr}).

2-(5-(benzyloxy)pentyl)propane-1,3-diyl dimethanesulfonate (32)

To a solution of 2-(5-(benzyloxy)pentyl)propane-1,3-diol 13 (270 mg; 1.07 mmol) in 5 mL of freshly distilled DCM was added triethylamine (1.61 g; 2.16 mmol; 15.99 mmol). The solution was cooled at 0 °C and mesyl chloride (798 mg; 540 μ L; 6.97 mmol) was added. The reaction mixture was stirred for 4h



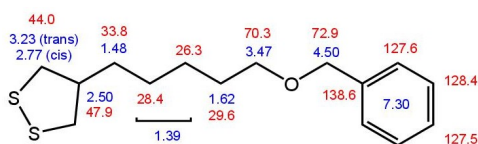
at 0 °C then 20h at room temperature. 10 mL of DCM was added and the organic phase was washed with 3 x 5 mL of a saturated solution of $NaHCO_3$ and dried over Na_2SO_4 . The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography on silicagel (DCM/EtOAc; 95/5) giving pure compound 14 as an orange oil in a 74% of yield (324 mg).

1H -NMR ($CDCl_3$; 400 MHz) : $\delta = 1.42$ (m, 6H, $(CH_2)_3CH$); 1.61 (m, 2H, OCH_2CH_2); 2.16 (m, 1H, CH_2CH); 3.03 (s, 6H, O_3SCH_3); 3.46 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 2H, OCH_2CH_2); 4.18 (dd, $^2J_{gem} = 10.0$ Hz, $^3J_{cis}(CH,CH_2) = 6.5$ Hz, 2H, CH_2OMs); 4.28 (dd, $^2J_{gem} = 10.0$ Hz, $^3J_{trans}(CH,CH_2) = 4.2$ Hz, 2H, CH_2OMs); 4.50 (Ar CH_2O); 7.25-7.36 (m, 5H, CH_{Ar}).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$; 100.6 MHz) : $\delta = 26.3$ (s, $OCH_2CH_2CH_2$); 26.7 (s, CH_2CH_2CH); 27.1 (s, CH_2CH); 29.7 (s, OCH_2CH_2); 37.4 (s, O_3SCH_3); 38.2 (s, CH_2CH); 68.2 (s, CH_2OMs); 70.2 (s, OCH_2CH_2); 73.0 (s, Ar CH_2O); 127.7 (s, CH_{para} , Ar), 127.8 (s, CH , Ar); 128.5 (s, CH , Ar); 138.7 (s, C_{qAr}).

4-(5-(benzyloxy)pentyl)-1,2-dithiolane (33)

2-(5-(benzyloxy)pentyl)propane-1,3-diyl dimethanesulfonate 14 (324 mg; 0.79 mmol) was diluted in 4 mL of dry DMF. Sulfur (26 mg; 0.81 mmol) and sodium sulfide (270 mg; 2.08 mmol) was then added and the reaction mixture was warmed to 85 °C for



4h. The mixture was extracted with 20 mL of Et_2O and the organic phase was washed twice with 2 x 20 mL of a saturated solution of $NaCl$ and dried over Na_2SO_4 . The solvent

was removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography on silicagel (Cyclohexane / DCM, 50/50). Compound 15 was obtained as a yellowish oil in a 63% of yield (142 mg).

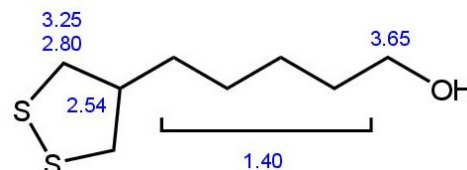
¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz) : δ = 1.39 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂CH); 1.48 (m, 2H, CH₂CH); 1.62 (m, 2H, OCH₂CH₂); 2.50 (m, 1H, CH₂CH); 2.77 (dd, ²J_{gem} = 10.0 Hz, ³J_{cis}(CH,CH₂) = 7.0 Hz, 2H, CH₂S); 3.23 (dd, ²J_{gem} = 10.0 Hz, ³J_{trans}(CH,CH₂) = 6.5 Hz, 2H, CH₂S); 3.47 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, OCH₂CH₂); 4.50 (s, 2H, ArCH₂O); 7.25-7.38 (m, 5H, CH_{Ar}).

¹³C-NMR (CDCl₃; 100.6 MHz) : δ = 26.3 (s, OCH₂CH₂CH₂); 28.4 (s, CH₂CH₂CH); 29.6 (s, OCH₂CH₂); 33.8 (s, CH₂CH); 44.0 (s, CH₂S); 47.9 (s, CH₂CH); 70.2 (s, OCH₂CH₂); 72.9 (s, ArCH₂O); 127.5 (s, CH_{para}, Ar), 127.6 (s, CH, Ar); 128.4 (s, CH, Ar); 138.6 (s, C_{qAr}).

5-(1,2-dithiolan-4-yl)pentan-1-ol (34)

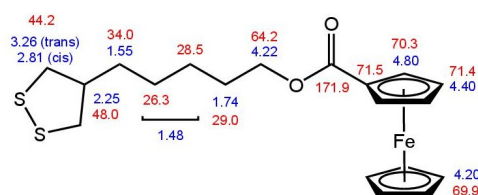
To a solution of 2-(5-(benzyloxy)pentyl)propane-1,3-diol (200 mg; 0.71 mmol) in CHCl₃ was added trimethylsilyl iodide (131 μ L; 0.92 mmol) and the reaction mixture was stirred at room temperature during 1h. The reaction was quenched by adding 1 mL of methanol and solvent was removed under reduced pressure. The residue was taken up with Et₂O and the organic phase was washed with a saturated solution of NaHCO₃, then NaCl and dried over MgSO₄. The solvent was removed and the crude product was purified by preparative layer chromatography on alumina (CHCl₃) giving the desired product as a yellowish oil.

¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz) : δ = 1.40 (m, 8H, (CH₂)₄CH₂OH); 2.54 (m, 1H, CH₂CH); 2.80 (dd, ²J_{gem} = 11.0 Hz, ³J_{cis}(CH,CH₂) = 6.8 Hz, 2H, CH₂S); 3.25 (dd, ²J_{gem} = 11.0 Hz, ³J_{trans}(CH,CH₂) = 6.6 Hz, 2H, CH₂S); 3.65 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, CH₂OH).



5-(1,2-dithiolan-4-yl)pentylferrocenecarboxylate (35)

To a solution of 5-(1,2-dithiolan-4-yl)pentan-1-ol 16 (32.2 mg; 0.168 mmol) in 15 mL of freshly distilled DCM, a solution of ferrocene carboxylic acid (38.6 mg; 0.168 mmol) and DMAP (5.1 mg; 0.04 mmol) in 15 mL of freshly distilled DCM was added. The solution was stirred 30 min at room temperature and then cooled at 0 °C. DCC (36.4 mg; 0.168 mmol) previously dissolved in 20 mL



of DCM was added drop wise and the reaction mixture was stirred 1h at 0 °C then 2 days at room temperature. The organic phase was washed with 3 x 20 mL of water and the crude product was purified by column chromatography on silicagel (EtOAc/Cyclohexane; 20/80). The desired product 17 was obtained as an orange oil.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) : δ = 1.48 (m, 4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}$); 1.55 (m, 2H, CH_2CH); 1.74 (m, 2H, OCH_2CH_2); 2.25 (m, 1H, CH_2CH); 2.81 (dd, $^2J_{gem} = 11.0$ Hz, $^3J_{cis}(\text{CH},\text{CH}_2) = 6.8$ Hz, 2H, CH_2S); 3.26 (dd, $^2J_{gem} = 11.0$ Hz, $^3J_{trans}(\text{CH},\text{CH}_2) = 6.6$ Hz, 2H, CH_2S); 4.20 (s, 5H, H_{Fc} , CH); 4.22 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, FcCO_2CH_2); 4.40 (m, 2H, H_{Fc} , CHCHC_q); 4.80 (m, 2H, H_{Fc} , CHC_q).

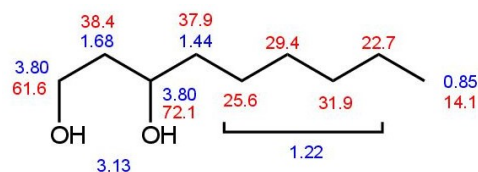
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100.6 MHz) : δ = 26.3 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$); 28.5 (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}$); 29.6 (s, OCH_2CH_2); 34.0 (s, CH_2CH); 44.2 (s, CH_2S); 48.0 (s, CH_2CH); 64.2 (s, OCH_2CH_2); 69.9 (s, C_{Fc} , CH); 70.3 (s, C_{Fc} , CHC_q); 71.4 (s, C_{Fc} , CHCHC_q); 71.5 (s, C_{Fc} , C_q); 171.9 (s, CO_2).

Nonane-1,3-diol (36)

LDA 1.8M solution (11 mL; 19.8 mmol) was diluted in 20mL of freshly distilled THF and cooled at -78 °C. EtOAc (2 mL; 20 mmol) was added and the solution was stirred at -78 °C for 45 min. Heptanal (2.82 mL; 20 mmol) was added and the reaction mixture was stirred 20 min at -78 °C then 10 min at room temperature. The reaction was quenched adding 10 mL of a 5% solution of NH_4Cl and the aqueous phase was extracted with 2 x 20 mL of Et_2O . The combined organic phases were washed with 10 mL of water and dried over MgSO_4 . Solvent was removed and the intermediate was used without any other treatment. This residue was dissolved in 50 mL of freshly distilled THF and added dropwise at 0 °C to a suspension of LiAlH_4 (9 g; 237 mmol) in 150 mL of distilled THF. The reaction mixture was warmed overnight at reflux. The excess of LiAlH_4 was neutralized by adding 100 mL of water and H_2SO_4 until all aluminum salts were dissolved. The solution was extracted twice with 2 x 125 mL of Et_2O and the combined organic phases were washed with 2 x 125 mL of a saturated solution of NaCl . The organic phase was dried over MgSO_4 and solvent was removed under reduced pressure. Crude product was purified by column chromatography on silicagel (Hexane/EtOAc; 40/60) giving the desired compound 21 in a 20% of yield (626 mg).

IR (cm^{-1}) : ν_{CH} = 2926-2856; ν_{OH} = 3320

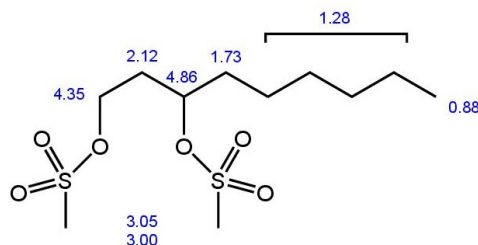
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) : δ = 0.85 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, CH_3); 1.22 (m, 8H, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$); 1.44 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$); 1.68 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 3.13 (broad s, 2H, OH); 3.80 (m, 3H, CH_2OH and CHOH).



$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100.6 MHz) : $\delta = 14.1$ (s, CH_2CH_3); 22.7 (s, CH_2CH_3); 25.6 (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 29.4 (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 31.9 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 37.9 (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 38.4 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 61.6 (s, CH_2OH); 72.1 (s, CHOH).

Nonane-1,3-diyl dimethanesulfonate (37)

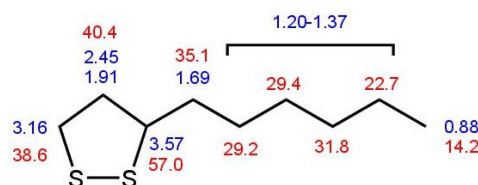
To a solution of nonane-1,3-diol 21 (100 mg; 0.62 mmol) in 3 mL of freshly distilled DCM was added triethylamine (1.35 mL; 10 mmol). The solution was cooled at 0 °C and mesyl chloride (0.290 mL; 3.74 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was allowed to warm at room temperature and stirred overnight. 10 mL of DCM were added and the solution was washed with NaCl saturated solution and dried over MgSO_4 . Solvent was removed under reduced pressure giving compound 22 in a quantitative yield (198 mg).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) : $\delta = 0.88$ (t, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3); 1.28 (m, 8H, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$); 1.73 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$); 2.12 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMs}$); 3.00 (s, 3H, CH_3SO_3); 3.05 (s, 3H, CH_3SO_3); 4.35 (m, 2H, CH_2OMs); 4.86 (m, 1H, CHOMs).

3-hexyl-1,2-dithiolane (38)

Nonane-1,3-diyl dimethanesulfonate 22 (197 mg; 0.62 mmol) was diluted in 10 mL of dry DMF. Sulfur (20 mg; 0.62 mmol) and sodium sulfide (146 mg; 1.12 mmol) was then added and the reaction mixture was warmed to 85 °C for 4h. The mixture was extracted with 3 x 20 mL of Et_2O and the organic phase was washed with 3 x 20 mL of a saturated solution of NaCl and dried over Na_2SO_4 . The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography on silicagel (Cyclohexane/DCM; 70/30). Compound 23 was obtained as a yellowish oil in a 97% of yield (114 mg).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 400 MHz) : $\delta = 0.88$ (t, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3); 1.20-1.37 (m, 8H, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$); 1.69 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$); 1.91 (m, 1H, SCH_2CH_2); 2.45 (m, 1H, SCH_2CH_2); 3.16 (m, 2H, SCH_2); 3.57 (m, 1H, CHS).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; 100.6 MHz) : $\delta = 14.2$ (s, CH_3); 22.7 (s, CH_2CH_3); 29.2 (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 29.4 (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 31.8 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 35.1 (s, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 38.6 (s, SCH_2); 40.4 (s, SCH_2CH_2); 57.0 (s, CHS).

II Electrochimie

Monitoring

CVs were recorded with a Potentiostat PGSTAT 128N equipped with a high speed module ADC10M (Metrohm Autolab) controlled by Nova 1.10.4 software.

Solvent

All CVs were recorded in anhydrous acetonitrile dried over molecular sieves (HPLC grade) from Acros Organics.

Supporting Electrolyte

Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) was used as supporting electrolyte without further purification — VWR Electrochemical Grade.

Apparatus

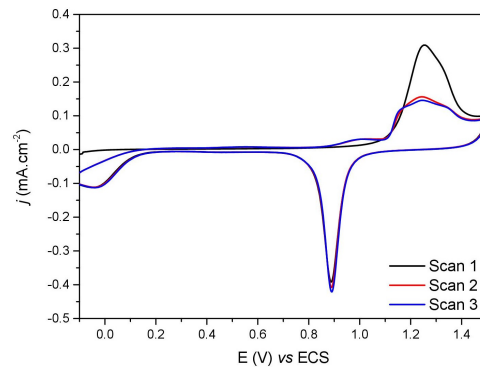
A conventional one-compartment three-electrode electrochemical cell was employed. The gold electrode was used as working electrode and a platinum grid as counter electrode. A salt bridge containing the electrolyte was used to connect the electrochemical cell with a saturated calomel reference electrode (SCE). The electrolyte solution was purged with argon and absence of oxygen traces was confirmed by cyclic voltammetry from - 0.1 V to -1.5 V using a glassy carbon electrode. A flux of argon was maintained over the solution during the adsorption experiments. All measurements were performed at room temperature (ca. 20 °C). To ensure reproducibility, all experiments were replicated at least three times.

Working Electrode

In this work, several working electrode were employed :

- A glassy carbon electrode for the electrochemical characterization in solution — 1.6 mm in diameter ;
- A gold disk electrode (1.6 mm in diameter) for SAMs formation using the typical method developed in the laboratory
- A gold coated silicon wafer for opto-electrochemical studies (1.2 cm in diameter)
- A gold coated mica (0.5 cm × 1 cm area) for STM and AFM images

The polycrystalline gold electrode was cleaned before use. The gold surfaces were polished mechanically using two different alumina grades (1 and 0.3 μm). The electrodes were then sonicated in an acetone, water and absolute ethanol bath (3 min each). Finally, the restructuring of the electrode surfaces was performed by recording three successive scans in cyclic voltammetry between -0.1 V to 1.5 V at $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in a 0.5 M sulfuric acid solution at room temperature.



III Imagerie AFM et STM

The AFM microscopy was performed on an Agilent microscope, the STM microscopy on a home-made apparatus.

AFM

We use the tapping mode with a scanner range of $10 \mu\text{m}$. We used Si tips (spring constant $40 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, resonance frequency 170 kHz). AFM images (512×512 pixels) were recorded (3 min per image) in the amplitude modulation mode with a typical oscillation amplitude of few nanometers. Images are displayed in grey color scale with heights increasing from dark to bright. They are background corrected by a plane fit using SPIP software (Image Metrology).

STM

The scanner range was $1 \mu\text{m}$. The Z signal is acquired with a digital accuracy of 16 bits. Tungsten tunnelling tips were prepared by electrochemical etching in 2 M NaOH solution. The tip potential was typically at -1 V with respect to the sample. STM images (512×512 pixels) were recorded (10 min per image) in constant current mode with a tunnelling current of $5\text{-}20 \text{ pA}$. Images are displayed in grey scale with heights increasing from dark to bright. They are background corrected by a plane fit using SPIP software (Image Metrology).

Annexes

A Electrochimie

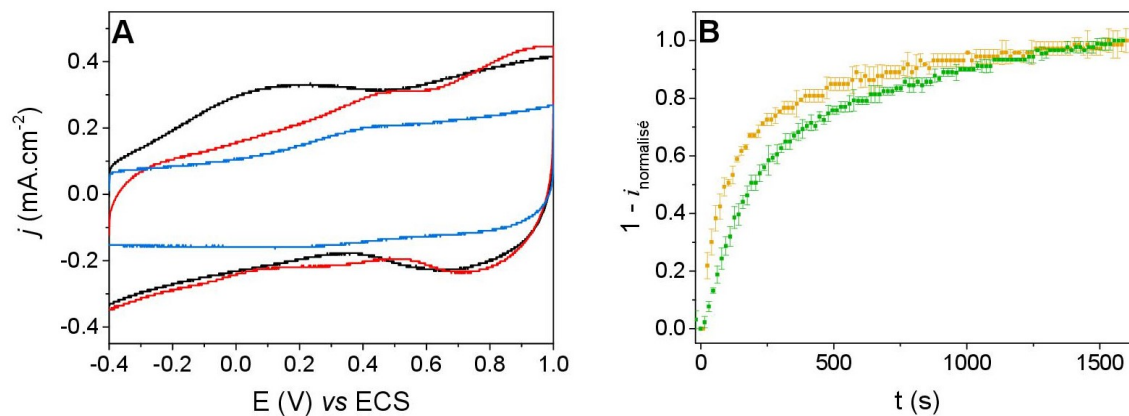


FIGURE A.1 – A- Voltammogrammes montrant la passivation de l'électrode lors de l'adsorption du dérivé alcool **2** à 1 μM dans TBAPF₆/0.1 M dans CH₃CN à $v = 10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ — Blanc (—); 1^{er} scan (—); dernier scan (—) — B- Evolution du courant capacitif normalisé (redressé) à + 0.3 V lors de l'adsorption du dérivé alcool **2** à 1 μM (■) et 10 μM (■).

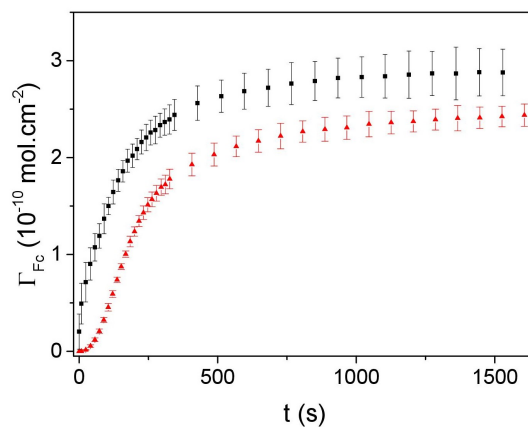


FIGURE A.2 – Comparaison des cinétiques d'adsorption à 1 μM de l'ester **5** (■) et du triazole **8** (▲).

B Montage opto-électrochimique

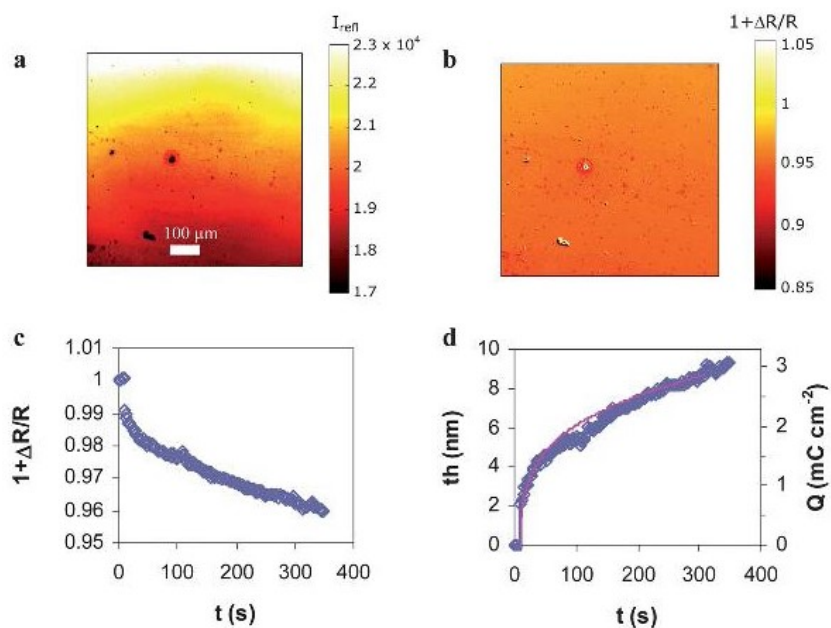


FIGURE B.1 – Images extraites d’une publication de Kanoufi *et coll.*¹⁷⁴ montrant l’étude de la réflectivité lors de l’électrochromage de nitrobenzylidiazonium sur une macroélectrode d’or. a) Image de l’intensité de la lumière réfléchiée par la surface d’or avant l’électrochromage. b) Image de la variation de réflectivité en fin d’expérience. c) Variation de la réflectivité moyenne sur une région de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ durant l’électrochromage, convertie en d) épaisseur apparente et comparée à la densité de charge (—).

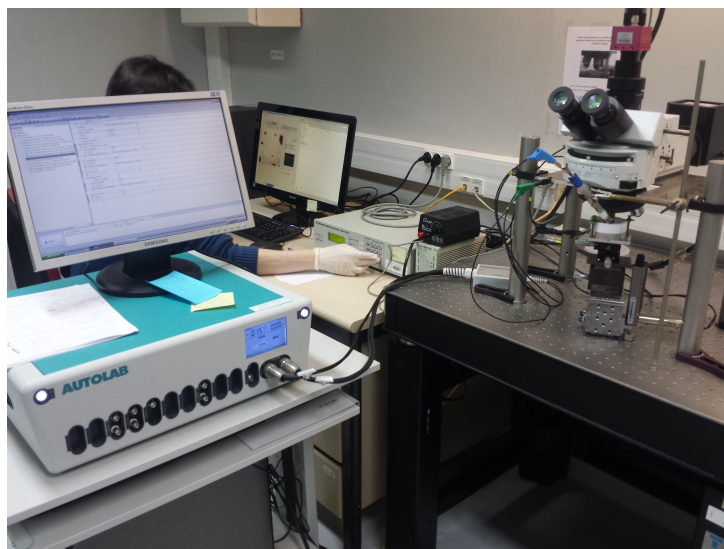


FIGURE B.2 – Photographie du montage d’opto-électrochimie.

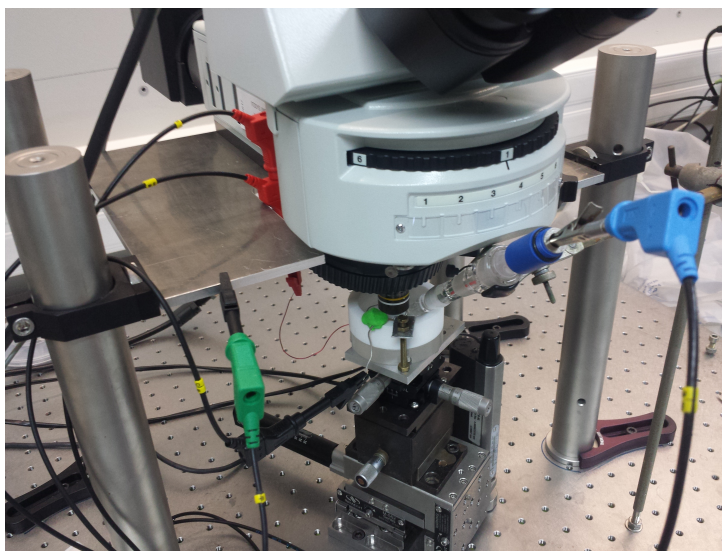


FIGURE B.3 – Photographie centrée sur le montage opto-électrochimique.

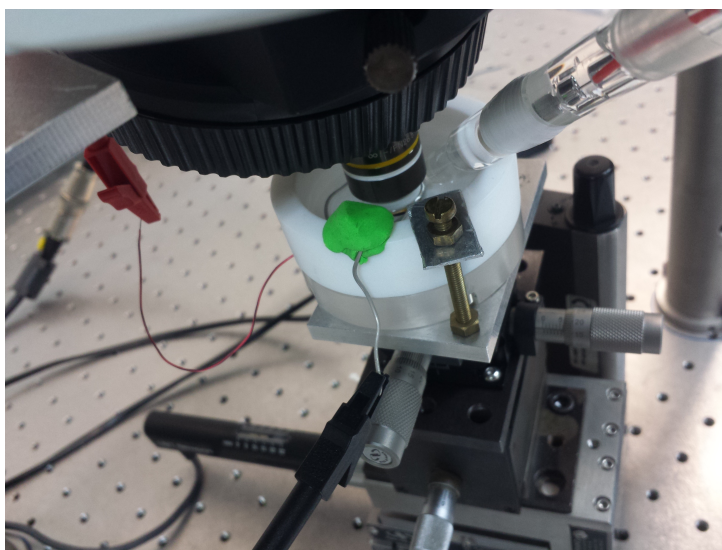


FIGURE B.4 – Photographie centrée sur la cellule électrochimique.

Bibliographie

-
- [1] Tabor, D. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *75*, 240–245.
- [2] Franklin, B. ; Brownrigg, W. ; Farish, M. *Philos. Trans.* **1774**, *64*, 445–460.
- [3] Pockels, A. *Nature* **1892**, *46*, 418–419.
- [4] Pockels, A. *Nature* **1893**, *48*, 152–154.
- [5] Pockels, A. *Nature* **1894**, *50*, 223–224.
- [6] Rayleigh, *Nature* **1891**, *43*, 437–439.
- [7] Rayleigh, *Philos. Mag.* **1899**, *48*, 321–337.
- [8] Hardy, W. B. *Proc. R. Soc. London* **1912**, *86*, 610–635.
- [9] Devaux, H. *Smithson. Inst. Ann. Rep.* **1913**, 261–274.
- [10] Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848–1906.
- [11] Langmuir, I. *Trans. Faraday Soc.* **1920**, *15*, 62–74.
- [12] Bigelow, W. ; Pickett, D. ; Zisman, W. *J. Colloid Sci.* **1946**, *1*, 513–538.
- [13] Laibinis, P. E. ; Fox, M. A. ; Folkers, J. P. ; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1991**, *7*, 3167–3173.
- [14] Sellers, H. *Surf. Sci.* **1992**, *264*, 177–184.
- [15] Laibinis, P. E. ; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9022–9028.
- [16] Slowinski, K. ; Chamberlain, R. V. ; Miller, C. J. ; Majda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11910–11919.
- [17] Marguerettaz, X. ; Fitzmaurice, D. *Langmuir* **1997**, *13*, 6769–6779.
- [18] Allara, D. L. ; Nuzzo, R. G. *Langmuir* **1985**, *1*, 45–52.
- [19] Sagiv, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 92–98.
- [20] Hatton, R. *Thin Solid Films* **2001**, *394*, 291–296.
- [21] Nuzzo, R. G. ; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481–4483.
- [22] Pearson, R. G. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 93–98.
- [23] Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570–3582.
- [24] Brust, M. ; Walker, M. ; Bethell, D. ; Schiffrin, D. J. ; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801–802.

- [25] Cohen-Atiya, M. ; Mandler, D. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *550-551*, 267–276.
- [26] Kankate, L. ; Turchanin, A. ; Golzhauser, A. *Langmuir* **2009**, *25*, 10435–8.
- [27] Paik, W.-k. ; Eu, S. ; Lee, K. ; Chon, S. ; Kim, M. *Langmuir* **2000**, *16*, 10198–10205.
- [28] Strong, L. ; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1988**, *4*, 546–558.
- [29] Bain, C. D. ; Biebuyck, H. A. ; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1989**, *5*, 723–727.
- [30] Biebuyck, H. A. ; Bain, C. D. ; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1994**, *10*, 1825–1831.
- [31] Volmer, M. *Z. Phys. Chem.* **1925**, *115*, 253–261.
- [32] Brunauer, S. ; Emmett, P. H. ; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [33] Helfand, E. ; Frisch, H. L. ; Lebowitz, J. L. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1037–1045.
- [34] Parsons, R. *J. Electroanal. Chem.* **1964**, *8*, 93–98.
- [35] Schlenoff, J. B. ; Li, M. ; Ly, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12528–12536.
- [36] Spinke, J. ; Liley, M. ; Schmitt, F.-J. ; Guder, H.-J. ; Angermaier, L. ; Knoll, W. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 7012–7019.
- [37] Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403.
- [38] Karpovich, D. S. ; Blanchard, G. J. *Langmuir* **1994**, *10*, 3315–3322.
- [39] Buck, M. ; Eisert, F. ; Fischer, J. ; Grunze, M. ; Träger, F. *Appl. Phys. A* **1991**, *53*, 552–556.
- [40] Eberhardt, A. ; Fenter, P. ; Eisenberger, P. *Surf. Sci.* **1998**, *397*, L285–L290.
- [41] Schwartz, P. ; Schreiber, F. ; Eisenberger, P. ; Scoles, G. *Surf. Sci.* **1999**, *423*, 208–224.
- [42] Peterlinz, K. A. ; Georgiadis, R. *Langmuir* **1996**, *12*, 4731–4740.
- [43] Woodward, J. T. ; Doudevski, I. ; Sikes, H. D. ; Schwartz, D. K. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7535–7541.
- [44] Kassam, A. ; Bremner, G. ; Clark, B. ; Ulibarri, G. ; Lennox, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3476–3477.
- [45] Dannenberger, O. ; Buck, M. ; Grunze, M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2202–2213.
- [46] Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 1103–1112.

-
- [47] Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 212–224.
- [48] Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 177–184.
- [49] Johnson, W. A.; Mehl, R. F. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* **1939**, *135*, 416–442.
- [50] Shneidman, V.; Weinberg, M. *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, *160*, 89–98.
- [51] Weinberg, M.; Kapral, R. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7146–7152.
- [52] Weinberg, M. C.; Birnie, D. P.; Shneidman, V. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *219*, 89–99.
- [53] Holloway, P.; Hudson, J. *Surf. Sci.* **1974**, *43*, 123–140.
- [54] Holloway, P.; Hudson, J. *Surf. Sci.* **1974**, *43*, 141–149.
- [55] Okada, T.; Utsumi, W.; Kaneko, H.; Turkevich, V.; Hamaya, N.; Shimomura, O. *Phys. Chem. Miner.* **2004**, *31*, 261–268.
- [56] Ruitenbergh, G.; Petford-Long, A. K.; Doole, R. C. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 3116–3123.
- [57] Baird, J. K.; Hill, S. C.; Clunie, J. C. *J. Cryst. Growth* **1999**, *196*, 220–225.
- [58] Saavedra, H. M.; Barbu, C. M.; Dameron, A. A.; Mullen, T. J.; Crespi, V. H.; Weiss, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10741–10746.
- [59] Wang, Y.; Zeiri, O.; Neyman, A.; Stellacci, F.; Weinstock, I. A. *ACS Nano* **2012**, *6*, 629–640.
- [60] Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.
- [61] Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1170.
- [62] Eckermann, A. L.; Feld, D. J.; Shaw, J. A.; Meade, T. J. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1769–1802.
- [63] Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. *Chem Soc Rev* **2010**, *39*, 1805–1834.
- [64] Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321–335.
- [65] Buck, M. *Appl. Phys. A* **1992**, *55*, 395–402.

- [66] Jung, C.; Dannenberger, O.; Xu, Y.; Buck, M.; Grunze, M. *Langmuir* **1998**, *14*, 1103–1107.
- [67] Debono, R. F.; Loucks, G. D.; Manna, D. D.; Krull, U. J. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 677–688.
- [68] Kang, J. F.; Liao, S.; Jordan, R.; Ulman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9662–9667.
- [69] Bellino, M. G.; Calvo, E. J.; Gordillo, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 424–428.
- [70] Cheng, H.; Yang, L.; Jiang, Y.; Huang, Y.; Sun, Z.; Zhang, J.; Hu, T.; Pan, Z.; Pan, G.; Yao, T.; Bian, Q.; Wei, S. *Nanoscale* **2013**, *5*, 11795–11800.
- [71] Thomas, R. C.; Sun, L.; Crooks, R. M.; Ricco, A. J. *Langmuir* **1991**, *7*, 620–622.
- [72] Shimazu, K.; Yagi, I.; Sato, Y.; Uosaki, K. *Langmuir* **1992**, *8*, 1385–1387.
- [73] Pan, W.; Durning, C. J.; Turro, N. J. *Langmuir* **1996**, *12*, 4469–4473.
- [74] Yang, M.; Yau, H. C. M.; Chan, H. L. *Langmuir* **1998**, *14*, 6121–6129.
- [75] Campbell, G. A.; Mutharasan, R. *Langmuir* **2005**, *21*, 11568–11573.
- [76] Kokoschka, M.; Henry, J. B.; Bandarenka, A. S. *Langmuir* **2013**, *29*, 9909–9917.
- [77] Kondo, T.; Takechi, M.; Sato, Y.; Uosaki, K. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *381*, 203–209.
- [78] Guo, M.; Diao, P.; Tong, R. *J. Chin. Chem. Soc.* **2000**, *47*, 1197–1203.
- [79] Hong, H.-G.; Park, W. *Electrochim. Acta* **2005**, *51*, 579–587.
- [80] Zuo, G.; Liu, X.; Yang, J.; Li, X.; Lu, X. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *605*, 81–88.
- [81] Kye, J.; Hwang, S. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 1209–1212.
- [82] Hu, K.; Bard, A. J. *Langmuir* **1998**, *14*, 4790–4794.
- [83] Xu, S.; Cruchon-Dupeyrat, S. J. N.; Garno, J. C.; Liu, G.-Y.; Jennings, G. K.; Yong, T.-H.; Laibinis, P. E. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5002–5012.
- [84] Tian, T.; Singhana, B.; Englade-Franklin, L. E.; Zhai, X.; Lee, T. R.; Garno, J. C. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 26–35.
- [85] Blanchard, P. Y.; Aleveque, O.; Breton, T.; Levillain, E. *Langmuir* **2012**, *28*, 13741–13745.

-
- [86] Dugger, J. W. ; Webb, L. J. *Langmuir* **2015**, *31*, 10331–10340.
- [87] Casado-Montenegro, J. ; Marchante, E. ; Crivillers, N. ; Rovira, C. ; Mas-Torrent, M. *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 1810–1814.
- [88] Huisgen, R. *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357–396.
- [89] Shakiba, A. ; Jamison, A. C. ; Lee, T. R. *Langmuir* **2015**, *31*, 6154–6163.
- [90] Collman, J. P. ; Devaraj, N. K. ; Eberspacher, T. P. ; Chidsey, C. E. *Langmuir* **2006**, *22*, 2457–2464.
- [91] Alévêque, O. ; Breton, T. ; Levillain, E. *Soft Matter* **2012**, *8*, 3875–3880.
- [92] Ma, F. ; Lennox, R. B. *Langmuir* **2000**, *16*, 6188–6190.
- [93] Rowe, G. K. ; Creager, S. E. *Langmuir* **1994**, *10*, 1186–1192.
- [94] Larsen, A. G. ; Gothelf, K. V. *Langmuir* **2005**, *21*, 1015–1021.
- [95] Alévêque, O. ; Levillain, E. *Electrochem. Commun.* **2013**, *34*, 165–169.
- [96] Lee, L. Y. ; Sutherland, T. C. ; Rucareanu, S. ; Lennox, R. B. *Langmuir* **2006**, *22*, 4438–4444.
- [97] Bain, C. D. ; Evall, J. ; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7155–7164.
- [98] Doneux, T. ; Steichen, M. ; Bouchta, T. ; Buess-Herman, C. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *599*, 241–248.
- [99] Pallavicini, P. ; Bernhard, C. ; Dacarro, G. ; Denat, F. ; Diaz-Fernandez, Y. A. ; Goze, C. ; Pasotti, L. ; Taglietti, A. *Langmuir* **2012**, *28*, 3558–3568.
- [100] Forster, R. J. ; Faulkner, L. R. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1232–1239.
- [101] Aleveque, O. ; Gautier, C. ; Dias, M. ; Breton, T. ; Levillain, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12584–12590.
- [102] Alévêque, O. ; Blanchard, P.-Y. ; Gautier, C. ; Dias, M. ; Breton, T. ; Levillain, E. *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 1462–1466.
- [103] Blanchard, P. Y. ; Aleveque, O. ; Boisard, S. ; Gautier, C. ; El-Ghayoury, A. ; Le Derf, F. ; Breton, T. ; Levillain, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2118–2120.
- [104] Alévêque, O. ; Blanchard, P.-Y. ; Levillain, E. *Electrochem. Commun.* **2013**, *28*, 122–126.

- [105] Alévêque, O. ; Levillain, E. ; Morille, Y. *Electrochem. Commun.* **2014**, *45*, 17–22.
- [106] Mues, T. ; Heuer, A. *Phys. Rev. B* **2013**, *88*, 1–8.
- [107] Riepl, M. ; Mirsky, V. M. ; Wolfbeis, O. S. *Microchim. Acta* **1999**, *131*, 29–34.
- [108] Meunier-Prest, R. ; Legay, G. ; Raveau, S. ; Chiffot, N. ; Finot, E. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 2712–2720.
- [109] Wang, J. ; Jiang, M. ; Kawde, A. M. ; Polsky, R. *Langmuir* **2000**, *16*, 9687–9689.
- [110] Sahli, R. ; Fave, C. ; Raouafi, N. ; Boujlél, K. ; Schollhorn, B. ; Limoges, B. *Langmuir* **2013**, *29*, 5360–5368.
- [111] Singh, A. ; Chowdhury, D. R. ; Paul, A. *The Analyst* **2014**, *139*, 5747–5754.
- [112] Barltrop, J. A. ; Hayes, P. M. ; Calvin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4348–4367.
- [113] Neises, B. ; Steglich, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 522–524.
- [114] Huisgen, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 633–645.
- [115] Huisgen, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 565–598.
- [116] Huisgen, R. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 403–419.
- [117] Rostovtsev, V. V. ; Green, L. G. ; Fokin, V. V. ; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599.
- [118] Tornøe, C. W. ; Christensen, C. ; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057–3064.
- [119] Worrell, B. T. ; Malik, J. A. ; Fokin, V. V. *Science* **2013**, *340*, 457–460.
- [120] Powers, A. R. ; Ghiviriga, I. ; Abboud, K. A. ; Veige, A. S. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14747–14752.
- [121] Uozumi, Y. ; Osako, T. *Synlett* **2015**, *26*, 1475–1479.
- [122] Zhu, L. ; Brassard, C. J. ; Zhang, X. ; Guha, P. M. ; Clark, R. J. *The Chemical Record* **2016**, *16*, 1501–1517.
- [123] Allali, N. ; Mamane, V. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 2604–2607.
- [124] Clennan, E. L. ; Wang, D. ; Zhang, H. ; Clifton, C. H. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4723–4726.
- [125] Vandavasi, J. K. ; Hu, W.-P. ; Chen, C.-Y. ; Wang, J.-J. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8895–8901.

-
- [126] Guillonneau, C.; Charton, Y.; Ginot, Y. M.; Fouquier-d'Herouel, M. V.; Bertrand, M.; Lockhart, B.; Lestage, P.; Goldstein, S. *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, *38*, 1–11.
- [127] Attygalle, A. B.; Bialecki, J. B.; Nishshanka, U.; Weisbecker, C. S.; Ruzicka, J. *J. Mass Spectrom.* **2008**, *43*, 1224–1234.
- [128] Kreuzer, H. *Surf. Sci.* **1995**, *344*, L1264–L1270.
- [129] Arumainayagam, C. R.; Stinnett, J. A.; McMaster, M. C.; Madix, R. J. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5437–5443.
- [130] Howie, J. K.; Houts, J. J.; Sawyer, D. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6323–6326.
- [131] Moharram, Y. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *587*, 115–126.
- [132] Kadish, K. M.; Ding, J. Q.; Malinski, T. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1741–1744.
- [133] Tsierkezos, N. G. *J. Solution Chem.* **2007**, *36*, 289–302.
- [134] Saveant, J.-M. *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*; John Wiley & Sons, 2006.
- [135] Allen J. Bard, L. R. F. *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons, 2000.
- [136] Schessler, H. M.; Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9645–9651.
- [137] Tamerler, C.; Oren, E. E.; Duman, M.; Venkatasubramanian, E.; Sarikaya, M. *Langmuir* **2006**, *22*, 7712–7718.
- [138] Rouhana, L. L.; Moussallem, M. D.; Schlenoff, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16080–16091.
- [139] Pergolese, B.; Muniz-Miranda, M.; Bigotto, A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5698–5702.
- [140] Jbarah, A. A.; Ihle, A.; Banert, K.; Holze, R. *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 123–131.
- [141] Andreasen, G.; Vela, M.; Salvarezza, R.; Arvia, A. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 230–237.
- [142] Skoluda, P.; Hölzle, M.; Lipkowski, J.; Kolb, D. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *358*, 343–349.

- [143] Huang, D.; Yang, G.; Feng, X.; Lai, X.; Zhao, P. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 4685–4694.
- [144] Sondag-Huethorst, J. A. M.; Schonenberger, C.; Fokkink, L. G. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6826–6834.
- [145] Lyskawa, J.; Oçafrain, M.; Trippé, G.; Le Derf, F.; Sallé, M.; Viel, P.; Palacin, S. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 4419–4425.
- [146] Balland, V.; Hureau, C.; Cusano, A. M.; Liu, Y.; Tron, T.; Limoges, B. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7186–7192.
- [147] Balland, V.; Lecomte, S.; Limoges, B. *Langmuir* **2009**, *25*, 6532–6542.
- [148] Bonanni, B.; Bizzarri, A. R.; Cannistraro, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14574–14580.
- [149] Imahori, H.; Norieda, H.; Yamada, H.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 100–110.
- [150] Levicky, R.; Herne, T. M.; Tarlov, M. J.; Satija, S. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9787–9792.
- [151] Liang, R. P.; Tian, X. C.; Qiu, P.; Qiu, J. D. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 9256–9263.
- [152] Li, L.; Zhu, A.; Tian, Y. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1279–1281.
- [153] Shestopalov, A. A.; Clark, R. L.; Toone, E. J. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 43–46.
- [154] Sayre, C. N.; Collard, D. M. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 909–912.
- [155] He, H. X.; Zhang, H.; Li, Q. G.; Zhu, T.; Li, S. F. Y.; Liu, Z. F. *Langmuir* **2000**, *16*, 3846–3851.
- [156] Capitaio, D.; Sahli, R.; Raouafi, N.; Limoges, B.; Fave, C.; Schöllhorn, B. *ChemElectroChem* **2016**, *3*, 1422–1428.
- [157] Chidsey, C. E. D.; Bertozzi, C. R.; Putvinski, T. M.; Mujisce, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4301–4306.
- [158] Lee, S.; Hua, Y.; Park, H.; Flood, A. H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2100–2102.
- [159] Picot, S. C.; Mullaney, B. R.; Beer, P. D. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6230–6237.
- [160] Grogger, C.; Fattakhov, S. G.; Jouikov, V. V.; Shulaeva, M. M.; Reznik, V. S. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3185–3194.

-
- [161] Tour, J. M.; Jones, L.; Pearson, D. L.; Lamba, J. J. S.; Burgin, T. P.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Parikh, A. N.; Atre, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529–9534.
- [162] Fan, X. L.; Xiao, P.; Ran, R. X.; Lau, W. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 2533–2541.
- [163] Zhang, S.; Wang, X.; Sui, Y.; Wang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14666–14669.
- [164] Amatore, C.; Pebay, C.; Servant, L.; Sojic, N.; Szunerits, S.; Thouin, L. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1322–1327.
- [165] Meunier, A.; Jouannot, O.; Fulcrand, R.; Fanget, I.; Bretou, M.; Karatekin, E.; Arbault, S.; Guille, M.; Darchen, F.; Lemaître, F.; Amatore, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5081–5084.
- [166] Zhou, X.; Andoy, N. M.; Liu, G.; Choudhary, E.; Han, K.-S.; Shen, H.; Chen, P. *Nature Nanotech.* **2012**, *7*, 237–241.
- [167] Szunerits, S.; Knorr, N.; Calemczuk, R.; Livache, T. *Langmuir* **2004**, *20*, 9236–9241.
- [168] Shan, X.; Patel, U.; Wang, S.; Iglesias, R.; Tao, N. *Science* **2010**, *327*, 1363–1366.
- [169] Legay, G.; Markey, L.; Meunier-Prest, R.; Finot, E. *Ultramicroscopy* **2007**, *107*, 1111–1117.
- [170] Munteanu, S.; Garraud, N.; Roger, J. P.; Amiot, F.; Shi, J.; Chen, Y.; Combellas, C.; Kanoufi, F. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 1965–1971.
- [171] Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry*; John Wiley and Sons Ltd, 2007.
- [172] Alévêque, O.; Levillain, E.; Sanguinet, L. *Electrochem. Commun.* **2015**, *51*, 108–112.
- [173] Nunige, S.; Cornut, R.; Hazimeh, H.; Hauquier, F.; Lefrou, C.; Combellas, C.; Kanoufi, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5208–5212.
- [174] Munteanu, S.; Roger, J. P.; Fedala, Y.; Amiot, F.; Combellas, C.; Tessier, G.; Kanoufi, F. *Faraday Discuss.* **2013**, *164*, 241.
- [175] Cheyssac, P.; Garrigos, R.; Kofman, R.; Penavaire, L.; Richard, J.; Saïssy, A. *Thin Solid Films* **1972**, *13*, 275–279.

- [176] Bewick, A. ; Robinson, J. *Surf. Sci.* **1976**, *55*, 349–361.
- [177] Kofman, R. ; Garrigos, R. ; Cheyssac, P. *Surf. Sci.* **1980**, *101*, 231–240.
- [178] Kofman, R. ; Garrigos, R. ; Duteil, L. ; Cheyssac, P. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, *150*, 253–259.
- [179] Armarego, W. L. ; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals*, sixth edition ed. ; Elseiver, 2009 ; pp 1–743.

RÉSUMÉ :

Créer des surfaces spécifiques apparaît comme un enjeu majeur de la chimie actuelle. La formation de monocouches auto-assemblées (SAMs) à partir de dérivés soufrés est l'une des stratégies pour modifier des surfaces d'or. A ce jour, le mécanisme de formation des SAMs sur or n'est toujours pas élucidé. Une nouvelle approche de formation de SAMs par voie électrochimique a récemment été développée, avec la possibilité de suivre in-situ en temps réel la chimisorption de dérivés soufrés, notamment avec un cycle dithiolane. Contrairement aux méthodes standards d'adsorption par simple immersion, cette approche par polarisation de l'électrode tend à faciliter la chimisorption (cinétique, reproductibilité ...). L'excellente résolution temporelle du suivi cinétique conjuguée à une bonne reproductibilité met en évidence un mécanisme d'adsorption via un phénomène de nucléation-croissance. Déjà identifié pour la formation de SAMs en phase gazeuse, il n'a jamais été clairement établi en phase liquide. L'utilisation de cette méthode a également permis l'élaboration de monocouches mixtes binaires de manière contrôlée et prédictible. En se basant sur les constantes d'affinité, nous avons pu réaliser des SAMs dont les proportions en surface reflétaient celles en solution. Ce résultat majeur laisse entrevoir des applications en particulier pour l'étude de systèmes enzymatiques sur surface. Enfin, afin de mieux cerner les facteurs clés régissant le mécanisme de formation, une étude systématique en fonction de la nature du groupe d'ancrage a permis de souligner le rôle crucial de celui-ci concernant aussi bien la cinétique d'adsorption que la stabilité de la monocouche.

ABSTRACT :

Create specific surfaces appears as a major issue in chemistry. The formation of self-assembled monolayers (SAMs) using sulfur derivatives is one of the most commonly used strategy to modify gold surfaces. Nowadays, the formation mechanism of self-assembled monolayers (SAMs) on gold is still investigated. A new electrochemical approach for SAMs formation has recently been developed allowing an in situ and real time monitoring of the chemisorption of various sulfur compounds including dithiolane derivatives. Unlike standard adsorption methods which consist in a simple immersion, this approach tends to facilitate the chemisorption by polarizing the electrode. The high temporal resolution coupled to this good reproducibility highlight an adsorption mechanism which proceeds by a nucleation-growth process. This type of mechanism, already identified for the SAMs formation in the gas phase, has never been reported in the liquid phase. In addition, this method allows the preparation of binary mixed monolayers in a controlled and predictable manner. Knowing the affinity constants, it is possible to produce SAMs whose surface proportions reflect those in solution. Finally, to better understand the key factors governing the SAMs formation mechanism, a systematic study depending on the nature of the anchoring group has highlighted a significant difference between the different anchoring groups for the kinetics as well as for the stability of the monolayer.

RÉSUMÉ :

Créer des surfaces spécifiques apparaît comme un enjeu majeur de la chimie actuelle. La formation de monocouches auto-assemblées (SAMs) à partir de dérivés soufrés est l'une des stratégies pour modifier des surfaces d'or. A ce jour, le mécanisme de formation des SAMs sur or n'est toujours pas élucidé. Une nouvelle approche de formation de SAMs par voie électrochimique a récemment été développée, avec la possibilité de suivre in-situ en temps réel la chimisorption de dérivés soufrés, notamment avec un cycle dithiolane. Contrairement aux méthodes standards d'adsorption par simple immersion, cette approche par polarisation de l'électrode tend à faciliter la chimisorption (cinétique, reproductibilité ...). L'excellente résolution temporelle du suivi cinétique conjuguée à une bonne reproductibilité met en évidence un mécanisme d'adsorption via un phénomène de nucléation-croissance. Déjà identifié pour la formation de SAMs en phase gazeuse, il n'a jamais été clairement établi en phase liquide. L'utilisation de cette méthode a également permis l'élaboration de monocouches mixtes binaires de manière contrôlée et prédictible. En se basant sur les constantes d'affinité, nous avons pu réaliser des SAMs dont les proportions en surface reflétaient celles en solution. Ce résultat majeur laisse entrevoir des applications en particulier pour l'étude de systèmes enzymatiques sur surface. Enfin, afin de mieux cerner les facteurs clés régissant le mécanisme de formation, une étude systématique en fonction de la nature du groupe d'ancrage a permis de souligner le rôle crucial de celui-ci concernant aussi bien la cinétique d'adsorption que la stabilité de la monocouche.

ABSTRACT :

Create specific surfaces appears as a major issue in chemistry. The formation of self-assembled monolayers (SAMs) using sulfur derivatives is one of the most commonly used strategy to modify gold surfaces. Nowadays, the formation mechanism of self-assembled monolayers (SAMs) on gold is still investigated. A new electrochemical approach for SAMs formation has recently been developed allowing an in situ and real time monitoring of the chemisorption of various sulfur compounds including dithiolane derivatives. Unlike standard adsorption methods which consist in a simple immersion, this approach tends to facilitate the chemisorption by polarizing the electrode. The high temporal resolution coupled to this good reproducibility highlight an adsorption mechanism which proceeds by a nucleation-growth process. This type of mechanism, already identified for the SAMs formation in the gas phase, has never been reported in the liquid phase. In addition, this method allows the preparation of binary mixed monolayers in a controlled and predictable manner. Knowing the affinity constants, it is possible to produce SAMs whose surface proportions reflect those in solution. Finally, to better understand the key factors governing the SAMs formation mechanism, a systematic study depending on the nature of the anchoring group has highlighted a significant difference between the different anchoring groups for the kinetics as well as for the stability of the monolayer.