



HAL
open science

Vers l'élaboration de surfaces modifiées par des monocouches organiques mixtes issues de la réduction de précurseurs diazonium

Marius Cesbron

► **To cite this version:**

Marius Cesbron. Vers l'élaboration de surfaces modifiées par des monocouches organiques mixtes issues de la réduction de précurseurs diazonium. Autre. Université d'Angers, 2019. Français. NNT : 2019ANGE0061 . tel-03079022

HAL Id: tel-03079022

<https://theses.hal.science/tel-03079022>

Submitted on 17 Dec 2020

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

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

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE D'ANGERS
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : « Chimie-Physique »

Par

Marius Cesbron

Vers l'élaboration de surfaces modifiées par des monocouches organiques mixtes issues de la réduction de précurseurs diazonium

Thèse présentée et soutenue à Angers, le 11 décembre 2019
Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou – CNRS UMR 6200

Composition du Jury :

Rapporteurs avant soutenance :

Ivan	Lucas	Maître de Conférences, Sorbonne Université
Catherine	Combellas	Directeur de Recherche, CNRS, Université Paris Diderot

Examineurs :

Sophie	Griveau	Maître de Conférences, Ecole nationale supérieure de chimie de Paris
Kwami Dodzi	Zigah	Maître de Conférences, Université de Bordeaux

Directeur de these:

Eric	Levillain	Directeur de Recherche, CNRS, Université Angers
-------------	------------------	---

Co-directeur de these :

Tony	Breton	Professeur, Université Angers
-------------	---------------	-------------------------------

Co-encadrant de these :

Christelle	Gautier	Chargée de recherche, CNRS, Université Angers
-------------------	----------------	---

Table des matières

Remerciements	5
Introduction générale	7
Chapitre I. Etude Bibliographique	9
1. Généralités sur le greffage de précurseurs aryldiazonium	11
A. Greffage électroinduit.....	11
B. Comment caractériser les couches greffées ?	14
C. Cas du greffage spontané	16
D. Méthodes de contrôle de l'épaisseur des couches	17
1. Exploitation de la gêne stérique	17
2. Clivage de liaison	19
3. Limitation de la diffusion des sels de diazonium.....	20
i. Formation du diazonium par voie électrochimique	20
ii. Greffage électrochimique dans des liquides ioniques	21
iii. Greffage contrôlé par un inhibiteur redox	21
2. Préparation de couches mixtes	23
A. Introduction	23
B. Méthodes de greffage.....	24
1. Greffage simultané de deux diazoniums (ou co-greffage)	24
i. Principe.....	24
ii. Mise en évidence d'interactions entre les différents précurseurs.....	26
iii. Greffage de diazoniums multifonctionnels	28
iv. Conclusion	28
2. Greffages séquentiels	29
i. Greffages successifs de deux diazoniums	29
ii. Modification chimique des couches intermédiaires	30
iii. Modification structurale des couches intermédiaires	32
3. Post-fonctionnalisation par des binaires	34
C. Applications	36
1. Electrocatalyse.....	36
2. Biocapteur / Biocatalyse.....	37
3. Conclusion	39
Chapitre II. Élaboration de couches mixtes <i>via</i> la réduction simultanée de deux diazoniums ..	40
1. Introduction.....	41
2. Etude préliminaire du greffage des précurseurs diazonium	42
A. Suivi du greffage	42
1. Greffage par voltampérométrie cyclique	42
2. Greffage par chronoampérométrie.....	43
B. Etude par voltampérométrie cyclique des couches formées	44
C. Etude de l'effet passivant des couches.....	47
3. Etude du co-réduction d'un mélange D-NO₂ / D-345-F₃	48
A. Co-réduction électrochimique	48
1. Greffage par voltampérométrie cyclique	48
2. Greffage par chronoampérométrie.....	50

B. Caractérisation des couches mixtes par électrochimie	50
C. Caractérisation par XPS.....	53
4. Contrôle du greffage en présence du DPPH.....	55
1. Greffage de D-NO₂	56
2. Greffage du D-345-F₃	58
3. Caractérisation des couches par spectroscopie d'impédance électrochimique	59
4. Co-réduction du D-NO₂ et du D-345-F₃	59
Chapitre III. Elaboration de couches mixtes par post-fonctionnalisation.....	62
1. Introduction.....	63
2. Elaboration de la plateforme réactive.....	64
A. Electro-réduction de D-N₃	65
1. Greffage par voltampérométrie cyclique	65
2. Greffage par chronoampérométrie.....	67
B. Caractérisations physico-chimiques des couches formées	68
1. Suivi par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	68
i. Etude des couches formées par voltampérométrie cyclique.....	68
ii. Etude des couches formées par chronoampérométrie	69
2. Suivi par microbalance à cristal de quartz.....	69
i. Greffage par chronoampérométrie.....	69
ii. Greffage par voltampérométrie cyclique	71
3. Conclusion	73
C. Composition et morphologie des films.....	74
1. Caractérisation par XPS	74
2. Etude de l'épaisseur des couches par scratching AFM.....	76
D. Conclusion.....	79
3. Post-fonctionnalisation des plateformes multicouches.....	79
A. A partir d'un seul composé.....	79
1. Couplage de l'éthynyle ferrocène Et-Fc	79
2. Optimisation des conditions de post-fonctionnalisation	80
3. Analyse XPS des couches post-fonctionnalisées	83
B. A partir de binaires	84
1. Binaire Et-Fc/φ-NO₂	85
i. Etude préliminaire du couplage avec le nitrobenzène acétylène (φ-NO₂)	85
ii. Couplage avec le binaire Et-Fc/φ-NO₂	87
iii. Différence de réactivité des précurseurs éthynyle	89
2. Etude de l'effet de la gêne stérique	90
i. Cas du φ-Fc	90
ii. Cas du binaires φ-Fc/φ-NO₂	92
3. Etude des effets électroniques des substituants sur la cinétique de couplage	93
i. Binaires incorporant le φ-Fc	94
ii. Binaires incorporant le φ-NO₂	95
iii. Conclusion	96
C. Validation de la réactivité en milieu homogène.....	97
D. Conclusion.....	98
4. Réactivité des plateformes monocouches	98
A. Optimisation de la plateforme réactive.....	99
B. Post-fonctionnalisation des couches N ₃ -Mono.....	101
1. Etude par voltampérométrie cyclique.....	101

2. Etude par XPS.....	102
C. Formation de monocouches mixtes par post-fonctionnalisation.....	102
5. Conclusion	104
Chapitre IV. Exploitation des plateformes pour l'étude de surfaces catalytiques	106
1. Introduction.....	107
2. Electrodes à fonctionnalité TEMPO.....	107
A. Utilisations et propriétés électrochimiques du TEMPO.....	107
B. Post-Fonctionnalisation des plateformes azoture par un dérivé TEMPO	110
1. Précurseur cible	110
2. Caractéristiques électrochimiques des couches	111
3. Réactivité électrocatalytique des couches à fonctionnalité TEMPO	113
i. Cas des couches TEMPO-Multi	113
ii. Cas des couches TEMPO-Mono	115
C. Elaboration de couches mixtes à fonctionnalité TEMPO	117
1. Binaire cible	117
2. Impact de la dilution des précurseurs ϕ -TEMPO	118
3. Effet du taux de recouvrement sur les transferts de charge.....	119
4. Impact du taux de recouvrement sur les propriétés électrocatalytiques	121
D. Conclusion.....	124
3. Electrodes à fonctionnalité porphyrine.....	125
A. Introduction	125
B. Synthèse et caractérisation des porphyrines cibles	127
C. Immobilisation des porphyrines sur la plateforme N₃-Multi	132
D. Réduction électrochimique de l'oxygène catalysée par des porphyrines de fer.....	136
Conclusion générale	139
Chapitre V. Partie expérimentale	142
A. Electrochimie	143
B. Elaboration d'électrodes de carbone PPF (Pyrolysed Photoresist Film).....	144
C. Microscopie à force atomique (AFM)	145
D. Microbalance à cristal de quartz (QCM)	146
E. Détermination de la constante de transfert de charge	147
F. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	148
G. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	149
H. Spectroélectrochimie d'absorption UV-Visible.....	151
I. Synthèse des molécules cibles.....	152
1. Diazoniums	152
2. Dérivés éthyne	154
3. Porphirines ¹⁹⁰	155
4. Réactions de CuAAC en solution.....	158
J. Instruments d'analyse pour la synthèse organique.....	159
Références	160

Remerciements

Je tiens à remercier Ivan Lucas et Catherine Combellas ainsi que Sophie Griveau et Kwami Dodzi Zigah pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs et les examinateurs de ce travail de thèse.

Je remercie également Marc Sallé pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire MOLTECH-Anjou, ainsi que l'université d'Angers pour m'avoir offert la possibilité de réaliser cette thèse.

Je remercie mes directeurs de thèse : Éric Levillain, Tony Breton et Christelle Gautier pour m'avoir accordé leur confiance, pour leur investissement et leur encadrement m'ayant permis de mener à bien ces travaux de recherches.

Je remercie les personnes indispensables, qui œuvrent en arrière-plan au bon déroulement des travaux de recherches : Ingrid Freuze et Sonia Jerjir pour leurs analyses en spectrométrie de masse, Benjamin Siegler pour son aide en RMN, Valérie Bonnin et Stéphane Chesné pour leur appui technique, Emilie Blanchard, Véronique Verkruysse et Marie-Thérèse Leblanc pour leur aide administrative.

Je remercie également Sylvie Dabos pour les journées d'AFM que l'on a pu partager.

Je remercie grandement toute l'équipe d'Alison Downard, notamment Paula Brooksby et Ting Wu, pour m'avoir accueilli et aidé durant deux mois dans leur laboratoire.

Bien entendu, je remercie très chaleureusement Isidoro, pour avoir supporté toutes mes questions et toutes mes blagues qui ont pu rythmer les 2 ans de son post-doctorat. Je te souhaite d'enfin décrocher ton poste au CNRS.

Je remercie également Catherine pour sa bonne humeur et sa bienveillance constante. Je te souhaite plein de courage pour ta future carrière.

Je remercie Antoine Busseau un fervent collègue de la pause-café, et bon conseiller en synthèse organique.

J'ai également une pensée pour les stagiaires qui sont venus travailler avec nous et qui ont finalement été enrôlés pour 3 ans de thèse. Je remercie et souhaite donc plein de réussite à Laure et Julien. Je n'oublie pas tous les futurs docteurs du laboratoire, à qui je souhaite bon courage pour leur fin de thèse.

Enfin, je remercie ma famille qui m'a soutenu tout au long de mes études, et surtout Lucie qui a bien voulu venir à Angers, et qui a réussi à me supporter durant ces moments pas toujours très simples.

Introduction générale

La fonctionnalisation de surface est un procédé permettant de conférer de nouvelles propriétés aux matériaux. Elle consiste à déposer sur un matériau hôte une couche active pouvant interagir avec le milieu extérieur. L'utilisation de couches organiques déposées à la surface d'électrodes permet de leur conférer une grande variété de propriétés inhérentes aux différentes molécules d'intérêts immobilisables. Les électrodes ainsi modifiées initient alors des avancées importantes dans les domaines liés à l'électrochimie (capteurs, supercondensateurs, électrocatalyse...). Bien que les propriétés des électrodes fonctionnalisées soient principalement dues à la composition des couches, la structure de ces couches joue également un rôle très important. Par exemple, la stabilité des couches est meilleure (pH élevé, solvant, domaine d'électroactivité...) lorsque les molécules d'intérêts sont liées de manière covalente à l'électrode par rapport à des couches simplement physisorbées. Pour former ces couches chimisorbées, des réactions chimiques spécifiques sont nécessaires. Ainsi, la réduction électroinduite de sels d'aryldiazonium est couramment utilisée pour obtenir des couches robustes de quelques nanomètres d'épaisseur. Cette technique possède plusieurs avantages notables : elle permet une fonctionnalisation rapide de l'électrode, elle est compatible avec de nombreux substrats conducteurs et elle forme des couches compactes. Cependant, cette méthode conduit à la formation de multicouches dont la structure est difficilement contrôlable. Cette absence de contrôle structural est due à l'intermédiaire réactionnel radicalaire qui polymérise sur l'électrode. Plusieurs stratégies visent à contrôler cette polymérisation afin d'obtenir des monocouches plus ou moins denses. Ces études fondamentales permettent de mieux appréhender l'organisation interne des couches organiques, ce qui facilite la compréhension des propriétés des couches.

La grande majorité des travaux de recherche porte sur la fonctionnalisation d'électrodes par une seule espèce chimique. Cela permet de restreindre les paramètres d'études et facilite la compréhension et la maîtrise des mécanismes de greffage. En effet, lors d'une modification de surface par un mélange de précurseurs diazonium, les différences de réactivités et la non-sélectivité des réactions engagées limitent le contrôle structural de la couche. Cependant, l'élaboration de couches mixtes composées de plusieurs espèces distinctes présente un intérêt grandissant. Ces couches plus complexes offrent de nouvelles perspectives de fonctionnalisation d'électrodes. Elles permettent des optimisations structurales (dilution de motifs actifs) ou peuvent être utilisées pour conférer plusieurs propriétés complémentaires aux surfaces. Par exemple, pour la réalisation de capteurs électrochimiques, des propriétés d'antisalissures peuvent être couplées à des propriétés de transduction électrochimique. En contrôlant finement les proportions de chaque espèce, il est

possible de déterminer un mélange optimal pour les réactivités visées. L'élaboration de couches mixtes reste encore peu étudiée du fait des difficultés inhérentes au greffage de précurseurs diazonium.

L'élaboration simple, reproductible de couches mixtes, dont la structure est contrôlée, constitue donc encore un verrou important pour la démocratisation de la fonctionnalisation d'électrodes par réduction électrochimique de précurseurs diazonium.

Ce travail de thèse porte sur l'élaboration de monocouches mixtes obtenues par la réduction électroinduite de précurseurs diazoniums. Les procédés développés doivent permettre la formation d'une monocouche dense à la surface des électrodes de carbone et dont la proportion de molécules immobilisées doit être contrôlée. Le contrôle structural (monocouche / proportion des espèces) de ces couches devrait théoriquement permettre des progrès importants dans la compréhension des phénomènes de surfaces en mettant au jour des relations structures / propriétés.

Dans le premier chapitre, un état de l'art sera présenté. Il introduit la technique de greffage, les stratégies permettant de limiter le greffage à une monocouche et présente également les différents travaux réalisés sur l'élaboration de couches mixtes et leurs applications potentielles.

Le second chapitre sera dédié aux greffages simultanés de deux diazoniums. Une première série de greffages mixtes sera réalisée sans limiter la polymérisation radicalaire, formant ainsi des multicouches mixtes de quelques nanomètres. Une seconde série de greffage sera réalisée en présence d'un inhibiteur redox permettant de limiter la croissance des couches organiques à des monocouches mixtes.

Le troisième chapitre concernera l'élaboration de plateformes réactives multicouches et monocouches. Ces deux plateformes serviront pour l'étude de la post-fonctionnalisation d'un mélange de molécules permettant d'obtenir des mono/multicouches mixtes.

Dans un dernier chapitre, l'élaboration de couches mixtes contrôlées de TEMPO (mono/multicouche + proportions de molécules) permettra de corréler des propriétés électro-catalytiques du motif greffé (TEMPO ou porphyrines) aux structures des couches utilisées.

Chapitre I. Etude Bibliographique

La fonctionnalisation est utilisée pour conférer de nouvelles propriétés de surface aux matériaux. Ainsi, des propriétés inhérentes à des molécules organiques peuvent être transposées à des matériaux en immobilisant sur leur surface une couche organique composée de ces molécules. La formation de monocouches auto-assemblées d'alkanethiols sur des électrodes d'or a largement été étudiée dans l'optique de fonctionnaliser des électrodes, et de comprendre les propriétés des molécules une fois immobilisées.¹ Ces couches organiques s'auto-organisent spontanément sous forme de monocouches grâce à la synergie de deux effets : la formation de liaisons faibles thiol-or et des interactions de Van Der Waals entre les chaînes alcanes. La liaison faible thiol-or favorise une réorganisation permanente des couches par des mécanismes d'adsorption / désorption. Ce mécanisme peut être mis à profit pour réaliser des couches mixtes contrôlées en insérant plusieurs espèces lors de la formation des monocouches. L'organisation spécifique de ces couches constitue un modèle académique largement reconnu pour l'étude de tout type de molécules. Cependant, la faible force d'interaction entre le thiol et les substrats² peut provoquer des changements structurels des couches avec le temps³, peut générer une instabilité thermique⁴, et peut limiter le domaine d'électrostabilité des couches¹.

Pour pallier ces problèmes, la formation de couches organiques liées de manière covalente aux électrodes a connu un intérêt grandissant ces dernières décennies. La nature conductrice des substrats permet de former ces liaisons fortes par voie électrochimique. Cela a pour avantage une formation rapide des couches, tout en offrant la possibilité d'un contrôle in situ des réactions à l'aide d'un potentiostat. Ainsi, pour former des couches organiques nanométriques, les alcools, les carboxylates, les amines, les réactifs de grignard peuvent être oxydés électrochimiquement, tandis que les sels de diazonium ou d'autres sels d'onium, les dérivés vinyliques ou encore les halogènes peuvent être réduits.⁵

Cette thèse se concentre sur la réduction électroinduite de précurseurs aryldiazonium pour fonctionnaliser des électrodes. Ce procédé permet l'introduction d'une grande variété de fonctions dans des conditions douces. En effet, le potentiel de réduction des précurseurs diazonium est plus accessible que les potentiels redox nécessaires pour immobiliser de manière covalente d'autres espèces chimiques.

La première partie de ce chapitre introduit le principe et les mécanismes inhérents au greffage électrochimique de précurseurs aryldiazonium. Cette partie présente ensuite les stratégies développées pour obtenir des monocouches. La seconde partie de ce chapitre se concentre sur la génération de couches mixtes immobilisées à partir de précurseurs diazonium. Cette partie présente les différentes approches permettant d'obtenir des couches mixtes, les contraintes inhérentes à leur formation, ainsi que les domaines d'application visés par ces matériaux.

1. Généralités sur le greffage de précurseurs aryldiazonium

Les sels de diazonium ont été découverts par Peter Griess en 1856.⁶ Ce sont des composés de formule générale $R-N_2^+X^-$, où X^- peut être un anion minéral (Cl^-) ou organique (BF_4^-) et où R peut être n'importe quel groupement organique (alkyle, aryle). Ils sont connus pour leur réactivité importante due à des réactions de dédiazotation, entraînant la perte d'une molécule de diazote et formant des espèces radicalaires R^\bullet ou cationiques R^+ . Cette forte réactivité entraîne également une faible sélectivité réactionnelle et une instabilité pouvant exclure leur obtention sous forme de sels isolés. Les dérivés aryldiazonium, stabilisés par la présence d'un cycle aromatique, sont utilisés comme des réactifs polyvalents pour la synthèse chimique (ex : colorants azoïques)⁷. L'obtention de ces produits se fait par diazotation d'un dérivé de l'aniline par une source d'ions nitrosonium. Les aryldiazoniums sont relativement stables en milieu aqueux acide ou dans l'acétonitrile, mais ils restent sensibles à la lumière et à la température.⁸

A. Greffage électroinduit

Dans les années 70, l'équipe du professeur Elofson a étudié le comportement électrochimique des cations aryldiazonium. La formation de radicaux aryles et le dégagement de diazote ont pu être observés lors de la réduction électrochimique de ces composés. Ces observations mettent en évidence la rupture des liaisons azote-carbone lors des réductions électrochimiques.^{9,10} D'autres études électrochimiques, focalisées sur la formation de radicaux par cette voie, ont démontré que les électrodes de travail présentaient une importante passivation.¹¹ En 1992, le groupe de Jean Pinson a prouvé que cette passivation provenait de la formation d'une couche organique due à la réaction entre les radicaux et l'électrode.¹² A cette fin, des études électrochimiques et de spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ont été menées sur des électrodes de travail utilisées pour la réduction électroinduite du tétrafluoroborate de 4-nitrobenzène diazonium (Schéma I-1).

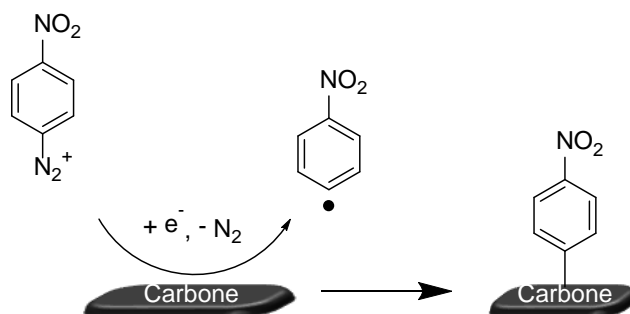


Schéma I-1 : Modification d'une électrode de carbone par réduction électrochimique d'un cation aryldiazonium.

Par la suite, ce phénomène de greffage a été largement étudié, d'une part pour comprendre les mécanismes en jeu et, d'autre part, pour préparer des matériaux fonctionnels exploitables dans divers domaines d'applications (Biocapteur électrochimique, électrocatalyse...)^{5,13-17}.

Le greffage électroinduit est généralement réalisé par voltampérométrie cyclique, mais peut également être réalisé par chronoampérométrie (Figure I-1).

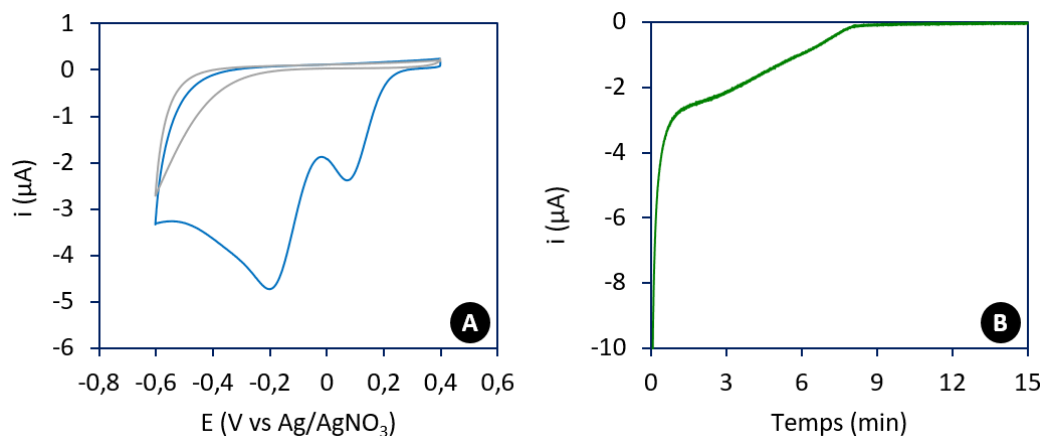


Figure I-1 : Voltampérométrie cyclique à 50 mV/s (A) et chronoampérométrie au potentiel imposé de -0,6 V vs Ag/AgNO_3 (B) enregistrés dans $\text{ACN} + n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M contenant 1 mM de tétrafluoroborate de 4-nitrobenzène diazonium.

Lors du greffage par voltampérométrie cyclique (Figure I-1.A), le premier cycle montre deux vagues de réductions irréversibles. Au cours des cycles suivants, l'électrode se passive, ce qui se traduit par une diminution de l'intensité des vagues et un décalage cathodique des potentiels de pics. Ce comportement électrochimique est typique de la réduction de précurseurs diazonium. D'après les travaux d'Alison Downard,¹⁸ la première vague serait due à l'électro-réduction catalysée par le carbone vitreux. [Elle pourrait également s'expliquer par la présence de différents sites possédant des réactivités différentes.](#) Cette réduction s'arrête lorsque le précurseur ne peut plus interagir directement avec le carbone du fait de la couche greffée. La seconde vague correspond à la réduction non catalysée des précurseurs et permet de former des multicouches. La passivation de l'électrode est due à la formation d'une couche bloquante à la surface de l'électrode qui interdit le transfert d'électrons. Le greffage réalisé par chronoampérométrie est également très caractéristique, car au lieu de suivre la loi de Cottrell (diminution du courant attendue pour la réduction d'espèces électroactives en solution), on observe une chute rapide du courant, devenant nul après quelques minutes.

La caractérisation des couches greffées a permis de mettre en évidence un mécanisme de greffage conduisant à la formation de multicouches denses. Fetah Podvorica et ces collaborateurs ont proposé un des mécanismes de greffage basé sur la polymérisation des précurseurs, due à l'importante réactivité des radicaux formés.¹⁹ Selon ce mécanisme, les radicaux peuvent réagir avec le carbone de l'électrode, mais également avec les motifs déjà immobilisés. De plus, des radicaux

présents dans la couche peuvent initier la réduction des précurseurs par un transfert radicalaire. Ce mécanisme implique une passivation rapide de l'électrode limitant la production de radicaux électroinduits. Des réactions de terminaison ou de transfert (avec le solvant, l'oxygène...) arrêtent la polymérisation (Schéma I-2).

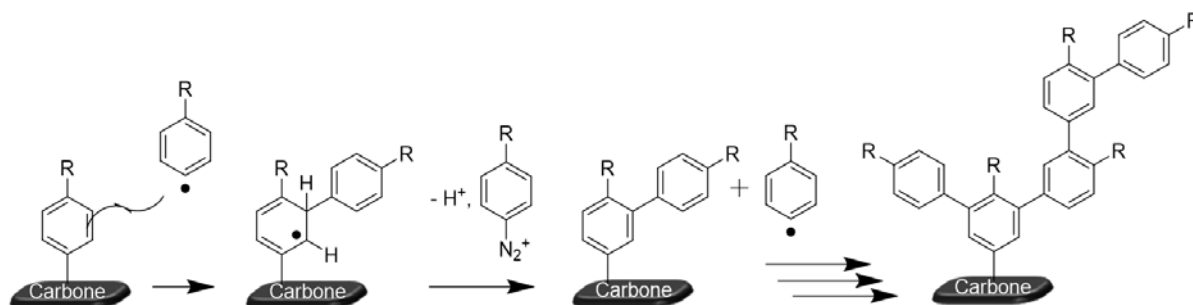


Schéma I-2 : Mécanisme de polymérisation radicalaire sur surface.

L'équipe de Richard L. McCreery s'est intéressée à la structure polymérique de ces multicouches. Leur étude par spectroscopie Raman couplée aux simulations DFT a permis de conclure qu'une croissance linéaire est normalement favorisée, mais que des gênes stériques sur les monomères ou dans la couche organique entraînent la formation de ramifications.²⁰

La structure chimique des couches a également été étudiée par des mesures XPS corrélées avec des analyses TOF-SIMS, qui ont mis en évidence la présence de liaisons azoïques au sein des couches greffées.²¹ La formation de ces liaisons est expliquée par une seconde voie de greffage consistant en l'attaque directe d'un cation diazonium sur le radical présent dans la couche organique. Cette réaction donne naissance à un cation radical qui se réduit facilement pour donner la liaison azoïque (Schéma I-3).

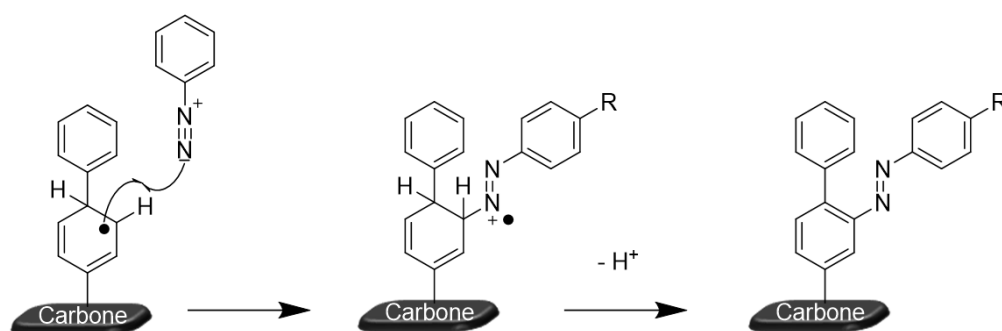


Schéma I-3 : Mécanisme de formation de multicouches par attaque du cation diazonium.

La plupart des études de greffage a été réalisée sur des surfaces de carbone vitreux, matériau de choix puisque bon conducteur, facile d'accès et réutilisable après polissage.²² Mais c'est en fait une large déclinaison de substrats carbonés comme le graphite,²³ le H.O.P.G. (Highly Oriented Pyrolytic Graphite),²⁴ le diamant dopé²⁵ ou le PPF (Pyrolyzed Photoresist Film)²⁶ qui sont utilisables. L'avantage majeur de ces substrats est qu'ils permettent de générer des liaisons covalentes, et donc durables,

avec les groupements aryle. Cependant, une grande variété de matériaux, comme les métaux (Au, Fe, Cu, Ni, ...) ²⁷, les semi-conducteurs ²⁸⁻³⁰ ou les surfaces isolantes ³¹ sont utilisables et conduisent à la formation de liaisons souvent qualifiées de semi-covalentes.

B. Comment caractériser les couches greffées ?

L'évaluation du nombre de molécules immobilisées permet de déterminer un taux de recouvrement en mol/cm². La valeur théorique maximale, pour une monocouche compacte de 4-nitrobenzène idéalement organisée sur une surface plane, est de $6,7 \times 10^{-10}$ mol/cm², ³² ce qui signifie que des couches ayant un taux de recouvrement supérieur à cette valeur sont probablement des multicouches. Expérimentalement, le taux de recouvrement peut être déterminé par :

- La charge consommée au cours du processus de greffage. ³³ Dans ce cas, l'interprétation des résultats est complexe compte tenu de la proportion de radicaux générés ne réagissant pas avec l'électrode ;
- Le rapport d'intensité d'un signal XPS caractéristique à la molécule immobilisée avec celui du carbone corrigé par un coefficient de sensibilité ³⁴⁻³⁶ ;
- L'intensité des pics en infrarouge ^{37,38} et Raman ^{20,34,39,40} ;
- La masse de la couche greffée, mesurée par l'intermédiaire d'une microbalance à cristal de quartz. ^{41,42}
- La charge électrochimique nécessaire pour oxyder ou réduire les fonctions chimiques des molécules immobilisées. ²⁶ Cette technique est très courante, car elle est simple et rapide à mettre en œuvre. Cependant les espèces immobilisées peuvent ne pas être toutes électroactives du fait de la structure des couches. De façon générale, les matériaux présentant des épaisseurs supérieures à 2 nm voient leur proportion de matière électroactive décroître en raison de l'éloignement des motifs de l'électrode et/ou d'une solvatation insuffisante en profondeur ^{19,26,43}.

Les taux de recouvrement électrochimique observés sont de l'ordre de 30×10^{-10} mol/cm², notamment lors du greffage du 4-nitrobenzène diazonium, ce qui prouve que le greffage ne se limite pas à une monocouche. ²⁶ L'analyse structurale de ces couches par des mesures de scratching AFM ²⁶ ou par des mesures d'ellipsométrie ⁴⁴ montre des épaisseurs comprises entre 3 et 5 nm. Ces valeurs sont généralement comparées à l'épaisseur d'une monocouche, assimilée à la taille des molécules greffées en position verticale. Dans le cas du nitrobenzène cette hauteur est proche de 0,6 nm (estimée sur Chem3D 16,0©), les épaisseurs des couches obtenues correspondent donc à la formation de 5 à 8 couches superposées. La masse des couches greffées mesurée par microbalance à quartz corrobore également ces données. ^{41,42} Pour finir, des études de spectrométrie de masse

réalisées sur des électrodes greffées ont montré la présence de dimères, trimères ou tétramères liés de manière covalente.¹⁹ Ces observations sont cohérentes entre elles, et confirment la présence de structures polymériques.

Le suivi in situ du greffage par microbalance à quartz^{41,45,46} ainsi que le suivi des épaisseurs de couches réalisé par AFM²⁶ ont permis de mieux comprendre les cinétiques de greffage. La Figure I-2 montre l'évolution de la masse d'une électrode de microbalance lors de la réduction électrochimique du 4-azidobenzène diazonium.

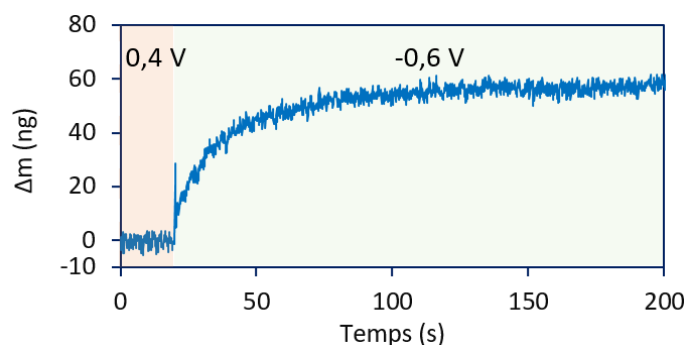


Figure I-2 : Suivi du greffage chronoampérométrique à $-0,6\text{ V}$ vs Ag/AgNO_3 du 4-azidobenzène diazonium (1 mM) par microbalance à cristal de quartz.

Aux temps initiaux, la croissance des couches est très rapide et atteint une limite après quelques minutes ou quelques cycles. Cette limite montre un phénomène d'autolimitation du greffage, due à la formation d'une couche organique dense de quelques nanomètres, empêchant le transfert électronique entre les espèces en solution et l'électrode. Cette passivation peut être mesurée par l'intermédiaire de sondes redox, présentant des cinétiques de transferts de charge dépendantes de l'état de surface des électrodes.⁴⁷

Lorsque les motifs greffés possèdent un système redox réversible en réduction dont le potentiel de réduction est inférieur à celui du diazonium, la couche immobilisée peut assurer une médiation électrochimique entre l'électrode et l'électrolyte. Cette médiation permet la réduction des diazoniums en solution et donc une croissance plus importante de la couche organique. Il existe alors deux régimes de greffage :

- Un régime passivant, lorsque le potentiel imposé sur l'électrode permet uniquement la réduction des diazoniums ;
- Un régime de croissance accrue, lorsque le potentiel imposé sur l'électrode permet la réduction des diazoniums et du système redox réversible.

Par exemple, le greffage du 4-nitrobenzène diazonium en milieu aprotique, à des potentiels permettant la réduction des motifs nitro, forme des couches allant jusqu'au micromètre.³⁸

C. Cas du greffage spontané

Le potentiel de réduction des diazoniums étant faible, il est possible de provoquer leur réduction par l'utilisation d'un matériau intrinsèquement réducteur. Ces greffages sont d'autant plus efficaces que les matériaux fonctionnalisés sont réducteurs. A contrario les précurseurs diazonium les plus difficiles à réduire sont moins aptes à se greffer spontanément.⁴⁸ Ces résultats ont permis de conclure que le greffage spontané se fait par un transfert d'électrons entre les diazoniums et le substrat. Malgré un potentiel à circuit ouvert assez haut, le greffage spontané sur des électrodes de carbone vitreux reste tout à fait possible. Ce phénomène de génération de couches non électroinduite a pu, être mis en évidence sur différents substrats carbonés⁴⁹, métalliques^{19,50} ou encore sur des matériaux divisés (poudre de carbone⁵¹, Graphene⁵², nanotubes de carbone⁵³).

De façon surprenante, le greffage spontané a également été observé sur des surfaces d'or, beaucoup moins réductrices.⁵⁴ L'étude XPS de ces couches spontanément greffées sur des surfaces non réductrices a permis de proposer un nouveau mécanisme de greffage faisant intervenir la dédiazotation hétérolytique en solution du cation diazonium en cation aryle⁵⁵. Cette espèce, très réactive, peut s'additionner sur des noyaux aromatiques déjà greffés ou sur la surface de l'électrode (Schéma I-4).

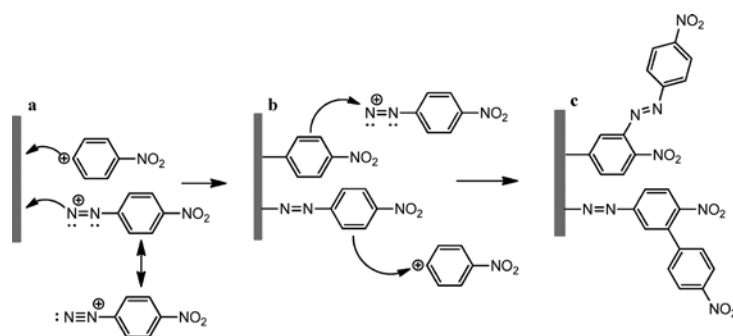


Schéma I-4 : Mécanisme proposé pour le greffage spontané de sels de diazonium sur un substrat d'or (repris de la référence 56).

Cette hypothèse a été testée en faisant varier plusieurs paramètres favorisant plus ou moins la production de ces cations aryles (exposition à la lumière, acidité du milieu, température ou présence de piègeur de radicaux). Au vu des résultats, les auteurs ont conclu que le mécanisme de greffage spontané est un mécanisme concerté reposant sur une attaque des précurseurs diazoniums et des cations aryles, sans pour autant exclure la possibilité du mécanisme radicalaire.⁵⁶

Ces greffages de précurseurs aryldiazonium ont inspiré d'autres techniques de fonctionnalisation non électrochimique. Ainsi, la réduction chimique⁵⁷, le chauffage⁵⁸, la lumière UV⁵⁹, l'exposition aux ultrasons⁶⁰, ou encore le broyage à billes⁶¹ ont démontré leur capacité à former des radicaux

permettant un greffage. L'ensemble de ces procédés a permis d'étendre la technique à la fonctionnalisation de matériaux non conducteurs, tels que des polymères³¹ ou des oxydes⁶².

D. Méthodes de contrôle de l'épaisseur des couches

La structure 3D engendrée par la génération de multicouches n'est pas de nature à permettre un bon contrôle du matériau. L'absence de contrôle induit une variabilité d'épaisseur, des problèmes de diffusion d'électrolyte au sein des couches et des transferts électroniques inhomogènes. Pour s'affranchir de ces limitations, l'accession à la monocouche est une voie privilégiée. Bidimensionnelle par essence, ce type d'édifices minimise les inhomogénéités et autorise une meilleure caractérisation des relations structure/propriétés.

Pour des applications visant à exploiter des effets électrochimiques (stockage d'énergie⁵¹, microélectronique⁶³, biocapteurs⁶⁴), il est essentiel que les entités immobilisées conservent, à la fois une exposition au milieu extérieur, et une communication électronique efficace avec le substrat.

Afin de limiter l'expansion du greffage, voire de le stopper à la monocouche, trois types de stratégies ont été élaborées ces 10 dernières années. Ces stratégies sont basées sur trois effets distincts : la gêne stérique limitant la polymérisation, le clivage de liaisons éliminant les surplus greffés et le contrôle de la diffusion pour abaisser la quantité de précurseurs à l'électrode.⁶⁵

1. Exploitation de la gêne stérique

La formation de multicouches est due à la présence de positions réactives sur les précurseurs diazonium. Le groupe de Jean Pinson a proposé de limiter la réactivité de ces positions en les substituant par des groupements tert-butyle. Le greffage du benzène diazonium a été comparé à celui de son homologue stériquement encombré (tétrafluoroborate de 3,5-bis-tert-butyl benzène diazonium). Le benzène diazonium conduit à la formation de multicouches, alors que le dérivé substitué produit des monocouches, ce qui confirme que la substitution des positions réactives est une approche efficace pour limiter la croissance de couche (Schéma I-5).⁶⁶

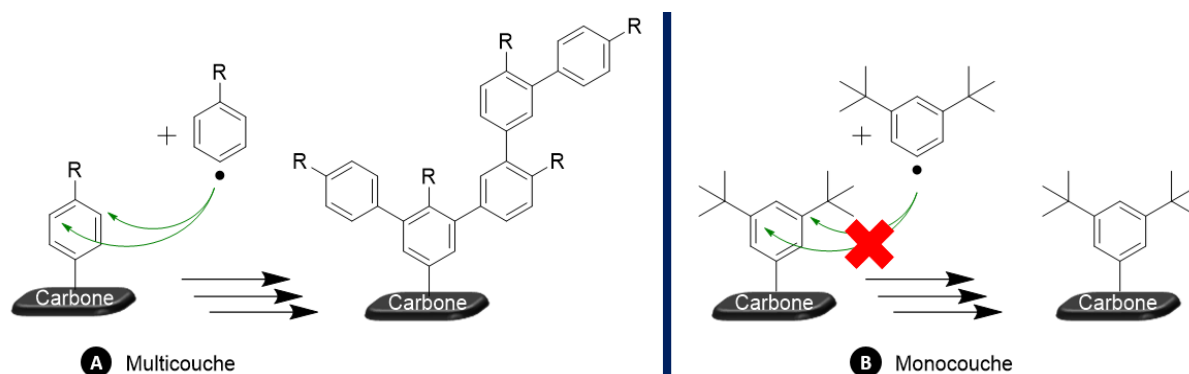


Schéma I-5 : (A) Greffage de précurseurs non protégés, (B) greffage de précurseurs portant des groupements encombrants.

Par la suite, une étude réalisée sur une série de diazoniums portant des groupements plus ou moins encombrants et placés sur les différentes positions du cycle aromatique a permis de comprendre l'influence de la gêne stérique sur le greffage. Des groupements 2-éthyle ou 2,6-diméthyle en position ortho du diazonium bloquent toute réaction des radicaux avec la surface, ce qui inhibe le greffage. Des substituants peu volumineux, tel que des méthyles, placés sur une ou plusieurs positions 3, 4 ou 5, ne génèrent pas suffisamment de gêne stérique pour empêcher la formation de multicouches. Seuls des groupements encombrants en position 3, 5 ou la substitution des positions 3, 4 et 5 par des groupes nitro, carboxy, ester, méthyle ou méthoxy se sont révélés efficaces pour supprimer la croissance de la couche (Schéma I-6).^{44,67}

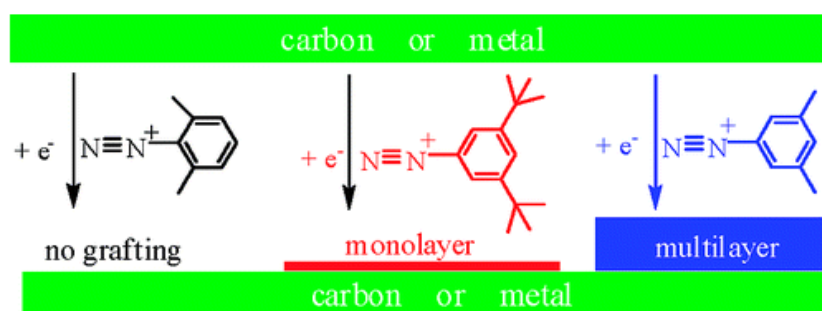


Schéma I-6 : Effet des différents groupements protecteurs sur le cycle benzylique des précurseurs aryldiazonium (repris de la référence 44).

En utilisant ce principe d'encombrement des sites réactifs, l'équipe de Jean-Christophe Lacroix a imaginé un complexe de ruthénium possédant un dérivé de l'aniline et des ligands encombrés ou non (Schéma I-7-A).⁶⁸ L'électrogreffage par diazotation in situ du composé encombré sur une électrode en H.O.P.G. forme une monocouche organisée à l'échelle moléculaire alors que le dérivé non encombré forme des multicouches non structurées. Cette stratégie peut donc conduire à un contrôle extrêmement efficace de l'organisation des couches à l'échelle moléculaire.

Se basant sur une approche multipodale, l'équipe de Corine Lagrost a synthétisé, puis greffé, des dérivés de calix[4]arène contenant 4 unités diazonium sur des électrodes de carbone et d'or⁶⁹. Des mesures par AFM, et éllipsométrie ont révélé que ces dérivés sont particulièrement efficaces pour lutter contre la formation de multicouches. La formation de monocouches très compactes a été attribuée à la géométrie des calix[4]arène. Les 4 unités diazonium fixées sur une face favorisent l'orientation du macrocycle face à la surface. Cette géométrie permet aux chaînes alkyle d'être orientées vers l'extérieur, ce qui protège les positions réactives (Schéma I-7-B).

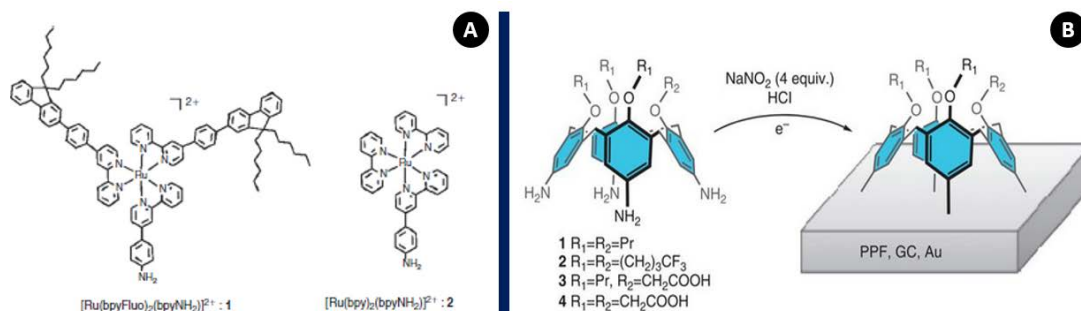


Schéma I-7: (A) Structure des complexes de ruthénium (repris de la référence 68), (B) schéma de l'électrogreffage du Calix[4]arène-tétradiazonium (repris de la référence 69).

2. Clivage de liaison

Cette technique permet d'obtenir une monocouche en éliminant l'excédent de structure polymérique. Pour cela, les précurseurs doivent posséder une liaison pouvant être clivée après un greffage électrochimique. En coupant cette liaison, seule la partie liée directement à l'électrode reste fixée, le surplus est éliminé par rinçage.

La première étude décrivant cette stratégie exploite les propriétés électrochimiques des liaisons disulfures qui peuvent être rompues par réduction électrochimique.⁷⁰ Le greffage d'un dérivé diazoté contenant un pont disulfure forme des multicouches, qui peuvent être électro-réduites à -0,2 V pour rompre la liaison soufre-soufre et ainsi éliminer les couches supérieures.^{71,72} Cette technique a été ensuite étendue à d'autres groupements sécables tels les hydrazines dont les multicouches peuvent subir une hydrolyse acide pour donner des monocouches benzaldéhydes (Schéma I-8).⁷³

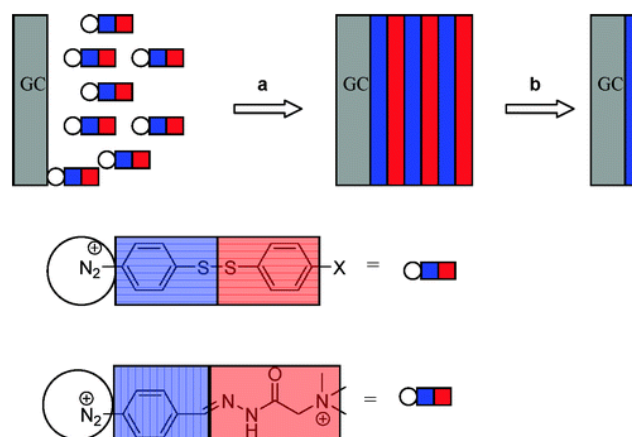


Schéma I-8: Illustration de l'approche « formation-dégradation » utilisée pour obtenir une monocouche de molécules attachées de manière covalente (repris de la référence 73).

L'utilisation de groupements protecteurs comme groupements clivables s'est avérée très efficace pour former des monocouches fonctionnalisées par tous types de groupements. Le groupe de Philippe Hapiot s'est concentré sur l'étude de couches réalisées à partir de dérivés 4-éthynylebenzène diazonium protégés par des groupements silylés (Schéma I-9-D).⁷⁴ Une fois greffés, les motifs éthynyles peuvent être déprotégés, ce qui élimine la couche supérieure et forme une

monocouche éthyne, dont la densité dépend de la taille des groupements protecteurs. Certains de ces groupes, tels que les motifs triisopropylsilyles ou tert-butoxycarbonyles permettent également de limiter la formation de multicouches en bloquant les sites réactifs par leurs encombrements stériques.⁷⁵ Cette stratégie a permis d'immobiliser des plateformes monocouches réactives, qui peuvent être post-fonctionnalisées par couplage chimique. Plusieurs équipes de recherches se sont appuyées sur ces résultats pour immobiliser et étudier des molécules cibles, à différentes fins applicatives.⁷⁶⁻⁸⁴ La formation de monocouches à partir de précurseurs protégés a, par ailleurs, été étendue aux greffages de diazoniums contenant des unités amine (Schéma I-9-A)^{85,86}, alcool (Schéma I-9-B)⁸⁷ ou acide carboxylique⁸⁸ (Schéma I-9-C).

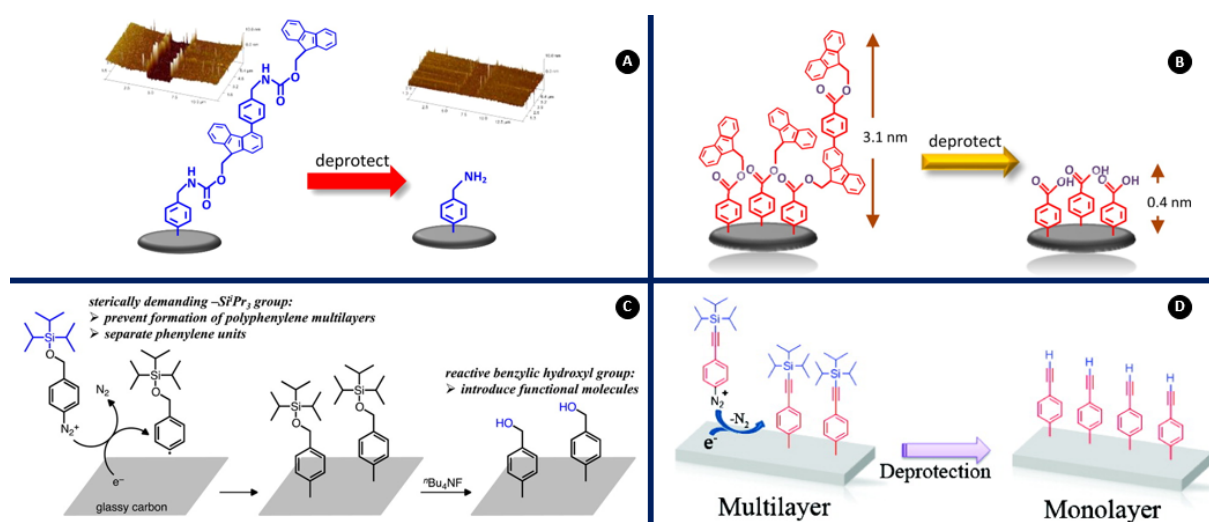


Schéma I-9 : Préparation de monocouches à terminaison : amine (A) (repris de la référence 85), acide carboxylique (B) (repris de la référence 88), alcool (C) (repris de la référence 87) et éthyne (D) (repris de la référence 74) par déprotection des couches greffées électrochimiquement à partir de précurseurs diazoniums.

3. Limitation de la diffusion des sels de diazonium

La concentration en précurseurs diazotés au voisinage de l'électrode est un facteur impactant la structuration des couches. En limitant la quantité de radicaux présents à l'interface électrode/solution, il est possible de limiter le nombre de molécules greffées. En mettant à profit cette stratégie, plusieurs approches ont montré leur aptitude à limiter la croissance polymérique.

i. Formation du diazonium par voie électrochimique

L'équipe de Kim Daasbjerg a généré des précurseurs diazonium par voie électrochimique oxydante, ce qui a permis de contrôler leur concentration dans la couche de diffusion de l'électrode. Pour cela, le N, N'-diphénylhydrazine a été oxydé afin de générer un acide capable de convertir l'aryltriazène en diazonium correspondant. En contrôlant la formation des précurseurs diazonium, il a été possible de contrôler l'épaisseur des couches (d'une submonocouche à une multicouche dense) en ajustant le nombre de cycles de génération-réduction électrochimique des diazoniums (Schéma I-10).⁸⁹

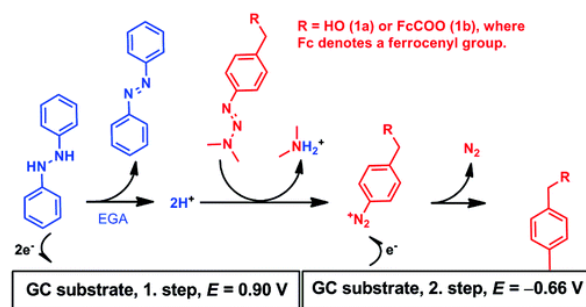


Schéma I-10 : Mécanisme suggéré pour l'électrogreffage de groupes aryle sur des surfaces de carbone en exploitant la réaction des aryltriazenes avec un acide électrogénéré (repris de la référence 89).

ii. Greffage électrochimique dans des liquides ioniques

La modification de substrat par réduction électrochimique de précurseurs diazonium dans des liquides ioniques a été introduite par Sabine Szunerits en 2008.⁹⁰ Jalal Ghilane et ses collaborateurs ont ensuite mis en évidence que le greffage dans ces solvants était fortement limité.⁹¹ La corrélation entre la viscosité des liquides ioniques et le taux de recouvrement, a montré que la diffusion des diazoniums dans des solvants plus ou moins visqueux impacte la quantité d'espèces greffées (Figure I-3).⁹² Des travaux postérieurs ont confirmé ces résultats, démontrant la pertinence de cette approche très généraliste, qui ne nécessite aucun effort de synthèse supplémentaire pour les précurseurs diazonium.^{93,94}

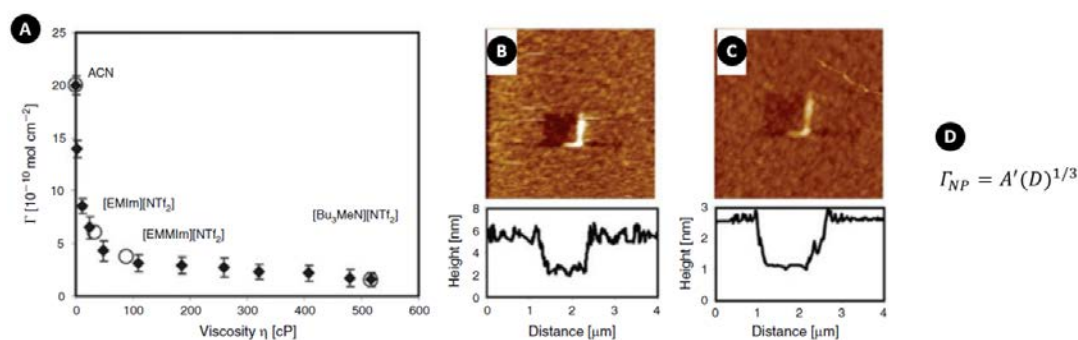


Figure I-3 : (A) Evolution du taux de recouvrement des groupes nitrophényle en fonction de la viscosité du milieu de greffage. (♦) Mélange acétonitrile / liquide ionique [Bu3MeN][NTf2], (○) solvant pur. (B, C) En haut : Image AFM de la zone retirée par scratching AFM. En bas : coupe de la rayure. (B) Greffage dans l'acétonitrile et (C) Greffage dans le liquide ionique [Bu3MeN][NTf2]. (D) Equation reliant la viscosité au taux de recouvrement (repris de la référence 91)

iii. Greffage contrôlé par un inhibiteur redox

Dans la même veine, l'équipe d'Eric Levillain et Tony Breton a développé une stratégie basée sur la maîtrise de la concentration des cations diazonium à l'interface électrode/solution. Il a été montré que l'ajout de 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH) dans la solution de greffage conduisait à la formation de monocouches, que ce soit sous induction électrochimique⁹⁵ ou en mode spontané⁹⁶. Des greffages par chronoampérométrie à différents potentiels ont montré que l'espèce active permettant de limiter le greffage est la forme réduite du DPPH.⁹⁷ En effet, la différence entre un greffage avec et sans DPPH n'est observable que lorsque le potentiel appliqué permet la réduction

du DPPH. Pour confirmer que l'inhibition du greffage est due à une réaction redox, et non à une réaction radicalaire, le DPPH a été remplacé par deux autres systèmes redox réversibles (2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone et chloranile). Dans ces cas, l'inhibition a alors été observée pour des potentiels de greffage permettant les réductions de ces nouveaux médiateurs redox. Il a été démontré, simulation à l'appui, que le contrôle du greffage est dû à une réaction redox croisée en solution entre le cation diazonium et le médiateur redox (Figure I-4).

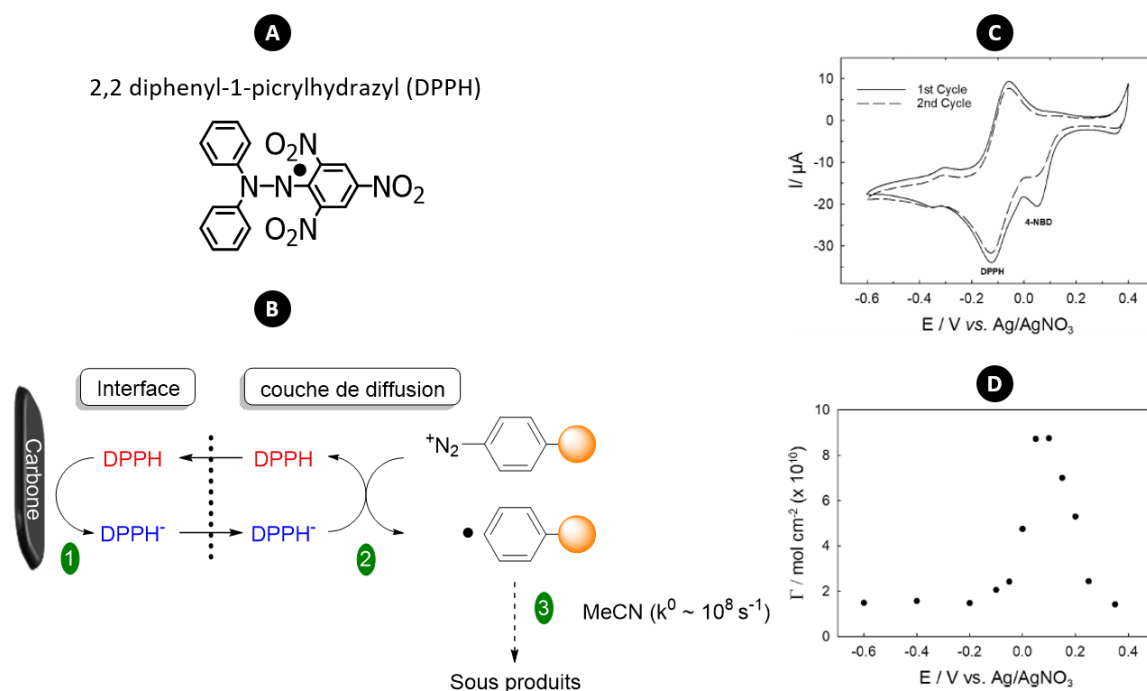


Figure I-4 : (A) 2,2 diphenyl-1-picrylhydrazyl. (B) Mécanisme d'inhibition du greffage par réaction redox croisée (repris de la référence 97). (C) 1^{er} et 2^{ème} cycle du voltampérogramme enregistré dans un mélange de 1 mM de 4-nitrobenzène diazonium et 2 mM de DPPH à 50 mV/s sur une électrode en carbone vitreux dans l'acétonitrile / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M. (D) Taux de recouvrement calculé à partir du signal voltampérométrique du nitrobenzène enregistré dans du KOH 0,1 M après électrogreffage par chronoampérométrie de 5 min à différents potentiels.

Le mécanisme proposé est le suivant : le DPPH se réduit à l'électrode (1), diffuse dans la couche de diffusion, puis réduit les précurseurs diazonium présents dans cette couche (2). Le système redox du DPPH étant réversible, le DPPH⁻ peut se régénérer à l'électrode, alors que le précurseur diazonium est consommé de manière définitive à distance de l'électrode (3). Une couche de diffusion contenant essentiellement le DPPH⁻ se forme alors rapidement interdisant l'approche de nouveaux précurseurs diazonium. Seuls les précurseurs diazonium suffisamment proches de l'électrode en début de greffage forment des radicaux susceptibles de réagir avec l'électrode. L'efficacité de l'inhibition est donc dépendante de la cinétique de réactions croisées entre l'inhibiteur réduit et le diazonium. Les concentrations en inhibiteur et en diazonium ainsi que leurs potentiels de réduction influencent donc la quantité finale de diazoniums greffés.

Une seconde étude a permis de montrer que l'oxygène moléculaire peut également être utilisé comme inhibiteur redox lors de greffage par chronoampérométrie.⁹⁸ Des diminutions importantes de l'épaisseur, de la résistance au transfert de charge et du taux de recouvrement électrochimique ont été observées lorsque le greffage se fait en présence d'oxygène à des potentiels inférieurs à -0,7 V vs Ag/AgNO₃ (Figure I-5). Le mécanisme n'a pas encore été démontré, mais il est probable que l'espèce superoxyde, O₂^{•-} joue le rôle de réducteur, au même titre que le DPPH[•].

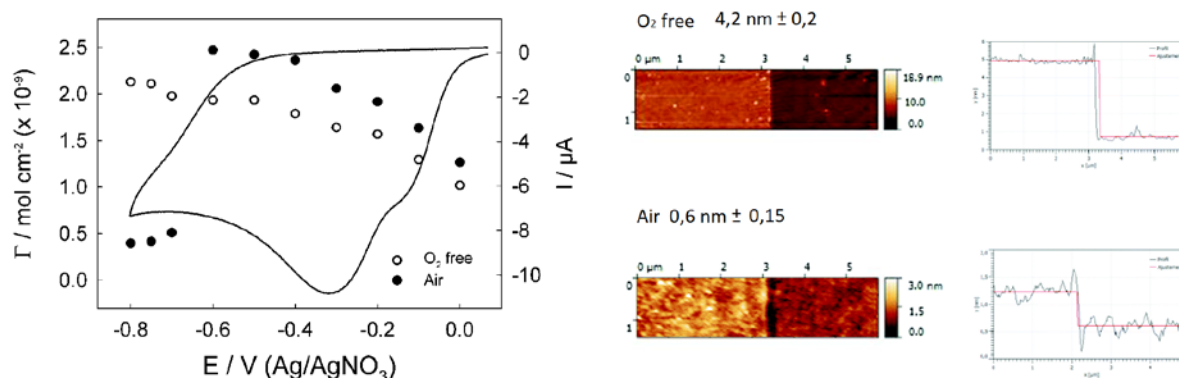


Figure I-5 : 1^{er} cycle du voltampérométrie enregistré dans 1 mM de 4-nitrobenzène diazonium à 50 mV/s sur une électrode en carbone vitreux dans l'acétonitrile / nBu₄NPF₆ 0,1 M. (●, ○) Taux de recouvrement calculé à partir du signal voltampérométrique du nitrobenzène enregistré dans du KOH 0,1 M après électrogreffage par chronoampérométrie de 5 min à différents potentiels en présence d'oxygène (●) ou en boîte à gants (○) (repris de la référence 98).

2. Préparation de couches mixtes

A. Introduction

La formation de couches mixtes confère aux électrodes des propriétés inhérentes à chacune des différentes espèces chimiques immobilisées. En fonction des problématiques visées, plusieurs types de couches mixtes peuvent être réalisés :

- Des couches possédant plusieurs propriétés complémentaires rendant l'électrode multifonctionnelle. Dans le cadre du développement de biocapteurs par exemple, il est nécessaire de pouvoir contrôler les propriétés d'espèces immobilisées, capables de reconnaître spécifiquement un analyte en solution. Ce contrôle des propriétés de reconnaissance spécifique de la surface fonctionnalisée peut être facilité par la co-immobilisation d'espèces permettant de limiter l'adsorption non spécifique d'espèces parasites présentes dans des milieux biologiques ;⁹⁹⁻¹⁰¹
- Des couches mixtes composées de molécules aux propriétés opposées. En contrôlant les proportions de chaque espèce, il est possible de moduler la propriété exploitée. Par exemple, en immobilisant des molécules hydrophiles et hydrophobes, il est possible de contrôler la mouillabilité de l'électrode ;¹⁰²

- Des couches mixtes basées sur des interactions entre les différentes espèces immobilisées pour générer de nouvelles propriétés. Par exemple, en co-immobilisant un centre complexant et une sonde redox, il est possible d'observer une transduction électrochimique liée à la complexation d'ions.¹⁰³ Il est également possible d'observer un transfert électronique entre un photosensibilisateur et une sonde redox.¹⁰⁴

Dans la plupart des cas, ces différentes couches mixtes ont été développées par l'intermédiaire de monocouches autoassemblées. Il est intéressant de transférer ces concepts sur des couches liées de façon covalente, formées à partir de la réduction de précurseurs diazonium. Cependant, la formation de couches mixtes à partir de ce procédé soulève un certain nombre de défis liés aux mécanismes de greffage, qui rendent difficile un contrôle précis de la structure et de la composition des couches. Ces dernières années, la compréhension et le contrôle du greffage ont permis de mieux appréhender la réalisation de ces couches mixtes.

B. Méthodes de greffage

Pour réaliser ces couches mixtes, plusieurs méthodes sont exploitables. La plus simple consiste à réduire simultanément les deux diazoniums cibles contenus dans une même solution de greffage. Il est également possible de réaliser des greffages successifs, ce qui induit des structures de couches différentes. Une troisième stratégie consiste à post-fonctionnaliser une couche simple (constituée d'un seul élément), avec plusieurs réactifs différents. Chacune de ces stratégies génère des structures caractéristiques, qui peuvent également être combinées entre elles pour obtenir des couches complexes.

1. Greffage simultané de deux diazoniums (ou co-greffage)

i. Principe

Le greffage simultané de deux diazoniums peut être réalisé par voltampérométrie ou par chronoampérométrie dans une solution contenant les deux précurseurs cibles (Schéma I-11). Cette méthode de fonctionnalisation en une étape a l'avantage d'être rapide à mettre en œuvre.

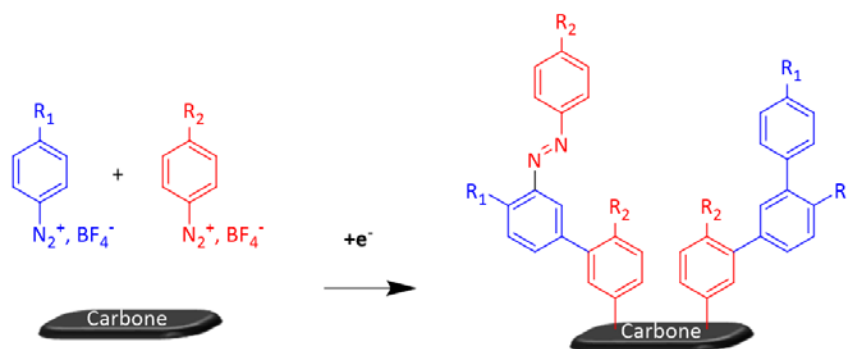


Schéma I-11 : Co-réduction de deux précurseurs diazonium.

En 2003, l'équipe de Dequaire a publié le premier exemple de couches mixtes réalisées à partir de la diazotation in situ d'un mélange d'acide aminohippurique et de nitroaniline. Les couches résultantes ont permis de fixer de manière covalente des brins d'ADN au sein d'une couche d'acides hippuriques, empêchant la formation de liaisons non spécifiques avec la surface de l'électrode.¹⁰⁵

L'équipe de Daniel Bélanger s'est intéressée à la structure des couches obtenues lors de co-greffages.¹⁰⁶ Pour cela, le greffage des couples 4-bromophényle diazonium / 4-nitrobenzène diazonium ou 4-bromophényle diazonium / N,N-diéthylaniline diazonium a été étudié. La quantification des composés présents dans les films par voltampérométrie cyclique et XPS démontre sans équivoque la formation de couches mixtes après un co-greffage. La composition des films indique que les précurseurs présentant les potentiels de réduction les moins négatifs sont majoritairement greffés. Par la suite, l'étude du greffage de huit autres couples a confirmé ces premières conclusions.¹⁰⁷

Comme lors d'un greffage simple, le co-greffage par voltampérométrie montre des vagues de réductions irréversibles lors du premier cycle. Les cycles suivants montrent une forte diminution des signaux redox traduisant une forte passivation des électrodes. La Figure I-6 est reprise de deux articles (Justin Gooding¹⁰⁰ et Mathieu Etienne¹⁰⁸), elle compare les voltampérogrammes enregistrés lors de co-réductions et ceux enregistrés lors des réductions isolées de chaque précurseur.

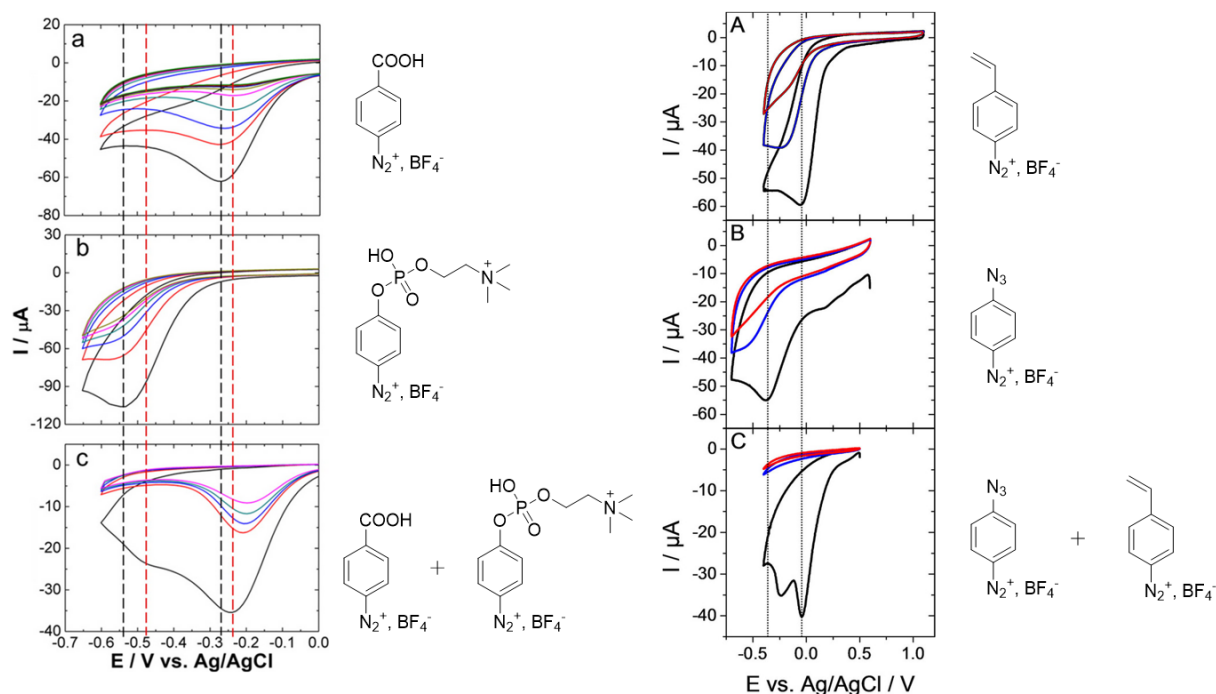


Figure I-6: (**Gauche**) Voltampérométrie cyclique enregistrée lors du greffage du 4-carboxyphényle diazonium (**a**), du 4-phosphorylcholinebenzène diazonium (**b**) et du mélange équimolaire de 4-carboxyphényle diazonium et de 4-phosphorylcholinebenzène diazonium (**c**) (repris de la référence 100). (**Droite**) Voltampérométrie cyclique enregistrée lors du greffage du 4-vinylènebenzène diazonium (**A**), du 4-azidobenzène diazonium (**B**) et du mélange équimolaire de 4-vinylènebenzène diazonium et de 4-azidobenzène diazonium (**C**) (repris de la référence 108).

Il apparaît que lors de la co-réduction, la vague principale correspond au précurseur ayant le potentiel de réduction le moins négatif et que la réduction du second précurseur soit fortement limitée. Cette observation illustre la raison du déséquilibre de proportions des deux précurseurs au sein des couches mixtes. Le précurseur possédant le potentiel de réduction le moins négatif se réduit en premier, et génère une passivation importante, limitant de fait la réduction du second précurseur, et donc son immobilisation. De fortes dilutions du diazonium possédant le potentiel de réduction le moins négatif (proportions molaires de 1:100¹⁰⁹ ou 1:10 000¹⁰⁰) sont nécessaires pour limiter son immobilisation (dilutions surfaciques respectivement de 1:3 ou 1:6). Ces études montrent que l'électrogreffage simultané rend le contrôle de la composition difficile lorsque les deux diazoniums possèdent un potentiel de réduction différent. Dans le cas de précurseurs diazonium présentant des potentiels de réduction proches, le contrôle semble plus aisé, ce qui s'explique par une réduction simultanée des deux précurseurs diazonium.¹¹⁰

Les voltampérogrammes de la Figure I-6 montrent également que lors d'un co-greffage, les potentiels de pics de réduction des différents diazoniums peuvent se décaler vers des potentiels plus positifs. Ces effets n'ont pour le moment pas été expliqués, mais sont probablement dus à des interactions entre les différents précurseurs.

ii. Mise en évidence d'interactions entre les différents précurseurs

Cas d'interaction électrostatique :

En s'intéressant au co-greffage du 4-sulfophényle diazonium et du 4-triméthylammonio-phényle diazonium, le groupe de Justin Gooding a pu observer que des interactions électrostatiques entre les deux précurseurs diazonium avaient un impact très important sur les proportions de molécules immobilisées (Schéma I-12).¹¹¹ Le rapport surfacique des deux dérivés est constant (1:1), quels que soient les rapports molaires utilisés dans la solution de greffage (3:7, 7:3 et 1:1) et malgré des potentiels de réduction différents des deux précurseurs ($\Delta E = 0,12$ V). Ce phénomène se traduit par l'apparition d'une seule vague de réduction décalée de 0,28 V vers les potentiels positifs par rapport au potentiel de réduction du diazonium le plus facile à réduire. Le film résultant présente des propriétés zwitteroniques connues pour limiter l'adsorption de protéines chargées.

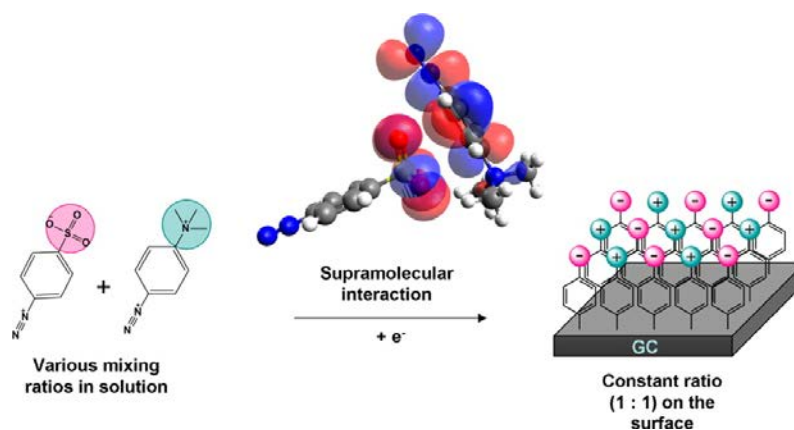


Schéma I-12 : Co-greffage du 4-sulfophényle diazonium (SO_3^-) et du 4-triméthylammoniphényle diazonium ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) (repris de la référence 111).

Cas du greffage d'iodure d'alkyle :

L'électrogreffage d'iodures d'alkyle se fait par réduction électrochimique à des potentiels fortement négatifs (-1,9 V vs Ag/AgCl). Afin de greffer ces iodures à des potentiels plus accessibles, l'équipe de Fetah Podvorica a eu l'idée d'utiliser la réduction de précurseurs diazonium pour initier la réduction des iodures. Il a ainsi été démontré que les radicaux formés à partir de la réduction [R1] de précurseurs diazonium peuvent être transférés sur l'iodure d'alkyle [R2] qui peut alors se greffer à la surface des électrodes [R3] (Schéma I-13).¹¹² Les diazoniums mis en jeu dans cette réaction ne peuvent pas se greffer sur la surface puisqu'ils ont été sciemment choisis avec des positions 2 et 6 occupées. Des couches issues de précurseurs iodure ont ainsi pu être obtenues à un potentiel décalé anodiquement de 1,7 V par rapport au potentiel de réduction de l'iodure seul.

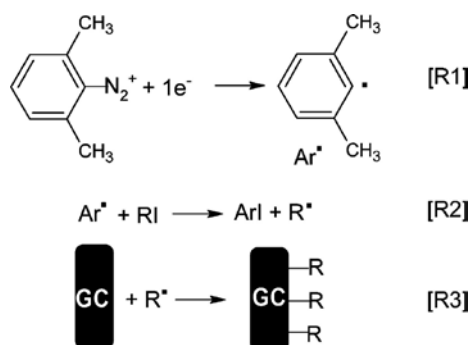


Schéma I-13 : Mécanisme de greffage des iodures d'alkyl initié par la réduction de précurseurs diazonium (repris de la référence 112).

A partir de ce mécanisme de transfert de radical, il a été possible de réaliser des couches mixtes. Pour cela, un précurseur diazonium apte à se greffer a été réduit en présence de précurseurs iodure.¹¹³ La réduction de ce diazonium a permis de le greffer sur l'électrode, mais il a également initié le greffage de l'iodure d'alkyle. La composition des couches obtenues a pu être modulée en modifiant la procédure de greffage.

Cette étude démontre que des interactions entre les différents précurseurs, qu'elles soient électrostatiques ou réactionnelles, peuvent avoir lieu même s'ils sont caractérisés par des potentiels

de réduction très différents. Des transferts de radicaux sont donc tout à fait envisageables lors de greffages simultanés de deux diazoniums.

iii. Greffage de diazoniums multifonctionnels

Pour s'affranchir des contraintes liées à l'hétérogénéité des co-dépôts, il est possible de greffer des précurseurs diazonium contenant plusieurs motifs cibles. L'exemple le plus intéressant est le greffage des calix[4]arènes, dont les quatre cycles peuvent être fonctionnalisés par des motifs différents.

Dans une première étude, Corine Lagrost et son équipe ont synthétisé des calix[4]arènes substitués par un groupe acide carboxylique et trois groupes n-propyle. La post-fonctionnalisation de ce motif carboxylique avec un motif ferrocène a permis d'évaluer le taux de recouvrement électrochimique des calix[4]arènes ($\Gamma = 6,9 \pm 0,6 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$), qui est proche de celui obtenu pour des SAMs de calix[4]arènes équivalentes (Schéma I-14).⁶⁹

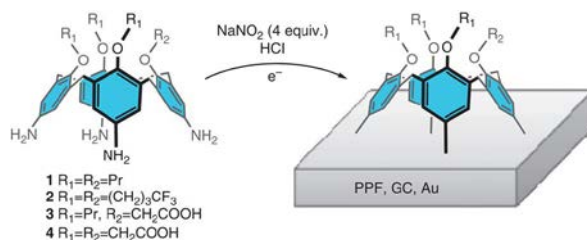


Schéma I-14 : Représentation du greffage électrochimique de calix[4]arènes différemment substitués (repris de la référence 69).

Le greffage simultané de deux calix[4]arènes fonctionnalisés différemment ($((CH_2)_3CF_3)_4$ ou $(CH_2COOH)_4$) a également été mené.¹¹⁰ Des analyses XPS ont montré que les proportions des espèces immobilisées reflétaient les proportions mises en œuvre en solution. L'utilisation de dérivés calix[4]arènes s'est donc révélée efficace pour obtenir des couches mixtes possédant une structure contrôlée (composition et épaisseur), mais la synthèse ardue de ces composés reste un facteur limitant la généralisation de l'approche.

iv. Conclusion

Les proportions des différentes espèces greffées sur la surface sont dictées par les propriétés intrinsèques de chaque précurseur. Ces différentes propriétés, notamment le potentiel de réduction, ont une influence majeure sur les couches obtenues et semblent primer sur les paramètres extérieurs tels que la concentration des différents diazoniums en solution. Pour certains couples de diazoniums, il semble presque impossible de contrôler la composition des couches générées en jouant sur les concentrations des précurseurs. Lors du greffage de ces mélanges, les mécanismes réactionnels peuvent être significativement modifiés par des interactions entre les différentes

espèces en solution. Cela complique la compréhension du greffage, et génère une incertitude importante sur la structure des multicouches.

2. Greffages séquentiels

Le greffage séquentiel consiste à réaliser une suite de greffages indépendants sur une même électrode (Schéma I-15).

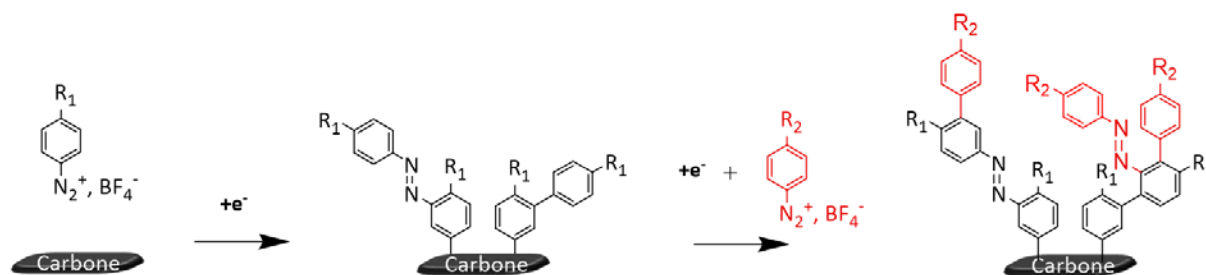


Schéma I-15 : Greffage successif de deux précurseurs diazonium.

Dans cette partie, les couches mixtes présentées peuvent être réalisées par le greffage successif de deux diazoniums ou par le greffage d'un diazonium suivi du greffage d'une autre espèce chimique induisant un lien covalent. Ces techniques de greffage séquentiel ont d'abord permis de mieux comprendre les mécanismes de croissance des couches monofonctionnelles. Elles ont également démontré leur efficacité pour l'obtention de couches mixtes ayant des structures définies. Pour finir, le greffage séquentiel permet également d'ajouter des étapes intermédiaires utiles pour modifier chimiquement ou structurellement la couche avant le second greffage.

i. Greffages successifs de deux diazoniums

La structure des couches mixtes réalisées par plusieurs étapes de greffage peut être considérée comme un empilement de strates. Cette structure peut facilement être contrôlée en modifiant les conditions de greffage de chaque strate et l'ordre des couches. La structure de ces couches est donc intuitivement plus facile à appréhender que celle des couches mixtes réalisées par co-greffage.

Les équipes de Kim Daasbjerg et d'Alison Downard ont exploité le greffage séquentiel pour comprendre l'activité électrochimique des motifs nitrobenzène¹¹⁴ ou nitroazobenzène⁴³ présents dans les couches. Pour cela, différents enchaînements de couches ont servi à espacer les motifs d'intérêt de l'électrode ou à les isoler de la solution électrolytique (Schéma I-16).



Schéma I-16 : Structure des différentes couches mixtes obtenues par greffages successifs du nitrobenzène diazonium et d'un second précurseur diazonium (repris de la référence 114).

Ces différentes conditions de greffage ont permis de générer des couches/strates plus ou moins épaisses. En reliant les différentes signatures redox aux structures des couches mixtes, des

hypothèses sur l'activité électrochimique des motifs encapsulés dans la couche ont pu être émises. Par exemple, l'utilisation d'une couche organique permettant d'écarter les motifs nitrobenzène de l'électrode ralentit considérablement le transfert électronique, lorsque celui-ci est mesuré en milieu organique aprotique.

Le greffage séquentiel a également été exploité pour contrôler les proportions des différents précurseurs greffés. Justing Gooding a réalisé des capteurs électrochimiques constitués d'une faible proportion de sondes et d'une forte proportion d'espèces limitant l'adhésion non spécifique. Pour cela du phénylphosphorylcholine diazonium (PPC) (limitant l'adhésion non spécifique) et du carboxyphényle diazonium (permettant une post-fonctionnalisation avec une sonde redox) ont été immobilisés soit par co-greffage soit par greffage consécutif (Schéma I-17). Le greffage consécutif a permis d'immobiliser une faible quantité de motifs carboxyphényle sur une couche de PPC préalablement greffée. Pour cela, le second greffage a été réalisé en quelques secondes à l'aide d'une solution très diluée pour limiter au maximum la concentration surfacique des motifs carboxyphényle. Les proportions finales obtenues ont été estimées à 200:1 contre 1:6 pour le greffage simultané utilisant des concentrations équivalentes.¹⁰⁰

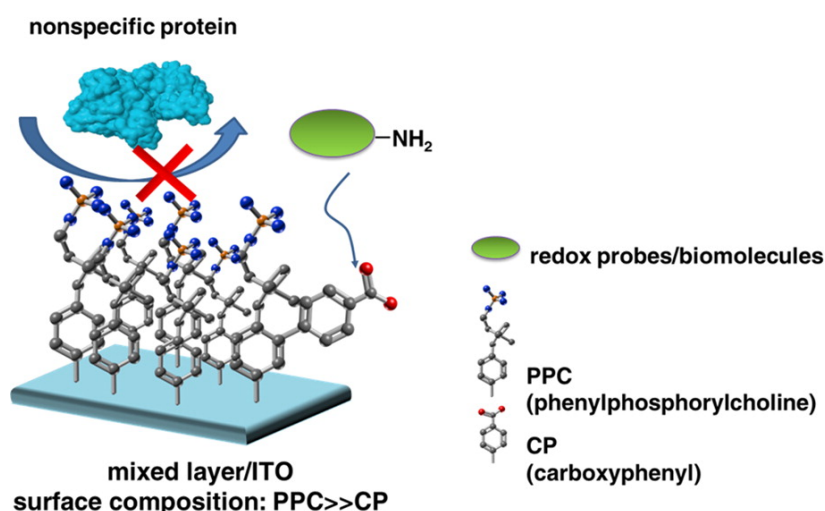


Schéma I-17 : Couche mixte obtenue par un greffage successif du phénylphosphorylcholine diazonium puis du 4-carboxyphényle diazonium (repris de la référence 100).

ii. Modification chimique des couches intermédiaires

Lors de la déprotection de couches réalisées par réduction électrochimique de précurseurs diazonium portant des groupements protecteurs, une certaine porosité se forme. Cette porosité peut être comblée en immobilisant, par voie électrochimique, un second précurseur. La quantité de molécules immobilisées lors du second greffage dépend de la porosité générée qui est caractéristique du groupement protecteur utilisé.⁷⁴

L'équipe de Jean Christophe Lacroix a étudié le greffage du bithiophène-2-yl diazonium en milieu aqueux en présence de cyclodextrine. Cette dernière joue le rôle d'hôte pour le motif

bithiophène lors du greffage, ce qui rend le diazonium soluble dans l'eau. La couche résultante est constituée d'oligomères bithiophène-phenyle inclus dans la cyclodextrine. En présence de sondes redox (à sphère externe), cette couche possède des propriétés électrochimiques assimilables à une diode de type P. En retirant la cyclodextrine, une porosité moléculaire se forme dans la couche, entraînant la perte des propriétés de diode. Une seconde étape de greffage avec du 4-nitrobenzène diazonium permet de combler cette porosité, ce qui régénère les propriétés de diode (Schéma I-18).⁹⁹

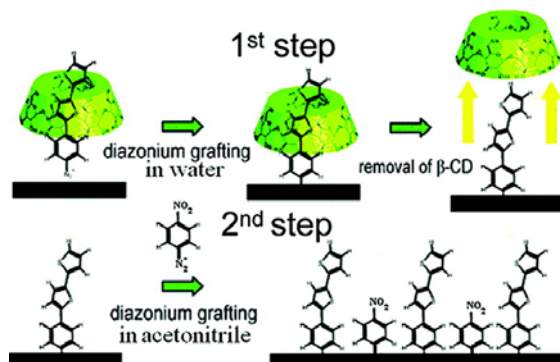


Schéma I-18 : Etapes de greffage conduisant à la formation d'une couche mixte de bithiophène-phenyle / nitrobenzène (repris de la référence 99).

Philippe Hapiot et ses collaborateurs ont réalisé des couches mixtes constituées d'éthynylebenzène et de nitrobenzène par une stratégie similaire.¹¹⁵ Il a été montré que l'accessibilité des motifs éthynyle (après déprotection) dépend de l'ordre des différentes étapes de fonctionnalisation (Schéma I-19).

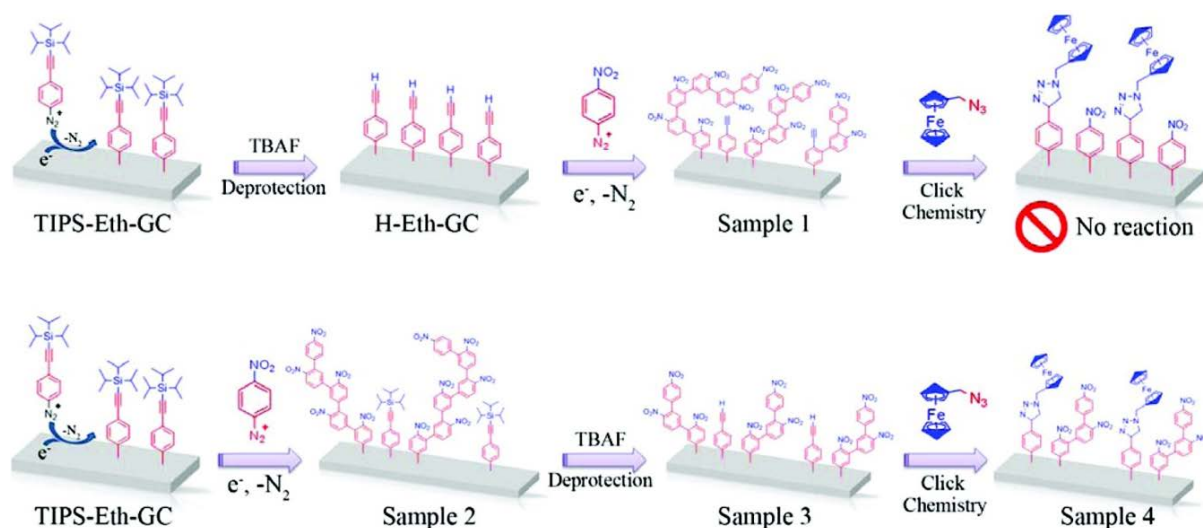


Schéma I-19 : Séquences de greffage mettant en évidence l'importance de l'ordre des étapes de fonctionnalisation (repris de la référence 115).

Pour cela, deux séquences de greffage ont été adoptées. La première étape est identique pour les deux séquences et consiste à greffer le 4-((triisopropylsilyl)éthynyle)benzène diazonium. Les deux étapes suivantes qui sont interverties en fonction de la séquence choisie sont la déprotection

de la couche TIPS et le greffage du second diazonium. L'étape finale est une post-fonctionnalisation des couches par une réaction de chimie click avec les motifs éthyles. Les couches finales montrent que les deux enchaînements permettent de greffer le nitrobenzène. En revanche, la post-fonctionnalisation n'est possible que si le second greffage a lieu avant la déprotection des fonctions éthynyles, ce qui permet de conserver une nanoporosité nécessaire pour la réaction de chimie click. Le second greffage comble une partie de la porosité présente dans la première couche et introduit une fonctionnalité nitro au sein de la couche organique. Ce motif peut ensuite être réduit en amine pour réaliser une seconde post-fonctionnalisation.

Le groupe d'Alison Downard a ensuite étendu l'approche en remplaçant le second greffage réalisé avec un précurseur diazonium, par le greffage électrochimique d'une arylhydrazine¹¹⁶ ou par le greffage spontané d'une amine¹¹⁷. Ces deux approches ont l'avantage de permettre de former des monocouches mixtes.

Au bilan, cette approche permet d'obtenir des couches mixtes liées de manière covalente à l'électrode, mais le contrôle des proportions de chaque motif n'est pas possible puisque la quantité de molécules greffées lors de la seconde étape dépend de la porosité générée lors de la déprotection.

iii. Modification structurale des couches intermédiaires

Au-delà du contrôle des proportions des différents composants et de la formation de structures de couches empilées, il est également possible de contrôler spatialement les différentes composantes d'une couche mixte. Cependant, cette structuration ne peut se faire qu'à l'échelle micrométrique en raison des techniques physiques utilisées. Le principe consiste à limiter spatialement la première fonctionnalisation, puis à réaliser un second greffage sur les zones nues. Pour pouvoir structurer ces couches en différentes zones, il est alors indispensable que la première couche passive totalement l'électrode afin d'éviter la formation d'une couche supplémentaire lors du second greffage.

Pour limiter spatialement le premier greffage, l'équipe d'Alison Downard a utilisé des moules structurés en poly(diméthylsiloxane) (PDMS) plaqués sur une électrode PPF (Figure I-7-A).¹¹⁸ Le groupe de Daniel Bélanger a, quant à lui, utilisé l'adsorption auto-organisée de billes nanométriques de polystyrène sur la surface des électrodes de carbone (Figure I-7-B)¹¹⁹.

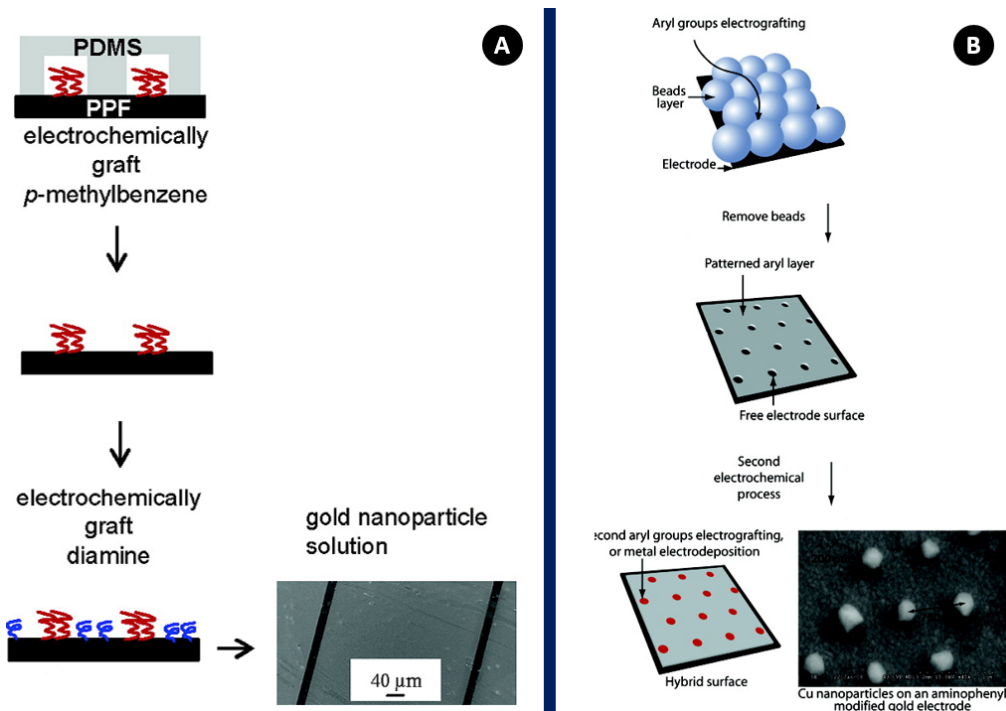


Figure I-7 : Greffage structuré par lithographie douce (repris de la référence 118) (A). Greffage d'une surface couverte de microbilles formant un réseau de trous fonctionnalisables (repris de la référence 119) (B).

A la suite du premier greffage, les moules en PDMS (ou les billes en polystyrène) peuvent être retirés, laissant apparaître des zones non greffées. Ces zones, reprenant le motif du masque ou la structure hexagonale des billes de polystyrène, sont ensuite utilisées comme électrodes pour déposer électrochimiquement une nouvelle couche de diazonium.

Une dernière technique consiste à exploiter la structuration de l'électrode native pour imposer la structure des couches organiques. L'équipe de Susan M. Brozik a utilisé une plateforme constituée de 2151 électrodes adressables sur lesquelles une couche de nitrobenzène a été greffée. Par la suite, seule une sélection des électrodes a subi une réduction électrochimique pour former des motifs amines. Ces motifs ont alors été post-fonctionnalisés par une molécule d'intérêt (Schéma I-20).¹²⁰

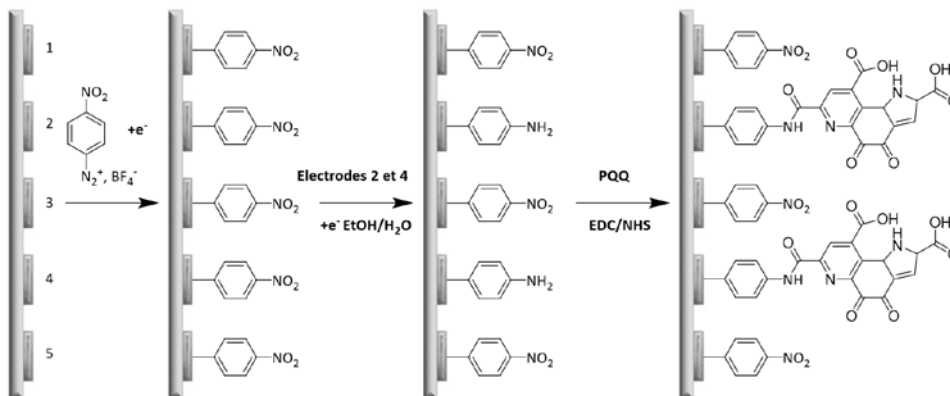


Schéma I-20 : Fonctionnalisation d'une électrode multicanaux (repris de la référence 120).

Toutes ces structurations par zones des électrodes peuvent se révéler très intéressantes dans certaines applications, notamment pour la préparation de biocapteurs. Il est possible, en immobilisant une sonde différente sur chaque canal, d'obtenir des sondes multi-analytes performantes et robustes.

3. Post-fonctionnalisation par des binaires

La post-fonctionnalisation consiste à immobiliser des molécules cibles en les couplant chimiquement avec des plateformes réactives formées à partir de la réduction électrochimique de précurseurs diazonium. C'est une technique qui s'est révélée très efficace pour immobiliser de manière covalente des molécules incompatibles avec l'électrogreffage. Pour obtenir des couches mixtes, il suffit de faire réagir un mélange de molécules cibles avec une surface préalablement fonctionnalisée par une couche réactive (Schéma I-21).

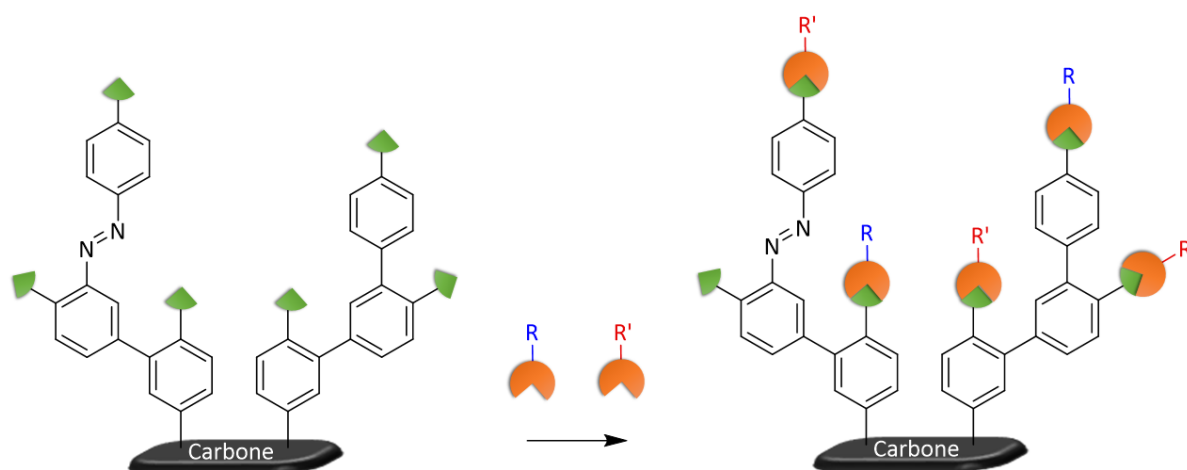


Schéma I-21 : Réaction de post-fonctionnalisation mixte entre une plateforme réactive et un mélange de deux réactifs cibles.

Stephen E. Creager et son équipe ont réalisé des couches mixtes par post-fonctionnalisation sur des électrodes de carbone vitreux réticulé et ont étudié l'adhésion non spécifique d'enzymes sur ces surfaces en vue de créer des biocapteurs. Les couches organiques ont été réalisées en deux étapes : le greffage du carboxyphényle diazonium sur l'électrode de carbone, suivi d'une post-fonctionnalisation par couplage peptidique. Pour cette seconde étape, deux cibles ont été étudiées :

- un polymère PEG (PolyEthylène Glycol) destiné à limiter l'adhésion non spécifique
- le même polymère PEG fonctionnalisé avec un motif permettant d'immobiliser la sonde redox.

Des couplages avec l'une, l'autre, ou les deux cibles ont été réalisés. Toutes ces réactions se sont avérées efficaces pour fixer les différentes molécules. La surface fonctionnalisée uniquement avec le PEG a montré une meilleure efficacité pour limiter l'adsorption non spécifique. La surface fonctionnalisée uniquement avec la sonde redox a montré de bonnes performances de détection, mais l'adhésion non spécifique des enzymes a limité ces performances dans le temps. Finalement, la

couche mixte a montré des propriétés intermédiaires permettant à la fois la détection d'analytes et limitant l'adhésion non spécifique.¹²¹

Ce type de post-fonctionnalisation mixte a également été réalisé sur des électrodes modifiées par des nano-oignons. Pour cela, des couches constituées de motifs carboxyphényle ou 4-maléimidephényle ont été préparées avec les précurseurs diazonium équivalents. L'acide carboxylique a permis de réaliser des couplages peptidiques avec des dérivés amine, et le 4-maléimidephényle a été mis à profit pour fixer des dérivés thiols. En utilisant des proportions de 1:100 ils ont pu immobiliser avec succès les deux molécules cibles sur les plateformes maléimide ou carboxylique (un brin d'ADN et un alcool).¹²²

La plupart des études relatives à la préparation de couches mixtes dédiées à la résistance à l'adhésion sont centrées sur l'efficacité de la détection d'analytes. On peut regretter que ces études ne se focalisent pas davantage sur la structure des couches ou le rendement de post-fonctionnalisation, pour lesquels très peu de données existent.

Des post-fonctionnalisations mixtes ont également été réalisées sur des nanoparticules telles que des nanotubes de carbones¹²³ (Schéma I-22) ou des feuillets de MO_2S ¹²⁴. Pour cela ces nanoparticules ont préalablement été fonctionnalisées par un greffage spontané de l'azidobenzène diazonium. Les réactions de cycloaddition entre l'azoture greffé et un alcyne (CuAAC) en solution se sont révélées efficaces. Par la suite, le couplage de mélanges équimolaires de deux alcynes différents a été étudié et a montré une post-fonctionnalisation équivalente des deux alcynes.

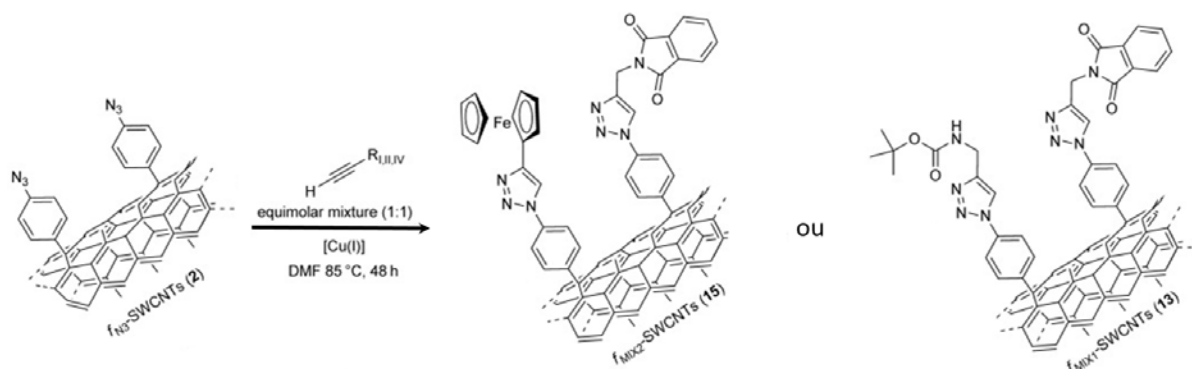


Schéma I-22 : Post-fonctionnalisation mixte par CuAAC de nanotubes de carbone à fonctionnalité azoture (repris de la référence 123).

Les quatre articles précédemment cités constituent l'intégralité (à notre connaissance) des travaux effectués sur la post-fonctionnalisation par couplage chimique simultané d'un mélange de deux molécules cibles sur une plateforme réactive obtenue par réduction de précurseurs diazonium. Ces travaux ont démontré l'efficacité de ces post-fonctionnalisations mixtes pour immobiliser deux espèces, mais n'ont pas pour objectif de contrôler les proportions des molécules immobilisées.

Les réactions de post-fonctionnalisation peuvent également être électroinduites. Shoko Kume a étudié la post-fonctionnalisation d'une plateforme éthyne monocouche par l'intermédiaire de deux

réactions de couplage : le couplage d'un azoture par une CuAAC catalysé par le cuivre I et le couplage d'un éthyne *via* un couplage de Glaser-Hay catalysé par du cuivre II. Dans un premier temps, la génération des catalyseurs par voie électrochimique (Cu^+ ou Cu^{2+}) a démontré que ces deux réactions de post-fonctionnalisation pouvaient être initiées et contrôlées efficacement par voie électrochimique. Par la suite, les deux réactifs (azoture et éthyne) ont été introduits dans une même solution en présence de cuivre. En imposant le potentiel adéquat, il a été possible de générer sélectivement du cuivre I ou du cuivre II, permettant alors d'activer une des deux réactions de post-fonctionnalisation. En alternant les potentiels imposés sur l'électrode, il a été possible de former séquentiellement le cuivre I ou II ce qui a permis d'immobiliser les deux réactifs (azoture et éthyne) à la surface des plateformes.¹²⁵ (Schéma I-23)

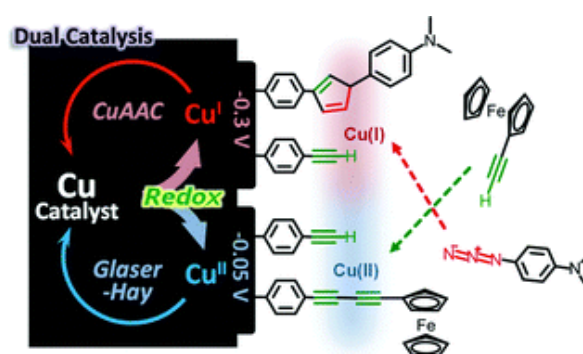


Schéma I-23 : Réactions électro-contrôlées (CuAAC / Glaser-Hay) sur une plateforme éthyne (repris de la référence 125).

C. Applications

Des brevets exploitant des couches obtenues à partir du greffage de précurseurs diazonium ont atteint le stade de la commercialisation.^{126,127} Le très large spectre applicatif de cette technique en fait un domaine de recherche encore vaste et prometteur.

1. Electrocatalyse

En électrocatalyse, des couches mixtes peuvent être utilisées pour immobiliser plusieurs centres catalytiques. Ces centres actifs peuvent avoir des propriétés catalytiques exaltées par effet synergique,¹²⁸ ou ils peuvent générer une succession de réactions catalytiques par l'intermédiaire des différents sites fonctionnels.¹⁰⁸

Suivant cette voie, Barbara A. Meresserle et ses collaborateurs ont élaboré un catalyseur hétérogène constitué de deux centres catalytiques permettant une hydroamination (complexe de rhodium et d'iridium).¹²⁸ Les données acquises ont démontré que les couches mixtes conduisaient à des catalyseurs plus efficaces que leurs équivalents monométalliques.

Le groupe de Mathieu Etienne a développé une plateforme réactive contenant deux groupements post-fonctionnalisables par co-greffage du vinylbenzène diazonium et de

l'azidobenzène diazonium.¹⁰⁸ Cette plateforme a été utilisée pour immobiliser deux catalyseurs ; l'un biologique, dépendant de la NAD (D-sorbitol déshydrogénase), et l'autre, moléculaire [$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{Cl}]^+$, permettant régénérer NADH en réduisant électrochimiquement le NAD^+ (Schéma I-24).

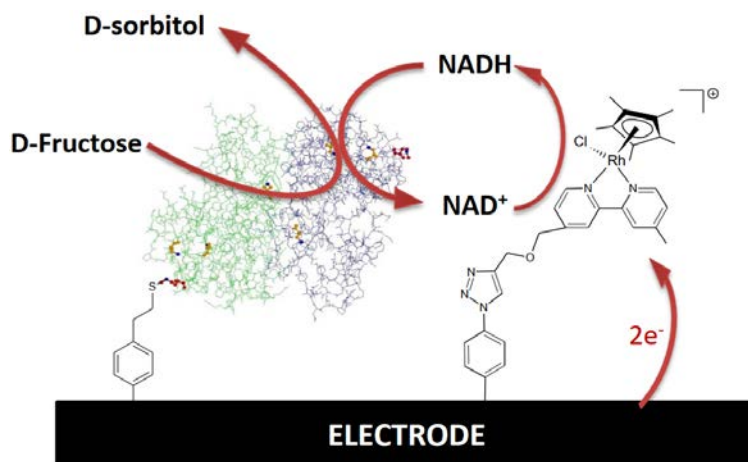


Schéma I-24 : Electrocatalyse du D-fructose par une électrode fonctionnalisée par une couche mixte contenant deux centres actifs (repris de la référence 108).

L'électrode modifiée par ces deux centres catalytiques permet la cascade de réactions nécessaires à la réduction du D-fructose en présence de NAD^+ en solution.

2. Biocapteur / Biocatalyse

La réalisation d'électrodes compatibles avec des milieux biologiques concerne la plupart des recherches portant sur l'élaboration de couches mixtes par réduction de diazoniums. En effet, pour la détection d'analytes ou pour la catalyse enzymatique, les couches organiques doivent présenter une résistance à l'adhésion non spécifique et doivent contenir des centres actifs permettant la détection d'analytes.

Les propriétés limitant l'adhésion non spécifique sont généralement conférées par des chaînes polyéthylène glycol¹⁰⁹ ou encore par des composés zwitterioniques¹²⁹. Des propriétés équivalentes à ces derniers ont pu être obtenues à partir du co-greffage du 4-sulfophényle diazonium et du 4-triméthylammoniphényle diazonium.¹¹¹

Dans l'optique de réaliser des biocapteurs, ces couches antisalissures sont généralement co-greffées en présence de diazoniums introduisant des groupements fonctionnels post-fonctionnalisables. Le groupe de Sook Mei Khor a élaboré deux plateformes remplissant ces critères. Pour cela, trois diazoniums ont été greffés simultanément : le couple 4-sulfophényle diazonium / 4-triméthylammoniphényle diazonium limite l'adhésion non spécifique et, le troisième diazonium introduit un motif autorisant un couplage chimique (le carboxyphényle ou l'aminophényle diazonium) (Schéma I-25).¹³⁰

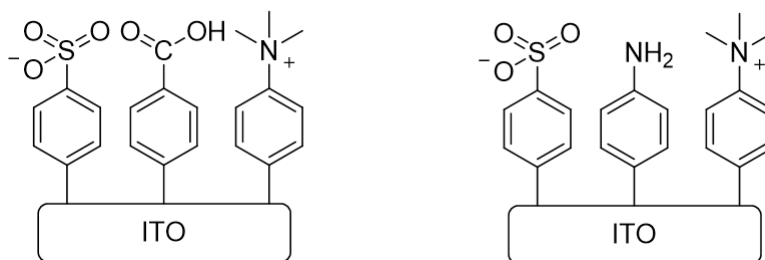


Schéma I-25 : Plateformes mixtes post-fonctionnalisables et présentant des propriétés antisalissures (repris de la référence 130).

Leur étude a ainsi montré que ces couches contenant trois espèces chimiques différentes étaient très efficaces pour limiter l'adsorption spécifique des protéines chargées et pouvaient être post-fonctionnalisées pour immobiliser des biomolécules. Ces couches mixtes constituent une base utilisée par plusieurs équipes de recherche pour élaborer différents types de biocapteurs.^{131–137}

L'équipe de Justin Gooding a montré que l'encombrement des surfaces par des biomolécules pouvait diminuer la sensibilité des capteurs pour la détection des molécules cibles en solution.¹⁰⁹ Pour cela, plusieurs biocapteurs similaires ont été réalisés à partir d'une plateforme préparée avec différentes proportions d'un dérivé diazonium contenant une chaîne PEG et d'un dérivé diazonium olygo(phényleéthynyle). Le premier précurseur a été sélectionné pour limiter l'adsorption non spécifique et le second a été utilisé pour lier la sonde redox permettant une reconnaissance électrochimique (Schéma I-26).

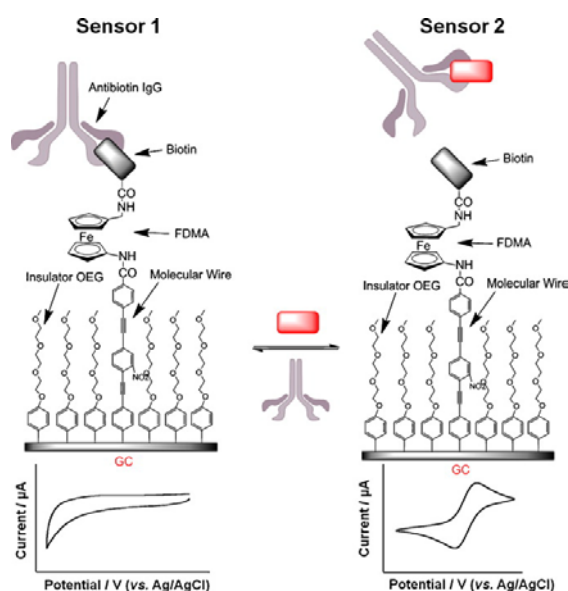


Schéma I-26 : Structure et réponse électrochimique des couches mixtes utilisées dans les biocapteurs (repris de la référence 109).

La sensibilité du biocapteur s'est révélée optimale lorsque le co-greffage est réalisé avec des proportions de diazoniums en solution de 50:1. Comme évoqué dans les parties précédentes, ces proportions en solution ne reflètent pas celles obtenues sur surface. Ici, le ratio de motifs de couplage a été mesuré *via* le signal électrochimique des motifs ferrocène post-fonctionnalisés. Le

signal redox du ferrocène obtenu dans ces couches 50:1 n'est pas maximal, mais le rapport signal sur bruit de ces couches l'est, ce qui montre que l'accessibilité accrue des motifs de reconnaissance augmente la sensibilité du biocapteur.¹⁰⁹

Outre conférer des propriétés antisalissures aux biocapteurs, l'utilisation de couches mixtes permet de limiter le taux de recouvrement en molécules de reconnaissance, optimisant de ce fait leur accessibilité, et donc leur sensibilité. Cependant, le contrôle structural des plateformes bifonctionnelles semble soumis à de multiples variables et nécessite généralement plusieurs séries d'expériences pour optimiser la réactivité des électrodes.

3. Conclusion

L'élaboration et l'étude de couches mixtes par la réduction de précurseurs diazonium constituent un domaine de recherche encore récent. Bien que les mécanismes de greffage des précurseurs diazonium isolés soient relativement bien compris, le co-greffage est encore trop peu étudié pour être maîtrisé. Quelques tendances commencent à émerger dans la littérature sans pour autant être totalement confirmées du fait de la grande variété de précurseurs utilisés et des interactions qui peuvent avoir entre eux lors de la co-immobilisation. Il ressort de ces études que le potentiel de réduction des précurseurs est un facteur clé pouvant fortement orienter le greffage et rendant complexe le contrôle des proportions d'espèces immobilisées. L'utilisation de mélanges très dilués (1:100 ou 1:10 000) est l'option majoritairement retenue, pour faire varier la composition des couches. Cette voie reste tout de même très délicate expérimentalement et réclame de nombreuses séries d'expériences pour maîtriser les taux de recouvrement et les faire varier finement. En plus d'un contrôle difficile du ratio des espèces, la structure 3D des multicouches pose question sur l'organisation interne des différentes espèces greffées (gradient au sein de la couche, ségrégation de phase...)

Cette étude bibliographique souligne un manque important de contrôle de la composition et de la structure des couches mixtes réalisées par réduction électrochimique de précurseurs diazonium. Ces paramètres, pourtant essentiels à l'élaboration et l'optimisation d'électrodes fonctionnelles à visée applicative, se doivent d'être mieux maîtrisés pour offrir à la communauté scientifique de nouvelles alternatives.

Chapitre II. Élaboration de couches mixtes *via*
la réduction simultanée de deux diazoniums

1. Introduction

Comme évoqué dans la partie bibliographique, la majorité des recherches réalisées sur l'élaboration de couches mixtes par réduction de précurseurs diazonium met en œuvre des solutions de greffage contenant les différents précurseurs diazonium. Ces co-greffages simplifient l'obtention des couches mixtes et devraient diminuer la variabilité engendrée par des protocoles multi-étapes. La modification des proportions de précurseurs diazonium contenus dans la solution de greffage est généralement utilisée pour faire varier la proportion d'espèces immobilisées. Cependant, il est reconnu que les précurseurs se réduisant aux potentiels les moins négatifs se fixent majoritairement, ce qui rend difficile le contrôle de la composition des couches.^{100,109}

Encore peu de travaux ont mesuré l'influence des conditions de greffage sur la composition de ces couches (chronoampérométrie / voltampérométrie / temps de greffage...). L'objectif de ce chapitre est d'étudier la co-réduction d'un mélange de deux précurseurs diazonium dans l'objectif de maîtriser la composition des couches organiques résultantes. Dans un premier temps, des multicouches mixtes seront greffées, puis caractérisées par voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique et XPS. Après optimisation des conditions de greffage, la méthode sera adaptée pour obtenir des monocouches mixtes en ajoutant un inhibiteur redox dans la solution de greffage (DPPH).

Ce chapitre se concentre sur le couple de diazoniums tétrafluoroborate de 4-nitrobenzène diazonium (**D-NO₂**) / tétrafluoroborate de 3,4,5-trifluorobenzène diazonium (**D-345-F₃**) (Schéma II-1). Celui-ci est présenté en détail, mais des études similaires non détaillées ici ont également porté sur les couples **D-NO₂** / tétrafluoroborate de 4-fluorobenzène diazonium (**D-F**) ou encore **D-NO₂** / tétrafluoroborate de 4-trifluorométhylebenzène diazonium (**D-CF₃**).

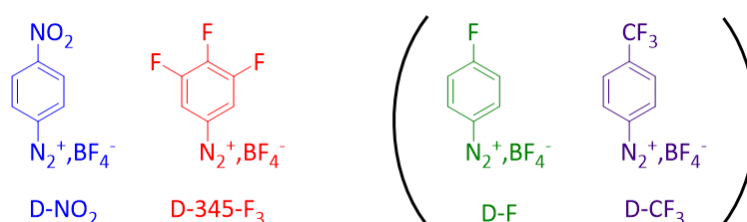


Schéma II-1 : Précurseurs diazonium cibles.

Le précurseur **D-NO₂** est le diazonium le plus étudié lors de greffages électroinduits. Il est stable, commercial, et facilement caractérisable par XPS ou par électrochimie. En fonction des conditions de greffage, il forme des couches organiques ayant des épaisseurs variant de la monocouche au micromètre.^{38,138} Le second diazonium sélectionné (**D-345-F₃**) est substitué par 3 atomes de fluor sur les positions aromatiques 3, 4 et 5, ce qui lui confère un signal caractéristique en XPS. De façon

surprenante, des études réalisées sur le pentafluorobenzène diazonium ont montré que la présence du fluor sur les positions réactives du cycle aromatique n'empêche pas la formation de multicouches.⁴⁴ Le diazonium **D-345-F₃** devrait donc également permettre la formation de multicouches.

Après chaque greffage présenté dans ce chapitre, et avant toute autre analyse des couches organiques, les électrodes ont été rincées abondamment à l'acétonitrile puis ont été placées durant 1 min dans un bain à ultrasons dans l'acétonitrile pour éliminer les molécules physisorbées.

2. Etude préliminaire du greffage des précurseurs diazonium

Cette partie présente l'étude des greffages distincts des deux précurseurs **D-NO₂** et **D-345-F₃**, suivie de l'étude de leurs co-greffages. Quatre conditions de greffage électrochimiques seront comparées (Chronoampérométrie – 3 ou 10 min / voltampérométrie cyclique – 2 ou 10 cycles). Les couches ainsi obtenues seront caractérisées par des techniques électrochimiques et par XPS.

A. Suivi du greffage

1. Greffage par voltampérométrie cyclique

La réduction électrochimique des différents précurseurs diazonium a été étudiée séparément par voltampérométrie cyclique de 0,4 V à -0,6 V vs Ag/AgNO₃ à 50 mV/s dans l'acétonitrile désoxygéné contenant 1 mM de sel de diazonium et 0,1 M de nBu₄NPF₆ (Figure II-1).

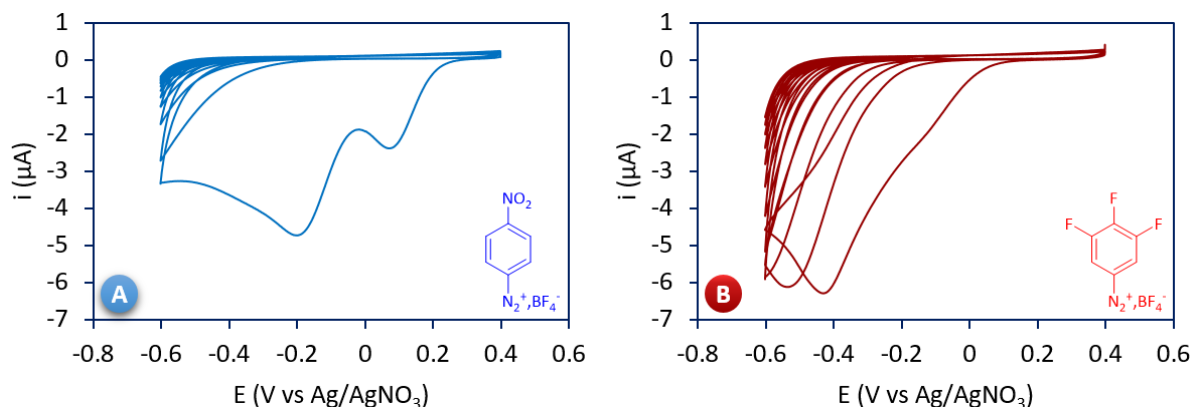


Figure II-1 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 50 mV/s dans l'acétonitrile / nBu₄NPF₆ 0,1 M désoxygéné en présence de 1 mM de **D-NO₂** (A) ou 1 mM de **D-345-F₃** (B).

Deux vagues de réduction irréversibles sont observables sur le premier cycle de réduction de chacun des diazoniums. Pour le précurseur **D-NO₂**, les deux vagues sont séparées de 300 mV (0,09 V et -0,19 V vs Ag/AgNO₃) alors que pour le précurseur **D-345-F₃**, seul un épaulement à -0,1 V est visible sur la vague de réduction principale située à -0,42 V. Les raisons de la présence de ces deux vagues ont été étudiées par l'équipe du professeur Downard. Il a été montré que la première est due à une réduction catalysée par la surface de carbone, et que la seconde correspond à la réduction non

catalysée, obtenue après l'établissement d'une monocouche sur la surface.¹⁸ Ces deux vagues disparaissent lors des cycles suivants, démontrant une passivation importante de l'électrode et traduisant la formation rapide d'une couche organique à la surface de l'électrode. Les voltampérogrammes cycliques des dérivés **D-F** et **D-CF₃** montrent un comportement similaire à celui du diazonium **D-345-F₃**.

Lors du greffage, le signal redox du dérivé **D-345-F₃** décroît progressivement lors des premiers cycles alors que le signal redox observé pour le dérivé **D-NO₂** disparaît totalement lors du second cycle. Le précurseur fluoré passive donc l'électrode moins rapidement que le précurseur **D-NO₂**, ce qui pourrait s'expliquer par la présence des atomes de fluor sur les positions 3, 4 et 5 du cycle benzylique, qui ralentissent la polymérisation de ces composés. Cependant, les deux autres précurseurs fluorés (**D-F** et **D-CF₃**) montrent exactement le même comportement. La différence entre les vitesses de passivation des électrodes est donc plus probablement due aux potentiels de réduction plus cathodiques des diazoniums fluorés ($\Delta E = 240$ mV par rapport aux vagues les plus intenses), induisant un temps de réduction moins long pour ces derniers durant la voltampérométrie cyclique en comparaison du **D-NO₂**. A 50 mV/s le temps passé à un potentiel permettant la réduction du diazonium **D-NO₂** ($< -0,19$ V vs Ag/AgNO₃) est de 16,4 s, alors qu'il n'est que de 7,2 s pour le diazonium **D-345-F₃** ($< -0,42$ V vs Ag/AgNO₃).

2. Greffage par chronoampérométrie

Le potentiel appliqué lors du greffage chronoampérométrique est de $-0,6$ V vs Ag/AgNO₃. Leur réduction est donc principalement limitée par la diffusion (Figure II-2). Les conditions de greffage sont identiques à celles utilisées pour le greffage par voltampérométrie cyclique (1 mM de précurseur diazonium, dans l'acétonitrile désoxygéné).

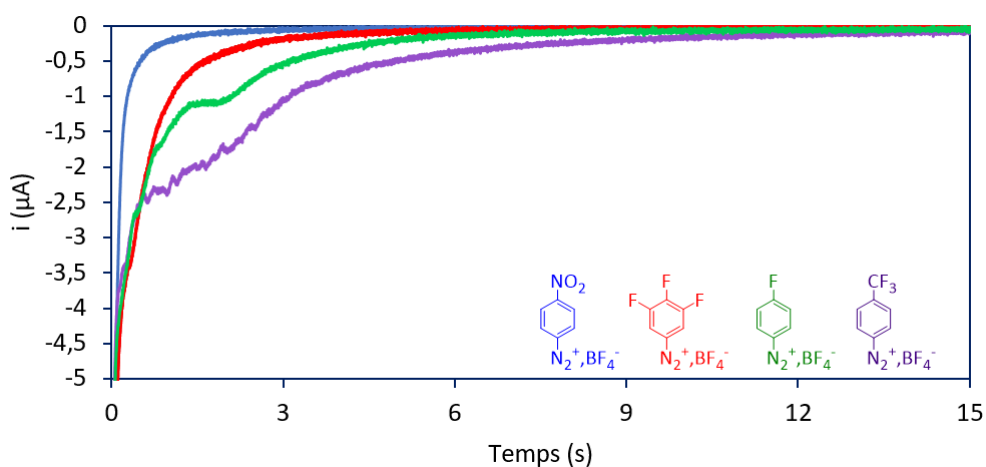


Figure II-2 : Chronoampérométrie à $-0,6$ V vs Ag/AgNO₃ dans l'acétonitrile / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M désoxygéné contenant 1 mM de **D-NO₂** (bleu), 1 mM de **D-345-F₃** (rouge), 1 mM de **D-F** (vert) ou 1 mM de **D-CF₃** (violet).

Quel que soit le diazonium étudié, le courant subit une évolution rapide au cours du temps, passant de 300 μA à 0 μA en quelques minutes. Cette absence de courant en fin de mesure montre que le greffage électroinduit est autolimité par la passivation des électrodes. Cependant, on remarque des différences nettes de profils de courant durant la réduction, indiquant que l'ordre de passivation est le suivant : $\text{D-NO}_2 > \text{D-345-F}_3 > \text{D-F} > \text{D-CF}_3$. Ces différences de vitesse de passivation ne pouvant être attribuées aux seuls écarts de potentiels de réduction, des facteurs comme la cinétique de polymérisation ou la densité des structures polymériques sont probablement impliqués, sans que nous n'ayons pu le prouver.

B. Etude par voltampérométrie cyclique des couches formées

Les électrodes modifiées ont été caractérisées par voltampérométrie cyclique afin de déterminer le taux de recouvrement des espèces redox immobilisées. Dans cette étude, seuls les motifs nitrobenzène possèdent des propriétés redox, qui ont largement été étudiées dans ce but.^{43,114,139,140} Les études électrochimiques de ces motifs ont été réalisées dans KOH 0,1 M et ont montré une meilleure reproductibilité que celles effectuées en milieu acide ou en milieu organique. Les solutions d'étude ont été désoxygénées afin de limiter les erreurs de mesure dues à la réduction du dioxygène. Les processus redox du nitrobenzène, sollicités lors de ces études, ont largement été décrits dans la littérature et sont présentés sur la Figure II-3.¹³⁹

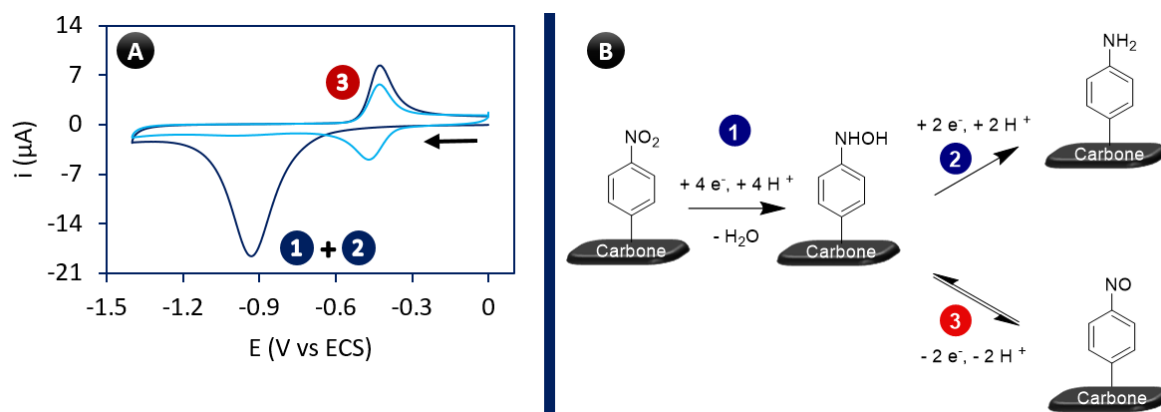


Figure II-3 : 1^{er} cycle (bleu) 2^{ème} cycle (rouge) du voltampérogramme cyclique enregistré dans KOH 0,1 M désoxygéné à 50 mV/s sur une électrode modifiée par 10 cycles de voltampérométrie de 0,4 V à -0,6 V vs Ag/AgNO₃ à 50 mV/s dans une solution d'acétonitrile / nBu₄NPF₆ 0,1 M contenant 1 mM de D-NO₂ (A). Schéma des processus redox mis en jeu lors de la voltampérométrie cyclique en milieu aqueux basique de l'électrode modifiée par des motifs nitrophényle (B).

Une première réduction irréversible à 4 électrons entraîne la formation de l'hydroxylamine (1). Selon le pH et la structure de la couche, une fraction, ou la totalité de l'hydroxylamine se réduit par l'échange de deux électrons supplémentaires et forme l'amine correspondante (2).¹³⁹ La fraction d'hydroxylamine n'ayant pas réagi peut, lors du balayage retour, être oxydée de manière réversible via un processus à 2 électrons pour donner l'espèce nitroso (3). Les proportions d'hydroxylamine et

d'amine formées peuvent être déterminées à partir des charges mesurées lors de la 1^{ère} réduction (Q_{red}) et lors de la 1^{ère} oxydation (Q_{ox}) selon le calcul suivant :

$$\chi_{Hydroxylamine} (\%) = \frac{\Gamma_{hydroxylamine} \times 100}{\Gamma_{total}} = \frac{\frac{Q_{ox}}{2} \times 100 \times F}{\frac{Q_{red} + Q_{ox}}{6} \times F} = \frac{Q_{ox} \times 100}{\frac{Q_{red} + Q_{ox}}{3}}$$

F = Constante de Faraday (96 485 C/mol)

Pour évaluer correctement le taux de recouvrement en molécules électrochimiquement actives, il est nécessaire d'additionner les charges correspondant à la première réduction et à la première oxydation, ce qui correspond à un processus redox cumulé à 6 électrons.

La Figure II-4 présente les voltampérogrammes cycliques (KOH 0,1 M à 50 mV/s) enregistrés sur 4 électrodes modifiées par le **D-NO₂** dans des conditions différentes. Les deux premières ont été modifiées par voltampérométrie cyclique (2 ou 10 cycles) en présence de 1 mM de **D-NO₂** (Figure II-4-A). Les deux suivantes ont été modifiées par chronoampérométrie (3 ou 15 min) à un potentiel de -0,6 V vs Ag/AgNO₃ (Figure II-4-B). Ces différents temps (ou nombres de cycles) de greffage ont été choisis pour visualiser l'évolution du greffage.

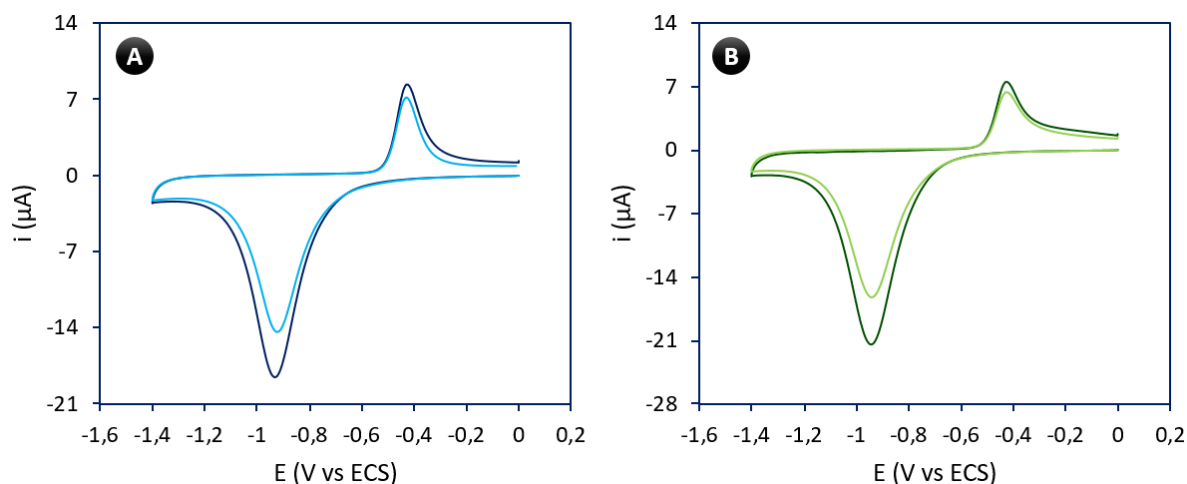


Figure II-4 : 1^{ères} cycles des voltampérogrammes réalisés dans KOH 0,1 M désoxygéné à 50 mV/s sur des électrodes modifiées dans une solution d'acétonitrile/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M contenant 1 mM de **D-NO₂** selon 4 procédures de réduction électrochimique : (A) par 2 cycles (■) ou 10 cycles (■) de 0,4 V à -0,6 V vs Ag/AgNO₃ à 50 mV/s. (B) par chronoampérométrie de 3 min (■) ou 15 min (■) à -0,6 V vs Ag/AgNO₃.

L'étude des 4 électrodes montre une vague de réduction correspondant à la formation irréversible de l'hydroxylamine et de l'amine (-0,93 V vs ECS). Lors du balayage retour, le système redox réversible de l'hydroxylamine/nitroso est centré à -0,47 V vs ECS. Le taux de recouvrement en nitrobenzène, ainsi que les proportions d'hydroxylamine formée lors de cette étude ont été calculés puis reportés dans le Tableau II-1.

Tableau II-1: Récapitulatif des taux de recouvrement en nitrobenzène et des proportions d'hydroxylamine formée lors des études en milieu basique d'électrodes greffées dans différentes conditions dans une solution contenant 1 mM de **D-NO₂** (acétonitrile / nBu₄NPF₆ 0,1 M).

		Γ (10^{-10} mol/cm ²)	χ Hydroxylamine (%)
Greffage par voltampérométrie cyclique	2 cycles	16,5	64
	10 cycles	22,8	62
Greffage par chronoampérométrie	3 min	18,7	44
	15 min	24,1	36

Les valeurs de taux de recouvrement se rapprochent des valeurs mesurées lors de précédentes études ayant mis en évidence la formation de multicouches lors de la réduction électrochimique des diazoniums **D-NO₂** (17×10^{-10} mol/cm²).¹³⁸ Il faut noter que ces taux de recouvrement ne prennent en compte que les motifs électrochimiquement actifs et qu'une proportion non négligeable de la couche ne l'est pas. En effet, Downard et son équipe ont montré que les motifs nitrobenzène n'étaient pas tous électrochimiquement actifs dans un film de nitroazobenzène.⁴³ Ce phénomène a été expliqué par la densité des sites redox immobilisés pouvant limiter leur solvatation et/ou l'accessibilité des contre-ions. Les variations de taux de recouvrement ou encore les proportions d'hydroxylamine formée lors des réductions des motifs nitrobenzène en milieu basique demeurent un très bon moyen de sonder qualitativement la structure des couches.

Que le greffage soit réalisé par balayage en potentiel ou à potentiel fixé, l'augmentation des taux de recouvrement montre la formation de multicouches à la surface de l'électrode. Les proportions d'hydroxylamine formée diminuent avec le temps (ou le nombre de cycles) de greffage. Cela montre que la réduction des motifs nitrobenzène en amine est d'autant plus observée que les greffages sont longs. Cet effet est plus marqué en chronoampérométrie (+ 8 % lorsqu'on passe de 3 à 15 minutes) qu'en voltampérométrie cyclique (+ 2 % lorsqu'on passe de 2 à 10 cycles).

Finalement, les 4 conditions de greffage génèrent des couches organiques présentant une activité redox similaire (potentiels électrochimiques identiques). Le greffage par chronoampérométrie permet néanmoins d'obtenir des taux de recouvrement électrochimique plus élevé ($\approx + 2 \times 10^{-10}$ mol/cm²) et facilite la réduction des motifs nitrobenzène en amine par rapport à un greffage voltampérométrique.

C. Etude de l'effet passivant des couches

Le greffage sous forme de multicouches génère une passivation des électrodes qui peut être étudiée en utilisant des sondes redox en solution comme $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3/4-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2/3+}$... La résistance au transfert de charge entre une électrode modifiée et ces sondes redox est influencée par l'épaisseur des couches déposées, leur porosité, et leur nature chimique. Plus la couche est fine ou poreuse, plus la sonde peut approcher l'électrode, ce qui facilite le transfert de charge. Ces résistances peuvent être déterminées par spectroscopie d'impédance électrochimique en ajustant le modèle de Randles sur les diagrammes de Nyquist enregistrés pour les différentes électrodes (Chapitre V.F, page 148).¹⁴¹

La Figure II-5 présente les diagrammes de Nyquist enregistrés sur des électrodes modifiées par réduction électrochimique des précurseurs **D-NO₂** ou **D-345-F₃** selon les procédures de greffage présentées dans le paragraphe précédent (chronoampérométrie – 3 ou 10 min / voltampérométrie cycliques – 2 ou 10 cycles). Ces diagrammes sont comparés à celui enregistré sur une électrode de carbone vitreux non modifiée servant de référence. La sonde redox utilisée pour ces mesures est un mélange équimolaire de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

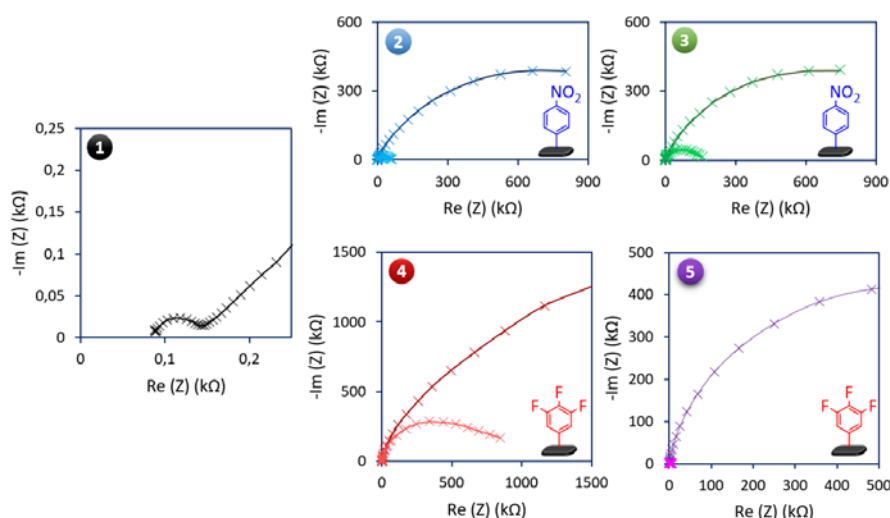


Figure II-5 : Diagrammes de Nyquist enregistrés dans une solution aqueuse KCl (0,1 M) en présence de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (5 mM). (1) sur une électrode non modifiée, (2) sur une électrode modifiée par 2 (□) ou 10 cycles (▣) de voltampérométrie de 0,4 V à -0,6 V vs Ag/AgNO₃ à 50 mV/s en présence de 1 mM de **D-NO₂**, (3) sur une électrode modifiée par 3 (▢) ou 15 min (▭) de chronoampérométrie à -0,6 V vs Ag/AgNO₃ en présence de 1 mM de **D-NO₂**, (4) sur une électrode greffée par 2 (▣) ou 10 cycles (▭) de voltampérométrie de 0,4 V à -0,6 V vs Ag/AgNO₃ en présence de 1 mM de **D-345-F₃**, (5) sur une électrode greffée par 3 (▢) ou 15 min (▭) de chronoampérométrie à -0,6 V vs Ag/AgNO₃ en présence de 1 mM de **D-345-F₃**.

L'électrode de carbone non modifiée présente une résistance au transfert de charge de l'ordre de 100 Ω. Les différentes valeurs de résistances mesurées sur les électrodes modifiées sont reportées sur le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Récapitulatif des différentes valeurs de résistances au transfert de charge calculées à partir des diagrammes de Nyquist présentés sur la figure II.5, et moyennées sur une répétition de 2 expériences indépendantes.

		D-345-F ₃ (kΩ)	D-NO ₂ (kΩ)
Greffage par voltampérométrie cyclique	2 cycles	600	50
	10 cycles	1 600	800
Greffage par chronoampérométrie	3 min	5	100
	15 min	900	800

Les résistances mesurées sont toutes supérieures à celles mesurées sur les électrodes natives, ce qui prouve que la réduction des précurseurs modifie les électrodes. Les valeurs élevées mesurées sur les électrodes ayant subi des réductions longues (10 cycles ou 15 min), confirment la formation d'une couche organique très passivante et dépourvue de porosité. Cette passivation importante des électrodes après la réduction des précurseurs diazonium a été décrite de nombreuses fois dans la littérature.^{142,47} Des résistances ne dépassant pas 1 kΩ sont généralement caractéristiques de couches fines proches de la monocouche, et des valeurs supérieures à 50 kΩ sont généralement le signe de multicouches compactes. L'augmentation du temps (ou du nombre de cycles) de réduction provoque une augmentation de la résistance au transfert de charge, ce qui traduit une évolution des couches après 3 min (ou 2 cycles) de réduction. Les mesures effectuées sur des électrodes modifiées avec **D-F** et **D-CF₃** montrent également une augmentation des résistances au transfert de charge avec le temps (ou le nombre de cycles) de réduction, qui atteint des valeurs proches de 1 MΩ.

3. Etude de co-réduction d'un mélange **D-NO₂** / **D-345-F₃**

La réduction électrochimique de mélanges équimolaires contenant les deux précurseurs diazonium ($[D-NO_2] = [D-345-F_3] = 0,5 \text{ mM}$) a été réalisée selon les conditions de greffage présentées dans le paragraphe 2.B de ce chapitre (page 44) (chronoampérométrie – 3 ou 10 min / voltampérométrie cyclique – 2 ou 10 cycles) pour former des couches mixtes. Les couches ont ensuite été étudiées pour évaluer l'impact des techniques de greffage sur la composition finale des couches.

A. Co-réduction électrochimique

1. Greffage par voltampérométrie cyclique

La Figure II-6 compare les voltampérogrammes cycliques obtenus lors des réductions électrochimiques de chacun des diazoniums (1 mM) (en rouge et bleu), avec celui enregistré en co-réduction d'un mélange équimolaire ($[D-NO_2] = [D-345-F_3] = 0,5 \text{ mM}$) (en orange). Le quatrième

voltampérogramme (gris) représente l'addition des deux voltampérogrammes enregistrés lors de la réduction des deux diazoniums séparés.

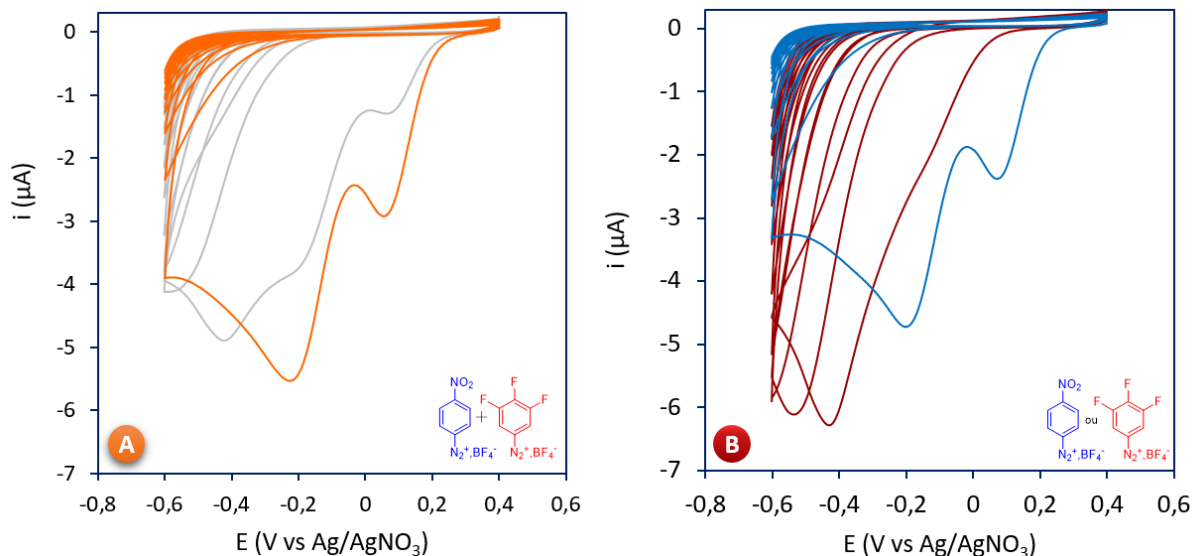


Figure II-6 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 50 mV/s dans l'acétonitrile / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M désoxygéné : (A) dans une solution contenant le mélange des deux diazoniums : D-NO_2 (0,5 M) et D-345-F_3 (0,5 M) (orange) ou (B) dans des solutions contenant chacun des diazoniums D-NO_2 (1 mM) (bleu) ou D-345-F_3 (1 mM) (rouge). Le voltampérogramme gris (gris) de la figure (A) correspond à la superposition des deux voltampérogrammes présents sur la figure (B).

Le voltampérogramme correspondant à la co-réduction l'additionnée (gris) présente 3 vagues de réductions bien distinctes, caractéristiques des deux vagues de réductions du D-NO_2 et de la dernière vague de réduction du D-345-F_3 . Lors de la co-réduction (orange), deux vagues de réduction à des potentiels de 0,07 V et -0,21 V vs Ag/AgNO_3 sont présentes sur le premier cycle, correspondant à la réduction du D-NO_2 seul (0,09 et -0,19 V vs Ag/AgNO_3), mais aucune vague n'est observée pour la réduction du D-345-F_3 . Les mêmes observations ont été faites lors de la co-réduction des deux autres binaires $\text{D-NO}_2/\text{D-F}$ et $\text{D-NO}_2/\text{D-CF}_3$.

Ces résultats contrastent avec d'autres travaux ayant montré la présence des vagues caractéristiques des deux précurseurs diazonium lors des co-greffages (Chapitre I.2.B.1.i, page 25).^{100,108} L'absence de signal redox caractéristique du diazonium le plus difficile à réduire (D-345-F_3) peut venir d'une passivation rapide et importante au début du premier cycle, empêchant les différents mécanismes de réduction (première et seconde vagues de réduction) du second précurseur.

2. Greffage par chronoampérométrie

La Figure II-7 compare les réductions par chronoampérométrie à $-0,6\text{ V}$ de chacun des deux diazoniums (à 1 mM) et la co-réduction du mélange équimolaire ($[\text{D-NO}_2] = [\text{D-345-F}_3] = 0,5\text{ mM}$).

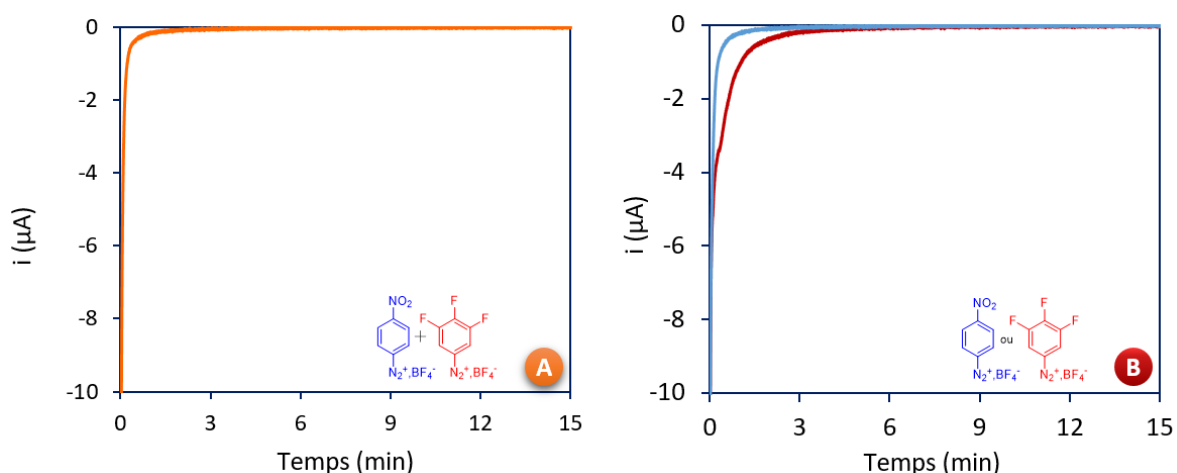


Figure II-7: Chronoampérométrie à $-0,6\text{ V}$ vs Ag/AgNO_3 dans l'acétonitrile/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,1\text{ M}$ désoxygéné : (B) des diazoniums séparés D-NO_2 (1 mM) (bleu) et de D-345-F_3 (1 mM) (rouge), ou (A) du mélange de D-NO_2 ($0,5\text{ mM}$) et D-345-F_3 ($0,5\text{ mM}$).

Lors de la co-réduction, le courant subit une évolution rapide au cours du temps, passant de $250\text{ }\mu\text{A}$ à $1\text{ }\mu\text{A}$ en moins de 24 s , puis devenant nul après 3 min .

Ce comportement est très similaire à celui observé lors de la réduction électrochimique du diazonium D-NO_2 et est obtenu quelle que soit la stratégie adoptée pour modifier les électrodes (voltampérométrie cyclique ou chronoampérométrie).

B. Caractérisation des couches mixtes par électrochimie

Les couches mixtes étudiées ont été préparées selon les conditions présentées dans le paragraphe 2.B de ce chapitre (page 45) (chronoampérométrie – 3 ou 10 min / voltampérométrie cyclique – 2 ou 10 cycles). Elles ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique (Figure II-8-A et C) pour déterminer la résistance au transfert de charge, puis par voltampérométrie cyclique ($\text{H}_2\text{O} - \text{KOH } 0,1\text{ M}$) (Figure II-8-B et D) pour étudier le système redox du nitrobenzène.

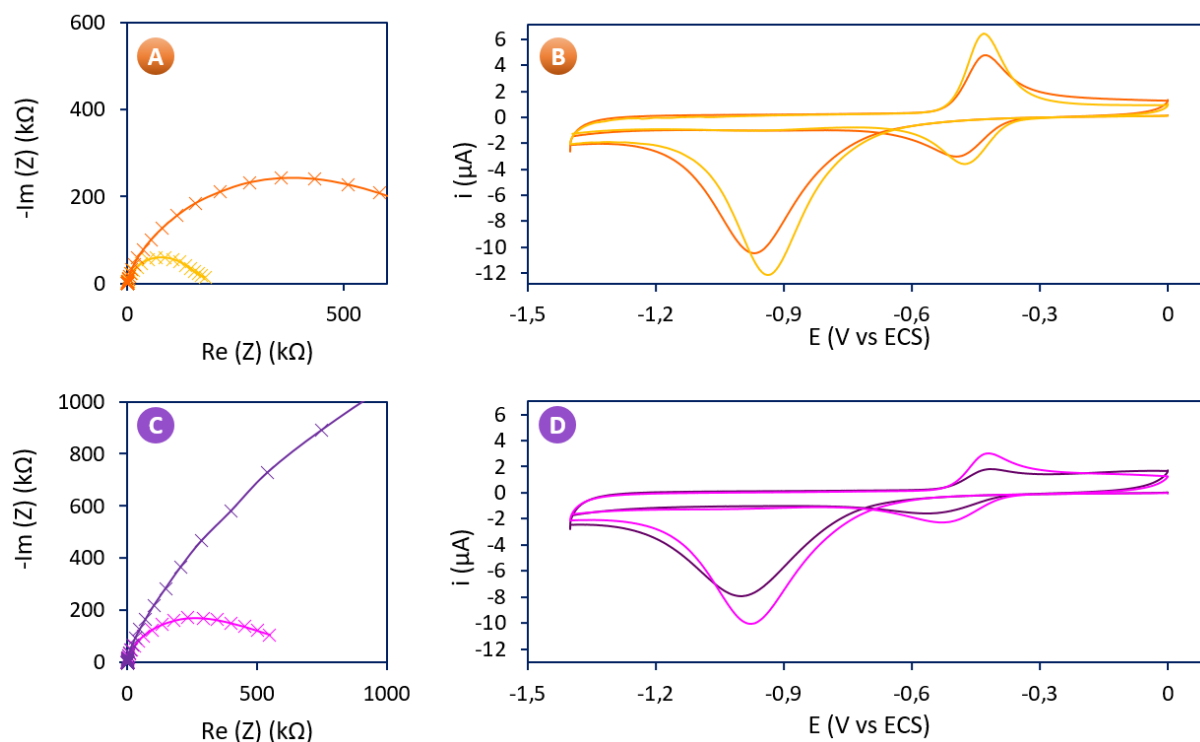


Figure II-8 : (A) (C) Diagrammes de Nyquist enregistrés dans une solution aqueuse KCl (0,1 M) en présence du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (5 mM). (B) (D) Voltampéromogrammes cycliques, réalisés à 50 mV/s, dans KOH 0,1 M. Les électrodes étudiées ont été modifiées par la co-réduction de mélange équimolaire de **D-NO₂** et **D-345-F₃** ($2 \times 0,5$ mM) dans une solution d'acétonitrile / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M par : 10 cycles (orange) ou 2 cycles (jaune) de voltampérométrie de 0,4 V à -0,6 V vs Ag/AgNO_3 à 50 mV/s ou par 15 min (violet) ou 3 min (rose) de chronoampérométrie à -0,6 V vs Ag/AgNO_3 .

Les mesures effectuées montrent une passivation importante des électrodes suggérant la formation de multicouches et confirmer la présence des motifs nitrobenzène dans les couches. Les résistances au transfert de charge, les potentiels des systèmes redox, les taux de recouvrement des motifs nitrobenzène et la proportion d'hydroxylamine formée lors des études des couches en milieu basique ont été extraits de ces 4 graphes puis reportés dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Récapitulatif des résistances au transfert de charge, des potentiels des systèmes redox, des taux de recouvrement des motifs nitrobenzène et de la proportion d'hydroxylamine formée lors des études des couches en milieu basique, mesurées sur des électrodes modifiées par la co-réduction d'un mélange équimolaire de **D-NO₂** et **D-345-F₃** ($2 \times 0,5$ mM) en suivant 4 procédures de greffage différents (chronoampérométrie – 3 ou 10 min / voltampérométrie cyclique – 2 ou 10 cycles) dans l'acétonitrile / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M désoxygéné.

		R_{CT} (k Ω)	Γ (10^{-10} mol/cm ²)	E_{red} (V)	E_{ox} (V)	χ Hydroxylamine (%)
Greffage par voltampérométrie cyclique	2 cycles	150	14,8	-0,94	-0,47	64
	10 cycles	670	13,5	-0,97	-0,47	51
Greffage par chronoampérométrie	3 min	700	11,9	-0,97	-0,47	36
	15 min	1800	8,8	-1,00	-0,47	20

L'augmentation de la résistance au transfert de charge montre que les couches évoluent avec le temps (ou nombre de cycles) de réduction. Du fait que le greffage soit une réaction irréversible qui lie les précurseurs de manière covalente, cette évolution signifie que des molécules supplémentaires s'ajoutent aux couches après 2 cycles ou 3 min de réduction. Paradoxalement, en parallèle de

l'augmentation de résistance, le taux de recouvrement en nitrobenzène diminue de $1,3 \times 10^{-10}$ mol/cm² lors du greffage par voltampérométrie et de $3,1 \times 10^{-10}$ mol/cm² lors du greffage par chronoampérométrie. Comme évoqué précédemment, il est reconnu qu'une fraction non négligeable des motifs redox peut ne pas être électroactive.⁴³ La diminution du taux de recouvrement avec le temps de réduction indique donc une baisse statistique de l'activité électrochimique des motifs nitrobenzène. Cette diminution n'est pas observée lors de la réduction du **D-NO₂** seul, ce qui indique que la présence du **D-345-F₃** modifie donc bien la couche organique. La différence entre les taux de recouvrement mesurés sur les couches nitrobenzène et sur les couches mixtes est de $\Delta\Gamma_{\text{D-NO}_2 - \text{co-réduction } 10\text{cycles}} = 9,3 \times 10^{-10}$ mol/cm² après 10 cycles de greffage et est de $\Delta\Gamma_{\text{D-NO}_2 - \text{co-réduction } 15\text{min}} = 15,3 \times 10^{-10}$ mol/cm² après 15 min. Cette différence est plus faible lors des greffages courts mais la tendance est strictement la même. L'augmentation de la différence de taux de recouvrement avec le temps de réduction est le signe d'une prédominance de l'immobilisation des **D-NO₂** en début de greffage, suivie d'une inversion au cours du temps, ce qui n'a jamais été rapporté dans la littérature. En début de greffage, la prédominance de greffage de **D-NO₂** peut s'expliquer par la différence de potentiel de réduction des deux diazoniums (**D-NO₂** = -0,19 V et **D-345-F₃** = -0,42 V vs Ag/AgNO₃), ainsi que par la cinétique de greffage plus lente du **D-345-F₃**. A mesure que l'épaisseur de la couche augmente, la passivation de l'électrode ralentit la réduction du **D-NO₂**, ce qui permet alors le greffage du **D-345-F₃**. Cette hypothèse implique qu'il existe un gradient de concentration de nitrobenzène dans l'épaisseur de la couche mixte. Les voltampérogrammes d'étude des motifs nitrobenzène montrent un décalage cathodique de 30 mV de la vague de réduction entre les co-réductions courtes et longues. Ce décalage n'apparaît pas sur les couches constituées uniquement de nitrobenzène. Il peut être un signe indirect de ce gradient de composition. En effet, les motifs nitrobenzène présents en profondeur sont probablement moins solvatés du fait de leurs positions dans la couche, mais également du fait de la présence d'une plus grande quantité d'espèces fluorées, hydrophobe, qui rendrait l'électro-réduction plus difficile.

Par ailleurs, les différences mesurées sur les deux types de couches mixtes (voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie) traduisent l'impact des techniques de réduction sur la structure des couches :

- Le taux de recouvrement électrochimique en nitrobenzène est plus faible pour les couches mixtes obtenues par chronoampérométrie que pour celles obtenues par voltampérométrie cyclique. La co-réduction par chronoampérométrie conduit donc à immobiliser une plus grande proportion de **D-345-F₃** que la voltampérométrie cyclique.
- L'écart pic à pic mesuré pour le processus redox hydroxylamine/nitroso passe de 66 mV pour les couches obtenues par voltampérométrie, à 140 mV pour celles obtenues par

chronoampérométrie. Ce résultat indique une moins bonne réversibilité du système lorsque la proportion de **D-345-F₃** augmente.

- Le potentiel de réduction des motifs nitrobenzène des couches obtenues par chronoampérométrie est plus bas que celui mesuré pour les couches obtenues par voltampérométrie cyclique. Cette observation, cohérente avec la précédente, est en accord avec la présence de groupes nitrophényle dont l'environnement chimique défavorise l'électroactivité.
- La proportion d'hydroxylamine formée est de 51 % après une co-réduction par voltampérométrie alors qu'elle n'est que de 20 % après une co-réduction par chronoampérométrie. La proportion de motifs nitrophényle proches de la surface étant plus importante en voltampérométrie cyclique qu'en chronoampérométrie, cette tendance semble montrer que leur réduction totale en fonction amine est plus difficile.

L'ensemble de ces différences montre que les techniques de greffage influencent fortement la distribution des motifs du binaire et donc l'environnement des groupements nitrophényle, ce qui a un impact sur leurs caractéristiques électrochimiques.

C. Caractérisation par XPS

Pour pouvoir vérifier que le **D-345-F₃** est bien présent, la composition chimique des couches mixtes greffées par 10 cycles ou par 15 min a été déterminée par XPS. Pour cela, des plaques de carbone vitreux ont été fonctionnalisées en suivant les mêmes protocoles que ceux utilisés sur les électrodes. Une plaque de carbone vitreux polie a servi de référence.

Les plaques analysées présentent des signaux correspondant au carbone C1s (284,5 eV), à l'azote N1s (400 eV), à l'oxygène O1s (532 eV), et au fluor F1s (688 eV) (Figure II-9).

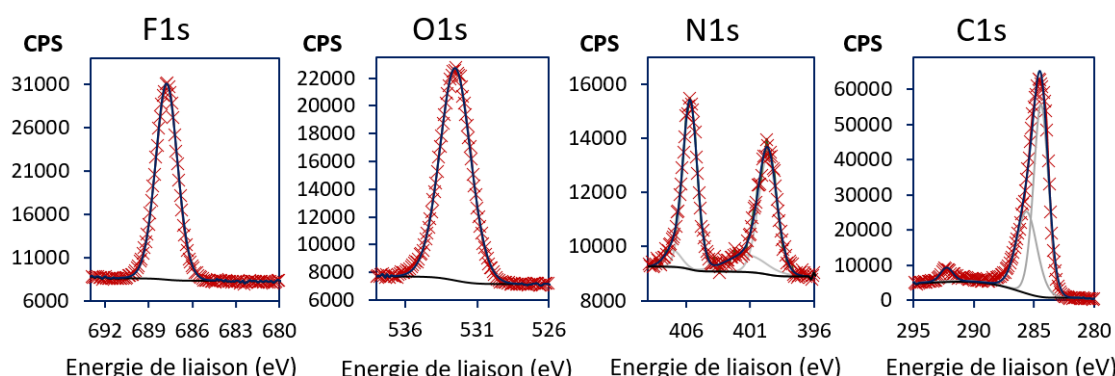


Figure II-9 : Spectres XPS haute résolution du fluor F1s, de l'oxygène O1s, de l'azote N1s et du carbone C1s mesurés sur une plaque de carbone vitreux fonctionnalisée par 10 cycles de voltampérométrie de 0,4 V à -0,6 V vs Ag/AgNO₃ à 50 mV/s dans l'acétonitrile / nBu₄NPF₆ désoxygéné en présence de 0,5 mM de **D-NO₂** et 0,5 mM de **D-345-F₃**.

Les surfaces de carbone présentent naturellement une proportion d'oxygène due à l'oxydation de la surface à l'air. Une petite proportion d'azote est également présente dans les substrats.¹⁴³ Le

signal de l'azote se décompose en deux pics. Le premier à 406 eV correspond aux groupements nitro. Le second, à 400 eV, correspond aux liaisons azoïques formées lors du greffage.²¹ Le signal du fluor à 688 eV ne présente qu'une seule composante, attribuée aux 3 atomes de fluor du **D-345-F₃**. Pour finir, le spectre C1s présente 3 composantes. Les deux premières, très importantes, à 284,5 et 286 eV, sont attribuées respectivement aux liaisons C-C et aux liaisons C-O-C. La dernière, à 292,3 eV, est attribuée aux liaisons C-F.¹⁴⁴ Cette dernière est présente uniquement sur les plaques fonctionnalisées par le diazonium trifluoré.

La proportion de chaque élément a été déterminée en mesurant l'aire de chaque composant sur les différents spectres haute résolution, puis a été reportée dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Proportions des éléments présents à la surface des plaques de carbone modifiées et brutes, déterminées en intégrant les signaux XPS haute résolution.

Condition de greffage	F1s (%)	O1s (%)	N1s 406 eV (%)	N1s 400 eV (%)	C1s (%)
Carbone vitreux natif	0	9,4	0	0,4	90,2
Greffage par voltampérométrie cyclique	4,1	10,8	2,6	2,8	79,7
Greffage par chronoampérométrie	6,9	11,8	2,8	2,6	75,9

Après fonctionnalisation des plaques, le signal correspondant au carbone baisse clairement, tandis que les signaux correspondant à l'azote et au fluor augmentent. Ces variations sont attendues et reflètent la présence d'une couche organique peu dense à la surface. En raison de la profondeur sondée par les rayons X, de l'ordre de 10 nm, soit bien supérieure à l'épaisseur de la couche, la réponse du carbone est due à la fois au substrat carboné et au film greffé.

En comparant les proportions de fluor ($F_{688\text{ eV}}$) et les proportions de motifs nitro ($N_{406\text{ eV}}$), on accède aux proportions immobilisées. Ainsi, les couches obtenues par voltampérométrie cyclique sont constituées de 33 % de motifs 3,4,5-trifluorobenzène et 67 % de nitrobenzène, et les couches obtenues par chronoampérométrie sont, constituées de 47 % de motifs 3,4,5-trifluorobenzène et 53 % de nitrobenzène. Des valeurs similaires ont été obtenues dans le cas des couches mixtes obtenues par la co-réduction des deux autres binaires **D-NO₂/D-F** et **D-NO₂/D-CF₃**.

Ces résultats montrent clairement que la co-réduction par voltampérométrie cyclique favorise l'immobilisation du nitrobenzène, dont le précurseur diazoté présente le potentiel de réduction le moins négatif. Ceci s'explique par le balayage des potentiels qui permet de réduire **D-NO₂** avant **D-345-F₃**. Ces données confirment les résultats des précédentes études réalisées par Daniel Bélanger¹⁰⁶ ou par Justin Gooding¹⁰⁷, montrant des résultats similaires pour des couples de

diazoniums différents (Chapitre I.2.B.1.i, page 25). Concernant le co-greffage par chronoampérométrie, peu étudié dans la littérature, cette approche semble générer des couches organiques constituées de proportions de motifs immobilisés équivalentes aux proportions de précurseurs mises en œuvre. Cette conservation est attribuée à la limitation des réactions de greffage par un régime diffusionnel, et non uniquement par le potentiel appliqué, qui permet de réduire les deux sels précurseurs.

Au bilan, des inconnues subsistent sur la structure des couches mixtes, en particulier concernant la distribution des deux entités en fonction de la distance à l'électrode. Des gradients de concentrations sont très probables du fait de la différence de potentiel de réduction et de la réactivité des radicaux formés sur les structures organiques greffées. Une étude par XPS angulaire pourrait fournir des informations sur la distribution des fonctions nitro et des fluoro en fonction de l'épaisseur des films et ainsi mieux comprendre les mécanismes de formation.

4. Contrôle du greffage en présence du DPPH

Les résultats présentés montrent que le greffage par chronoampérométrie permet de générer des couches organiques constituées d'une proportion de motifs immobilisés équivalente à la proportion de précurseurs présent dans la solution de greffage. Ainsi, malgré des propriétés électrochimiques différentes des précurseurs, le greffage mixte semble contrôlable. Cependant, la polymérisation en multicouches de plusieurs nanomètres induit une incertitude forte sur la structure de la couche. Les différents motifs peuvent en effet être répartis de manière aléatoire, ou former un gradient dans l'épaisseur de la couche. Pour s'affranchir de cette variable, le greffage des deux sels de diazonium précédemment étudiés (**D-NO₂** et **D-345-F₃**) sera limité à une monocouche par l'utilisation d'un inhibiteur redox (**DPPH**).

Le mécanisme d'inhibition, présenté dans la partie bibliographique, consiste à réduire chimiquement les précurseurs diazonium en solution par l'intermédiaire de la forme réduite du médiateur redox. Ceci a pour conséquence de limiter la concentration des radicaux proches de l'électrode, et donc limiter le greffage. Ce mécanisme est sensible à la cinétique de réaction entre les différents diazoniums et l'inhibiteur réduit. Le mécanisme d'inhibition est donc sensible à la différence entre le potentiel de réduction du diazonium et celui de l'inhibiteur. Le **DPPH** a un potentiel de réduction centré sur -0,09 V vs Ag/AgNO₃, ce qui permet, sans ambiguïté, une réaction redox entre le **DPPH** réduit et le **D-NO₂**.¹⁴⁵ En revanche il est possible qu'il ne soit pas suffisamment réducteur pour réduire le **D-345-F₃** de manière efficace.

Cette partie présente, dans un premier temps, l'étude des greffages indépendants des deux précurseurs diazonium en présence de **DPPH**. Cette étude permet de déterminer les conditions de

greffage nécessaires pour obtenir une monocouche. Ces conditions seront ensuite exploitées lors de greffages mixtes des deux diazoniums en présence de **DPPH**.

1. Greffage de **D-NO₂**

Les greffages électrochimiques ont été réalisés en imposant un potentiel de $-0,6\text{ V vs Ag/AgNO}_3$ durant 15 min dans l'acétonitrile ($0,1\text{ M de nBu}_4\text{NPF}_6$) contenant 1 mM de diazonium. Pour limiter le greffage spontané à potentiel de circuit ouvert, un potentiel de $+0,4\text{ V vs Ag/AgNO}_3$ est imposé avant et immédiatement après avoir imposé le potentiel de greffage. Ces conditions chronoampérométriques permettent de réduire simultanément le précurseur diazonium et l'inhibiteur redox, et donc d'être dans des conditions de greffage contrôlées. La concentration en **DPPH** joue un rôle très important dans l'efficacité de l'inhibition. En effet, la cinétique de réaction redox entre l'inhibiteur réduit et le précurseur diazonium en solution dépend de la concentration des deux espèces. La Figure II-10 présente les chronoampérométries réalisées lors du greffage du **D-NO₂** à 1 mM en présence d'une concentration croissante en **DPPH** (0 à 2 mM). Dans cette partie les greffages sont réalisés sans désoxygéner les solutions.

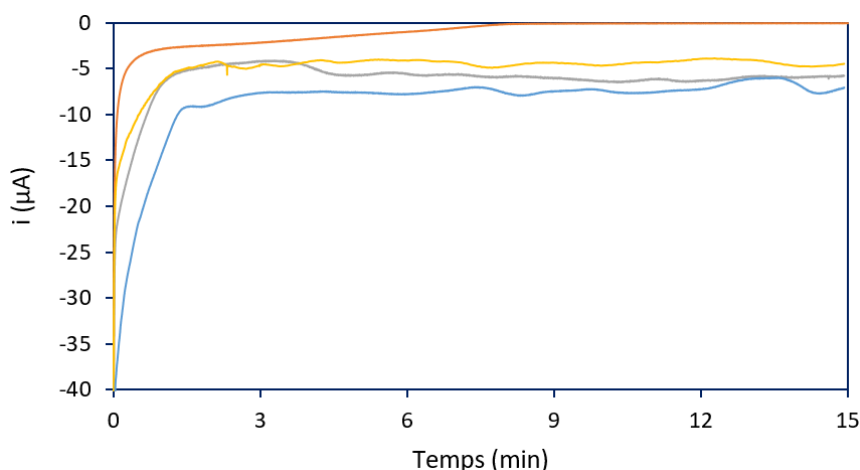


Figure II-10 : Chronoampérométrie à $-0,6\text{ V vs Ag/AgNO}_3$ dans l'acétonitrile contenant 1 mM de **D-NO₂** et (■) 0 mM , (□) $0,1\text{ mM}$, (▲) $0,2\text{ mM}$ ou (▼) 2 mM de **DPPH**.

Pour le greffage du diazonium seul, le courant suit une évolution rapide au cours du temps, passant de $300\ \mu\text{A}$ à $5\ \mu\text{A}$ en moins d'une minute. Cette chute est suivie d'une diminution beaucoup plus lente de l'intensité tendant vers un courant nul après 9 min. Ce second régime n'est pas observé en milieu désoxygéné. Ce palier est donc dû à la présence de dioxygène moléculaire. Il faut savoir que le dioxygène est connu pour réagir rapidement avec les radicaux, notamment lors des polymérisations radicalaires.¹⁴⁶ Ici, il est envisageable qu'il puisse capter les radicaux formés en solution, ce qui ralentit naturellement le greffage. Malgré ce phénomène, après 9 min à $-0,6\text{ V vs Ag/AgNO}_3$, le courant devient nul, ce qui montre que l'électrode est complètement passivée et que le greffage électroinduit est auto-limité.

En présence de **DPPH**, le courant subit une diminution rapide au cours du temps, passant de 250 μA à des valeurs comprises entre 5 et 10 μA en 30 s. L'intensité se stabilise alors et des fluctuations de plus ou moins 2 μA apparaissent. Le fait que le courant ne tende plus vers zéro montre que le greffage en présence de **DPPH** limite la passivation de l'électrode. Au vu du mécanisme d'inhibition proposé dans la partie bibliographique (Chapitre I.1.D.3.iii, page 22), ce courant peut être associé à la réduction catalytique du **DPPH**. Une fois réduit, le **DPPH** peut réduire les diazoniums en solution et être régénéré en **DPPH**. Le radical aryle formé dans la couche de diffusion est rapidement éteint par diverses réactions (solvant, DPPH...) et ne se greffe donc pas. La couche de diffusion, saturée en **DPPH** réduit, permet de limiter le greffage. Les fluctuations de courant observées sont probablement dues à des mouvements de convection qui impactent le transport des espèces.

Une série d'électrodes a été modifiée en présence de **D-NO₂** (1 mM) et d'une concentration en **DPPH** comprise entre 0 et 2 mM. Les électrodes modifiées ont ensuite été sondées par voltampérométrie cyclique en milieu basique (KOH 0,1 M) pour quantifier le taux de recouvrement en nitrobenzène (Figure II-11).

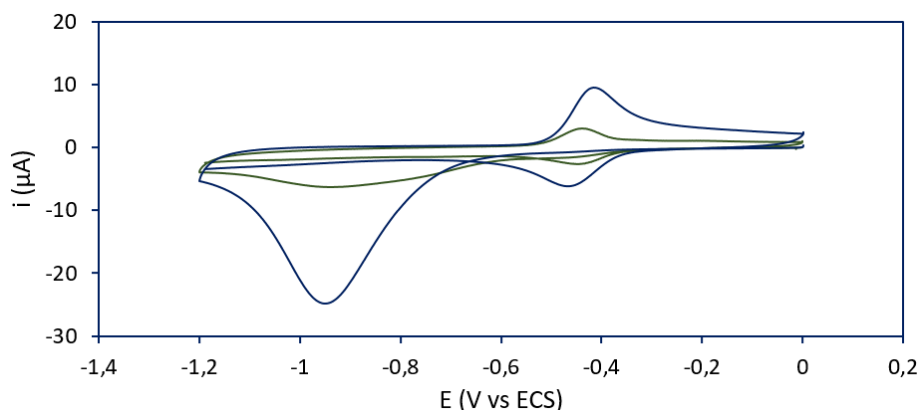


Figure II-11 : 1^{ers} cycles des voltampérogrammes réalisés dans KOH 0,1 M à 50 mV/s, sur des électrodes modifiées par chronoampérométrie à -0,6 V vs Ag/AgNO₃ dans une solution d'acétonitrile / nBu₄NPF₆ 0,1 M contenant de 1 mM de **D-NO₂** avec (■) ou sans 2 mM de **DPPH** (□).

Les signaux redox obtenus sont typiques du nitrobenzène immobilisé (*vide supra*). La présence de **DPPH** impacte l'intensité des vagues, ce qui montre que l'inhibiteur diminue de manière significative la quantité d'espèces greffées. La Figure II-12 présente le suivi du taux de recouvrement électrochimique en fonction de la concentration de **DPPH** utilisée.

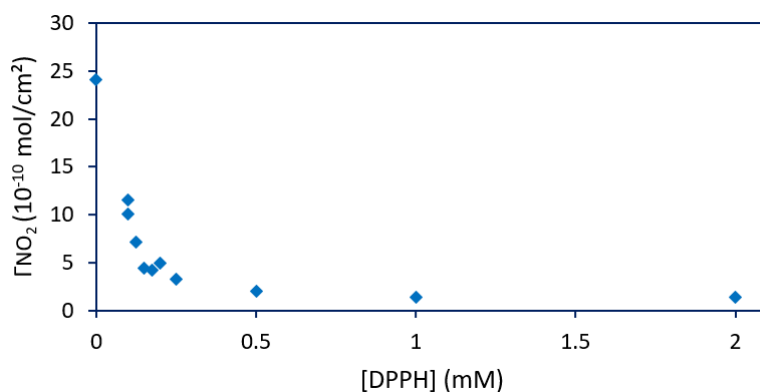


Figure II-12 : Evolution du taux de recouvrement en nitrobenzène en fonction de la concentration en **DPPH** présent dans la solution. Les électrodes ont été modifiées par chronoampérométrie à $-0,6$ V vs $Ag/AgNO_3$ durant 15 min dans l'acétonitrile / nBu_4NPF_6 0,1 M contenant 1 mM de **D-NO₂**.

On observe une diminution importante du taux de recouvrement lors de l'augmentation de la concentration en **DPPH**. Il passe de 24×10^{-10} mol/cm² sans inhibiteur à 2×10^{-10} mol/cm² en présence de 0,5 mM de **DPPH**. Pour des concentrations supérieures, le taux de recouvrement se stabilise à $1,4 \times 10^{-10}$ mol/cm². Ce taux de recouvrement limite est attribué à la présence des précurseurs diazonium à l'interface électrode/solution aux temps initiaux, qui sont greffés immédiatement après réduction.

Des études précédentes ont énoncé que des monocouches de nitrobenzène diazonium montrent un taux de recouvrement de 6×10^{-10} mol/cm².^{95,138} Ainsi pour limiter le greffage à une monocouche, il suffit de reporter cette valeur sur la Figure II-12 pour déterminer la concentration en **DPPH** nécessaire (200 μ M).

2. Greffage du **D-345-F₃**

Le greffage du **D-345-F₃** a été réalisé dans les conditions permettant d'obtenir une monocouche de nitrobenzène. Ainsi, des couches ont été obtenues par chronoampérométrie à un potentiel de $-0,6$ V vs $Ag/AgNO_3$ durant 15 min contenant 1 mM de **D-345-F₃** et 200 μ M de **DPPH**. Ces couches ont par la suite été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique.

La Figure II-13 présente la chronoampérométrie réalisée lors du greffage du diazonium **D-345-F₃** en présence du **DPPH**.

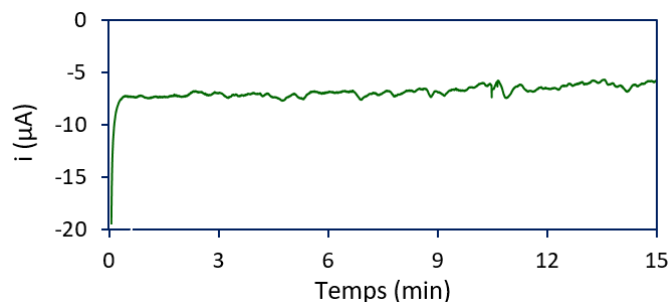


Figure II-13 : Chronoampérométrie à $-0,6$ V vs $Ag/AgNO_3$ dans l'acétonitrile contenant 1 mM de **D-345-F₃** et 0,2 mM de **DPPH**.

Dès les premières secondes, le courant chute rapidement et se stabilise vers $9 \mu\text{A}$ après 15 s. Ce courant résiduel en présence de **DPPH**, prouve que la passivation de l'électrode n'est pas complète et que le greffage est donc contrôlé. Malgré un potentiel de réduction du **D-345-F₃** inférieur de 320 mV à celui du **DPPH**, la réaction redox entre le diazonium et le **DPPH** réduit semble suffisante pour limiter le greffage, comme cela a déjà été montré pour d'autres sels de diazonium.¹⁴⁵

3. Caractérisation des couches par spectroscopie d'impédance électrochimique

Les résistances au transfert de charge des couches formées à partir du **D-345-F₃** ou du **D-NO₂**, en présence de 0,2 mM de **DPPH**, ont été estimées en exploitant les diagrammes de Nyquist obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique en présence du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (Figure II-14).

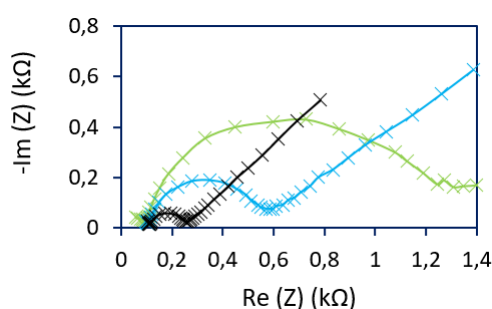


Figure II-14 : Diagrammes de Nyquist enregistrés dans une solution aqueuse de KCl (0,1 M) en présence du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (5 mM). Les électrodes sondées sont : une électrode non modifiée (■), des électrodes modifiées par chronoampérométrie au potentiel de -0,6 V vs Ag/AgNO₃ dans l'acétonitrile / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M en présence de 0,2 mM de **DPPH** et de : 1 mM de **D-NO₂** (■), ou 1 mM de **D-345-F₃** (■).

Ces mesures montrent une résistance de 440 Ω pour la couche formée à partir de **D-NO₂** et 740 Ω à partir de **D-345-F₃**. Ces valeurs de résistances sont plus élevées que celles mesurées sur des électrodes de carbone non modifiées (100 Ω), mais beaucoup plus faibles que les valeurs calculées lors des greffages sans inhibiteur redox (0,8 M Ω pour **D-NO₂** et 1,6 M Ω pour **D-345-F₃**). La présence de **DPPH** a donc limité la croissance des films sans pour autant inhiber la modification. Ces faibles résistances au transfert de charge sont similaires aux valeurs mesurées pour des monocouches présentées dans des études précédentes.¹³⁸

4. Co-réduction du **D-NO₂** et du **D-345-F₃**

Une série de monocouches mixtes a été obtenue par la réduction simultanée de **D-NO₂** et **D-345-F₃** en présence de 0,2 mM de **DPPH**. L'étude consiste à faire varier la proportion de chaque diazonium tout en gardant une concentration totale de 1 mM, et de mesurer l'évolution des proportions de chaque espèce greffée.

Les différents greffages ont été réalisés par chronoampérométrie à un potentiel de -0,6 V vs Ag/AgNO₃. La Figure II-15 présente les courbes $i=f(t)$ enregistrées pour 3 mélanges (**D-NO₂/D-345-F₃** : 80/20, 50/50 et 20/80), en présence de 0,2 mM de **DPPH**.

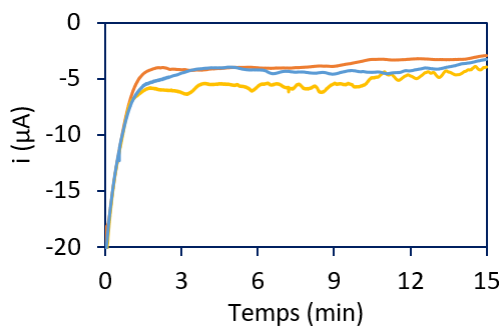


Figure II-15 : Chronoampérométrie à $-0,6 \text{ V vs Ag/AgNO}_3$ dans l'acétonitrile contenant $0,2 \text{ mM}$ de **DPPH** et des mélanges de **D-NO₂** / **D-345-F₃** : 20/80 (■) 50/50, (■) et 80/20 (■).

Les courbes montrent une chute du courant au cours de la première minute, suivie d'une stabilisation du courant autour de $5 \mu\text{A}$. Les courants mesurés après cette stabilisation sont similaires, quelles que soient les proportions de diazoniums utilisées. Ces mesures montrent un comportement identique à celui obtenu lors des greffages isolés des deux précurseurs en présence de **DPPH**, ce qui indique que l'électrode est faiblement passivée lors du greffage.

L'étude des couches mixtes a été réalisée par voltampérométrie cyclique en milieu basique (KOH à $0,1 \text{ M}$) pour mesurer le signal redox des motifs nitrobenzène immobilisés (Figure II-16).

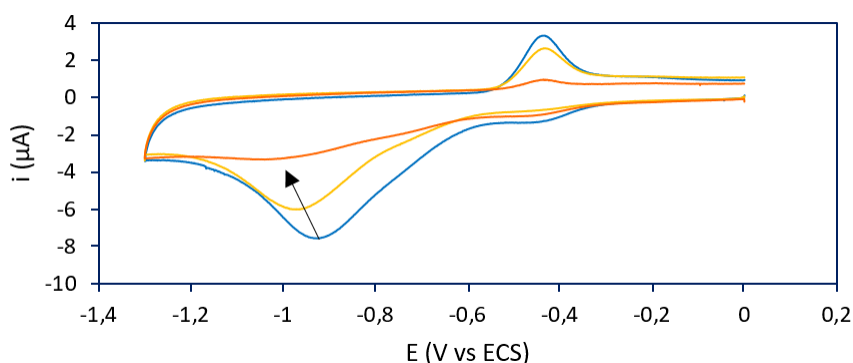


Figure II-16 : 1^{ers} cycles des voltampérogrammes réalisés dans $\text{KOH } 0,1 \text{ M}$ à 50 mV/s sur des électrodes modifiées par chronoampérométrie de 15 min à $-0,6 \text{ V vs Ag/AgNO}_3$ dans l'acétonitrile contenant $0,2 \text{ mM}$ de **DPPH** et des mélanges de **D-NO₂** / **D-345-F₃** : 20/80 (■) 50/50, (■) et 80/20 (■).

La première vague de réduction présente à $-0,45 \text{ V vs ECS}$ a été attribuée à l'oxygène, en effet lorsque le milieu d'étude n'est pas parfaitement désoxygéné, celle-ci augmente, et ce d'autant plus que la couche analysée est fine. La présence des pics de réduction proches de $-1 \text{ V vs Ag/AgNO}_3$, suivis d'une vague d'oxydation proche de $-0,43 \text{ V vs Ag/AgNO}_3$ confirme la présence du groupement nitrobenzène. La diminution de la proportion de **D-NO₂** dans la solution de greffage a clairement un effet sur le signal redox obtenu. La dilution du **D-NO₂** par le **D-345-F₃** entraîne un décalage cathodique de la vague de réduction. Cet effet peut être attribué à la présence des motifs fluorés qui diminue la mouillabilité de la couche, et freine donc la solvatation. La dilution du **D-NO₂** par le **D-345-F₃** entraîne surtout une diminution de l'intensité des vagues, traduisant une chute du nombre de motifs nitrobenzène immobilisés. Le taux de recouvrement en nitrobenzène de chaque électrode

a été déterminé à partir de ces voltampérogrammes. Les valeurs calculées ont été reportées sur la Figure II-17 en fonction des proportions de **D-NO₂** utilisé lors des greffages. Les barres d'erreurs représentent ici l'étendue des mesures obtenues sur 10 expériences indépendantes.

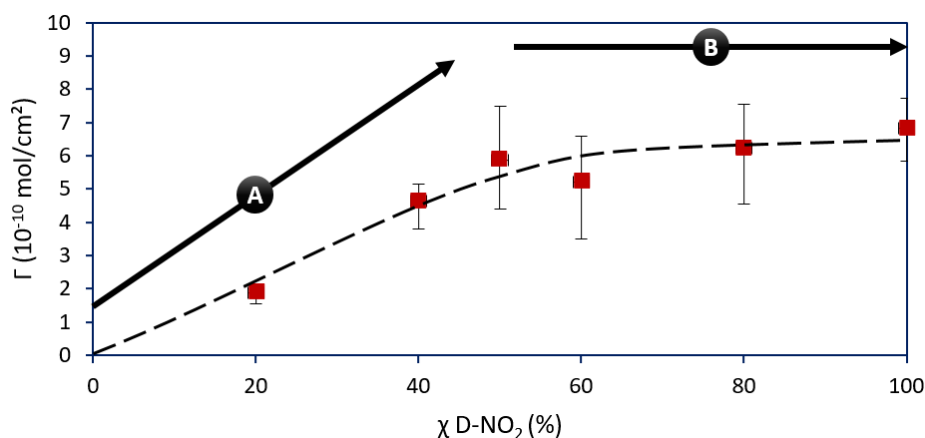


Figure II-17 : Evolution du taux de recouvrement en nitrobenzène mesuré par voltampérométrie cyclique en fonction de la proportion de **D-NO₂** présent dans la solution de co-greffage contenant un total de 1 mM de précurseur diazonium (**D-NO₂** + **D-345-F₃**), et 0,2 mM de **DPPH**.

L'évolution du taux de recouvrement en nitrobenzène en fonction de la proportion de **D-NO₂** dans la solution de greffage peut se diviser en deux zones. Dans la première zone (A), l'augmentation la proportion de **D-NO₂** entraîne une augmentation linéaire du taux de recouvrement en nitrobenzène. Au-delà d'une proportion de 50 % en **D-NO₂**, dans la zone B, le taux de recouvrement en nitrobenzène n'évolue plus de manière significative. Dans la zone A, l'allure de la courbe, ainsi que le décalage de la vague de réduction, suggèrent qu'il y a compétition entre les greffages de **D-NO₂** et **D-345-F₃**. La zone B montre que le **D-NO₂** se couple de manière préférentielle sur l'électrode, et ce malgré les conditions chronoampérométriques. Ce résultat est surprenant et contraste avec ceux obtenus en co-réductions non limitées, qui permettent la conservation des ratios de diazoniums de la solution à la surface. Il apparaît maintenant clair que la cinétique de couplage du nitrobenzène avec la surface est plus élevée que celle du dérivé trifluoré, mais que c'est la polymérisation subséquente qui tend à équilibrer les ratios observés dans ce chapitre (Chapitre II.3, page 48).

L'ensemble des résultats montre que l'obtention de couches fines de composition contrôlée par co-réduction n'est pas triviale. Par ailleurs, les barres d'erreurs de la Figure II-17 montrent que cette technique entraîne une variabilité très importante des couches. En effet, le taux de recouvrement en nitrobenzène peut varier du simple au double entre deux greffages réalisés dans des conditions scrupuleusement identiques, ce qui rend difficile le contrôle des proportions des molécules immobilisées sur la surface de l'électrode. Cette étude met clairement en évidence les difficultés de contrôle engendrées par la technique de co-réduction, tant du point de vue du taux de recouvrement que de la proportion des entités greffées.

Chapitre III. Elaboration de couches mixtes par post-fonctionnalisation

1. Introduction

La seconde stratégie adopter pour contrôler la structure des couches mixtes consiste à réaliser le couplage chimique d'un mélange de deux espèces cibles sur des plateformes réactives dont l'épaisseur est contrôlée (monocouche et multicouche).

Dans l'optique de maximiser le taux de recouvrement, et ainsi limiter la présence de zone non fonctionnalisée, il est nécessaire de sélectionner une réaction de couplage présentant des rendements très élevés. C'est pourquoi la cycloaddition 1,3-dipolaire (de Huisgen) catalysée par le cuivre (I) entre un alcyne vrai et un azoture (CuAAC), qui est connue pour être quantitative, a été retenue pour cette étude. Elle a d'ailleurs été utilisée plusieurs fois avec succès sur des couches organiques fonctionnalisées avec des groupements azotures ou éthylnyles, et a permis d'atteindre des taux de recouvrement de $4,4 \times 10^{-10}$ mol/cm².^{74,147,148} En plus des rendements élevés, cette réaction peut être réalisée dans des conditions réactionnelles douces et est compatible avec une large gamme de pH, de solvants et de températures. Son mécanisme réactionnel n'est pas encore parfaitement connu du fait des conditions très variées dans lesquelles elle peut être réalisée. En présence de catalyseur Cu (I), la cinétique de couplage est augmentée de 7 ordres de grandeur et force la formation de l'isomère 1,4 du triazole résultant.¹⁴⁹

L'objectif de ce chapitre est, dans un premier temps, d'élaborer deux plateformes fonctionnalisées par des groupements azoture *via* la réduction d'un précurseur diazonium : une multicouche greffée sans limiter la polymérisation (**N₃-Multi**) et une monocouche réalisée en présence d'un inhibiteur redox (**N₃-Mono**). Ces deux plateformes réactives permettront des couplages chimiques avec les alcynes cibles.

Dans un deuxième temps, différents tests de post-fonctionnalisation seront réalisés pour déterminer les conditions de couplage nécessaires pour obtenir un rendement de post-fonctionnalisation maximal. Pour cela, le couplage d'une sonde redox possédant un groupement éthylnyle sera étudié.

Finalement, l'élaboration des couches mixtes sera réalisée par un couplage simultané de deux entités mises en compétition dans une solution de post-fonctionnalisation. Les réactivités des plateformes monocouche et multicouche pourront alors être comparées (Schéma III-1).

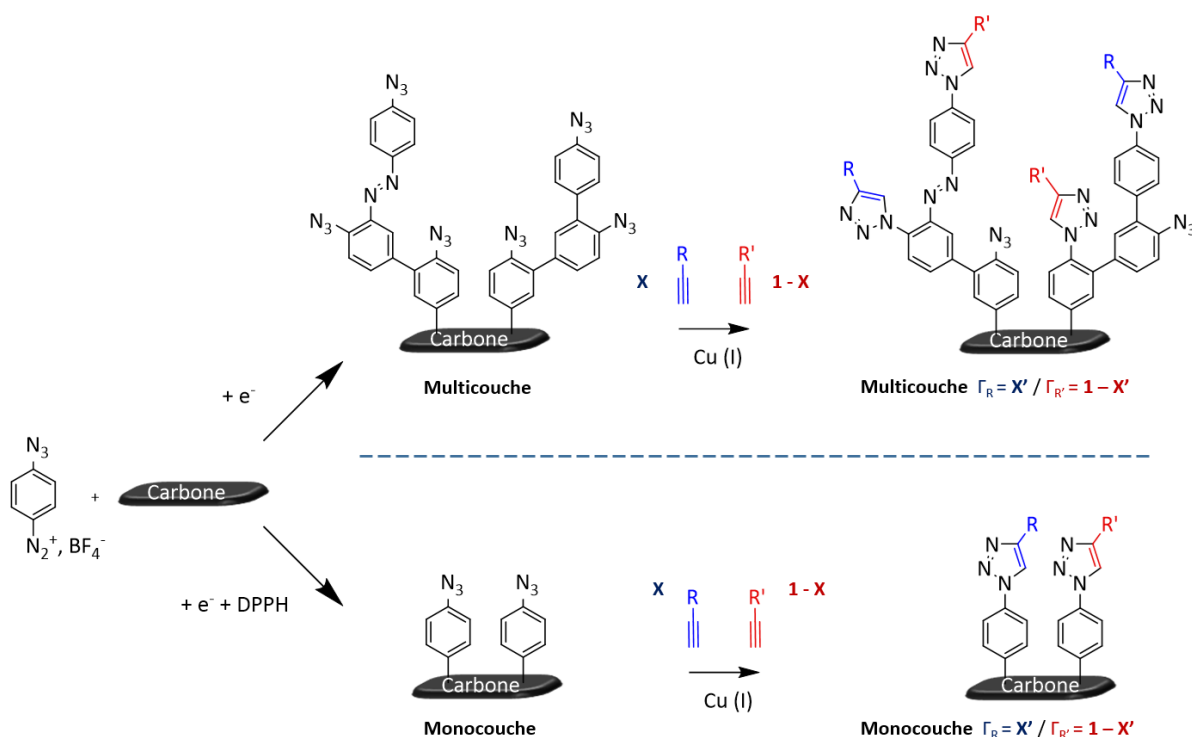


Schéma III-1 : Formation de couches mixtes par post-fonctionnalisation sur des plateformes azoture monocouche ou multicouche.

2. Elaboration de la plateforme réactive

Cette partie est consacrée à l'élaboration et à la caractérisation des deux types de plateformes contenant des groupements azoture immobilisés à la surface d'électrodes (**N₃-Multi / N₃-Mono**). Pour cela, le tétrafluoroborate de 4-azidobenzène diazonium (**D-N₃**) (Schéma III-2) a été synthétisé, puis sa réduction électrochimique a été étudiée en présence ou en absence d'inhibiteur redox (**DPPH**).

Le diazonium **D-N₃** a été isolé après la diazotation en milieu organique de l'azidoaniline, elle-même préparée à partir de l'iodoaniline par une substitution nucléophile avec l'azoture de sodium en présence de cuivre (I).

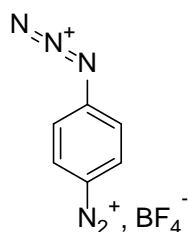


Schéma III-2 : Tétrafluoroborate d'azidobenzène diazonium (**D-N₃**).

Le greffage électrochimique de **D-N₃** a été réalisé selon deux techniques électrochimiques en présence ou en absence de **DPPH** :

- La voltampérométrie cyclique à 50 mV/s de 0,4 V à -0,6 V vs Ag/AgNO₃ de 1 à 20 cycles.
- La chronoampérométrie à -0,6 V vs Ag/AgNO₃ de 5 à 60 min.

L'impact de la présence de l'inhibiteur redox a alors pu être mesuré en étudiant les couches organiques résultantes. Cette étude a permis de déterminer les conditions nécessaires à l'obtention d'une monocouche azoture lors d'un greffage limité par le **DPPH**.

Après chaque greffage, les électrodes ont été rincées abondamment avec de l'acétonitrile puis, ont été placées durant 1 min dans un bain à ultrasons pour éliminer les molécules faiblement adsorbées.

L'absence de système électrochimique défini pour le groupement azoture rend impossible le suivi du taux de recouvrement par voltampérométrie cyclique. C'est pourquoi la formation des couches a été suivie par microbalance à cristal de quartz ainsi que par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les couches formées ont également été caractérisées par AFM et par XPS.

A. Electro-réduction de **D-N₃**

1. *Greffage par voltampérométrie cyclique*

La Figure III-1 présente les voltampérogrammes cycliques obtenus lors de la réduction de 1 mM de **D-N₃** en absence (A) ou en présence (C) de 2 mM de **DPPH**. Ces deux enregistrements sont comparés à celui du **DPPH** seul (B).

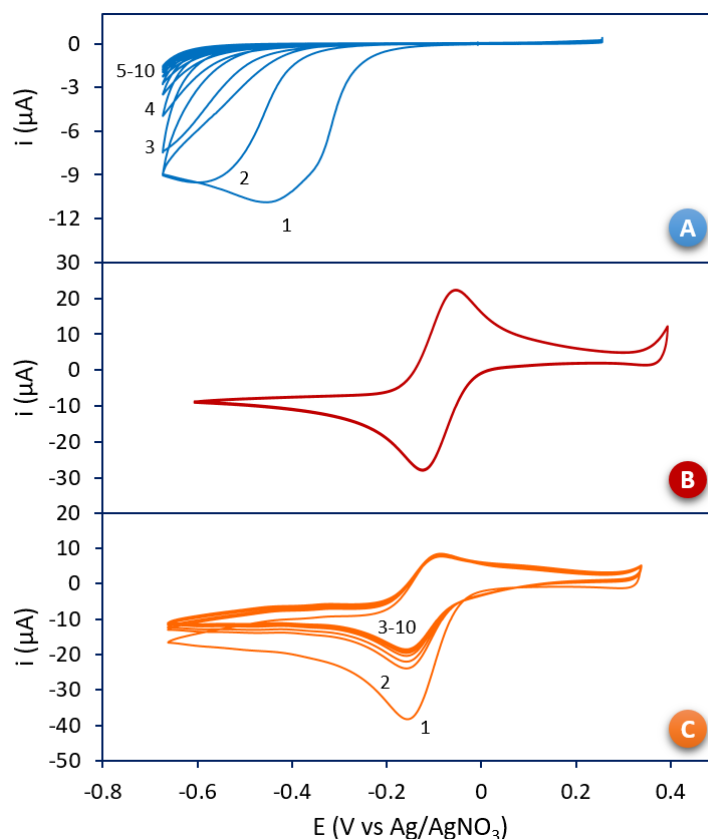


Figure III-1 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 50 mV/s dans l'acétonitrile / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 mM en présence ; de 1 mM de D-N_3 (A), de 2 mM de **DPPH** (B), d'un mélange de 1 mM de D-N_3 + 2 mM de **DPPH** (C).

Lors du greffage sans inhibiteur redox, le premier balayage présente une vague correspondant à la réduction du diazonium à -0,42 V vs Ag/AgNO₃. Un léger épaulement est visible vers -0,29 V vs Ag/AgNO₃. Cet épaulement, déjà décrit dans la littérature, est probablement dû à une réduction du diazonium catalysée par la surface de carbone.¹⁸ La diminution d'intensité et le décalage en potentiel des vagues de réduction lors du second cycle, montrent une passivation de l'électrode. Cette passivation traduit la présence d'une couche organique bloquant le transfert électronique entre l'électrode et les espèces en solution.

Le voltampérogramme enregistré dans une solution contenant 2 mM de **DPPH** (B) montre un système redox réversible centré sur -0,09 V possédant un écart pic à pic de 69 mV.¹³⁸

L'ajout de 2 mM de **DPPH** à la solution contenant D-N_3 modifie totalement le voltampérogramme (C). La vague de réduction du diazonium n'apparaît plus. Seule une vague de réduction est présente à -0,16 V vs Ag/AgNO₃, ce qui laisse à penser qu'il s'agit de la réduction du **DPPH**. L'intensité de cette vague diminue de 50 % entre le premier cycle et le second cycle, et son potentiel électrochimique reste stable. Le courant mesuré sur la première vague de réduction est plus important que le courant mesuré dans une solution contenant uniquement le **DPPH**. Cette vague de réduction ne peut donc pas être expliquée par la seule réduction du **DPPH**. De plus, une dissymétrie est mesurable entre le courant de la vague de réduction et le courant de la vague

d'oxydation retour. Cette dissymétrie traduit une certaine irréversibilité du processus électrochimique en jeu. Tous ces phénomènes suggèrent une catalyse homogène, ou une médiation redox de la réduction des unités diazoniums par le **DPPH** réduit. L'absence d'une passivation totale de l'électrode montre que la présence du **DPPH** limite le greffage des molécules empêchant alors la formation d'une couche organique épaisse bloquant le transfert électronique. D'après le mécanisme proposé dans la partie bibliographique (Chapitre I.1.D.3.iii, page 21), l'inhibition du greffage peut s'expliquer par des réactions redox suffisamment rapides entre le **DPPH** réduit et les diazoniums en solution, limitant la concentration en radicaux proche de l'électrode.

2. Greffage par chronoampérométrie

La Figure III-2 présente les greffages chronoampérométriques de 15 min obtenus lors de la réduction à un potentiel de $-0,6\text{ V vs Ag/AgNO}_3$ de 1 mM de **D-N₃** en absence (A) ou en présence (B) de 2 mM de **DPPH**. Ce potentiel correspond à une surtension cathodique de $0,17\text{ V}$ par rapport au potentiel de réduction du **D-N₃**, ce qui devrait permettre de former des multicouches en absence de **DPPH**.

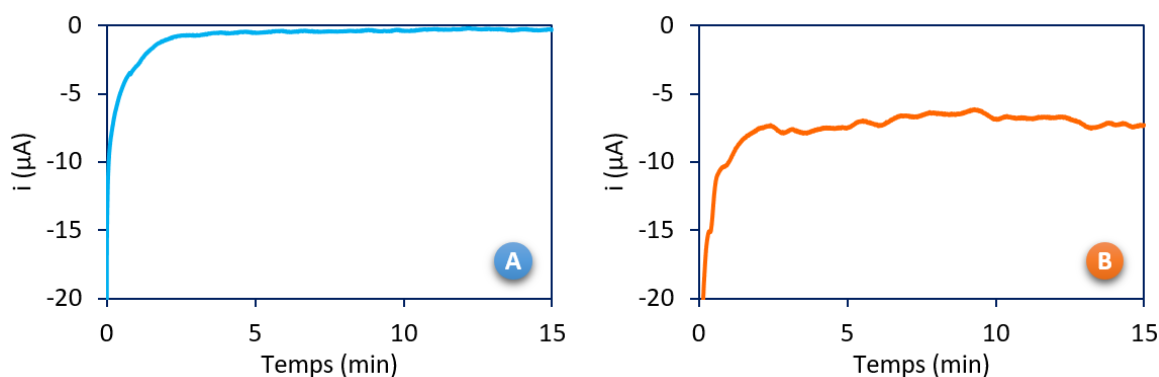


Figure III-2 : Chronoampérogrammes réalisés dans une solution d'acétonitrile / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,1\text{ mM}$ contenant 1 mM de **D-N₃**, en présence (A) ou en absence (B) de 2 mM de **DPPH**.

Lors du greffage par chronoampérométrie sans **DPPH**, l'intensité du courant chute rapidement et devient nulle après 5 min. Cela montre une passivation rapide et complète de l'électrode, ce qui est le signe d'un greffage électrochimique complet. En présence de **DPPH**, un régime constant montrant quelques fluctuations s'installe après 2 minutes. Le courant échangé est alors proche de $7\text{ }\mu\text{A}$. Le courant résiduelle montre que la passivation de l'électrode est moins importante qu'en absence de **DPPH**, ce qui permet l'électrolyse du milieu. L'inhibiteur redox semble donc efficace lors des greffages par chronoampérométrie.

B. Caractérisations physico-chimiques des couches formées

1. Suivi par spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique a permis de calculer les résistances au transfert de charge entre différentes électrodes modifiées et une sonde redox en solution (mélange équimolaire de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$), afin de suivre l'effet passivant généré par la couche organique lors des différentes procédures de réduction (voltampérométrie cyclique / chronoampérométrie, avec ou sans **DPPH**).

i. Etude des couches formées par voltampérométrie cyclique

Les diagrammes de Nyquist enregistrés ont été ajustés au modèle de Randles pour calculer une résistance au transfert de charge induite par les films organiques. Deux séries de mesures d'impédance électrochimique ont alors permis de suivre l'évolution de cette résistance en fonction du nombre de cycles de greffage, et en fonction de la présence ou de l'absence de **DPPH** (Figure III-3).

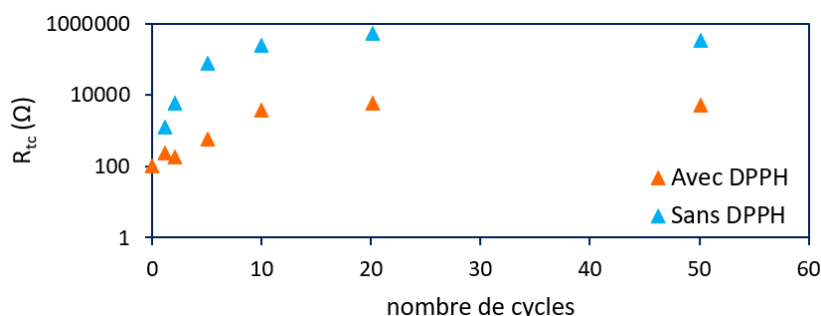


Figure III-3 : Evolution en fonction du nombre de cycles, de la résistance au transfert de charge calculée en ajustant le modèle de Randles sur les diagrammes de Nyquist enregistrés sur des électrodes modifiées par voltampérométrie cyclique en présence de 1 mM de **D-N₃** ▲ ou en présence d'un mélange de 1 mM de **D-N₃** et de 2 mM de **DPPH** ▲.

Avant greffage, une électrode de carbone vitreux polie présente une résistance de transfert de charge proche de 100 Ω. Après greffage par voltampérométrie cyclique sans inhibiteur, cette résistance augmente progressivement avec le nombre de cycles jusqu'à un plateau atteint après 10 cycles et présentant une valeur proche de 500 kΩ. Cette valeur est le signe d'une couche fortement bloquante.⁴⁷

L'ajout de 2 mM de **DPPH** dans la solution de greffage montre également une augmentation progressive de la résistance au transfert de charge atteignant un plateau après 10 cycles. En revanche cette résistance est fortement diminuée par rapport au greffage sans **DPPH**. Le plateau atteint des valeurs proches de 5 kΩ. Ceci indique que l'inhibiteur limite le greffage sans pour autant le supprimer totalement. Cette évolution montre que le greffage est graduel et qu'il est limité à un maximum équivalent à une résistance 100 fois plus faible que celles mesurées lors de greffages sans **DPPH**.

ii. Etude des couches formées par chronoampérométrie

Une étude similaire a été effectuée lors de greffages par chronoampérométrie (Figure III-4).

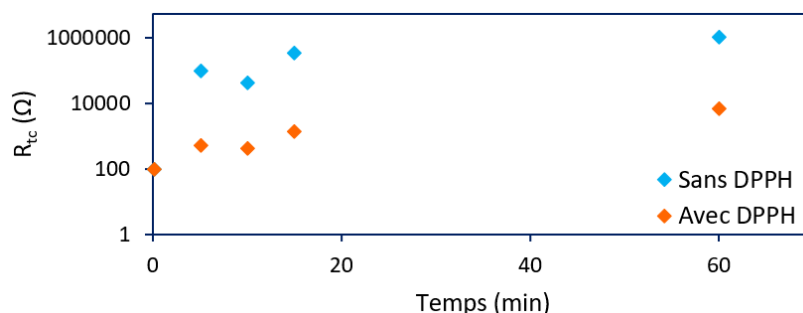


Figure III-4 : Evolution en fonction du temps de chronoampérométrie, de la résistance au transfert de charge calculée en ajustant le modèle de Randles sur les diagrammes de Nyquist enregistrés sur des électrodes modifiées par chronoampérométrie en présence de 1 mM de **D-N₃** ♦ ou en présence d'un mélange de 1 mM de **D-N₃** et de 2 mM de **DPPH**

Sans inhibiteur, la résistance au transfert de charge est comprise entre 150 kΩ et 1 MΩ. Dès 5 min de greffage, cette passivation est très importante ce qui montre la formation rapide d'une couche fortement bloquante.

En présence de **DPPH**, les valeurs de résistance restent très faibles. Elles ne dépassent pas 1 kΩ après 15 min et nécessitent 60 min de greffage pour atteindre 5 kΩ. L'effet limitant le greffage est donc beaucoup plus marqué lors d'une chronoampérométrie que lors d'une voltampérométrie cyclique.

2. Suivi par microbalance à cristal de quartz

Un suivi in situ de la masse immobilisée lors du greffage a été réalisé par microbalance à cristal de quartz électrochimique (Chapitre V.D, page 146).

i. Greffage par chronoampérométrie

Dans un premier temps, les greffages sont réalisés par chronoampérométrie au potentiel de -0,6 V vs Ag/AgNO₃. La Figure III-5 montre l'évolution de la masse immobilisée sur l'électrode lors du greffage dans une solution d'acétonitrile / nBu₄NPF₆ 0,1 M contenant 1 mM de **D-N₃**. Afin d'éviter un greffage spontané, l'électrode est maintenue à un potentiel de 0,4 V avant d'imposer -0,6 V vs Ag/AgNO₃.

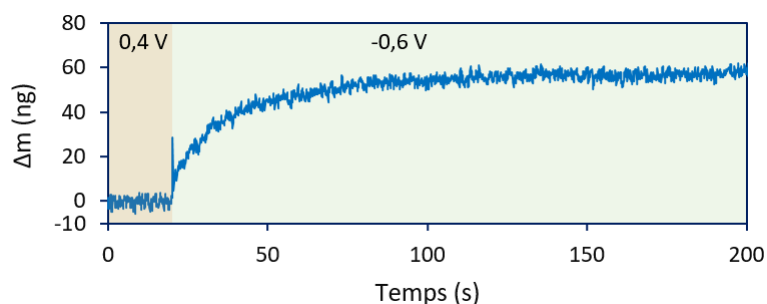


Figure III-5 : Variation de la masse du cristal de quartz lors du greffage par chronoampérométrie à -0,6 V vs Ag/AgNO₃, dans une solution contenant 1 mM de **D-N₃** (0,1 M de nBu₄NPF₆ / acétonitrile).

La prise de masse, lors du greffage sans **DPPH**, commence dès l'application du potentiel et se stabilise après 100 s. La prise de masse finale mesurée est de $57 \text{ ng} \pm 5 \text{ ng}$. Cette masse correspond à $23,9 \times 10^{-10} \pm 2 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$, ce qui confirme l'immobilisation d'une multicouche à la surface de l'électrode.

Un second suivi gravimétrique du greffage en présence de 2 mM de **DPPH** est présenté sur la Figure III-6. Comme précédemment, le potentiel est maintenu à 0,4 V puis le greffage est réalisé en imposant un potentiel de -0,6 V vs Ag/AgNO₃.

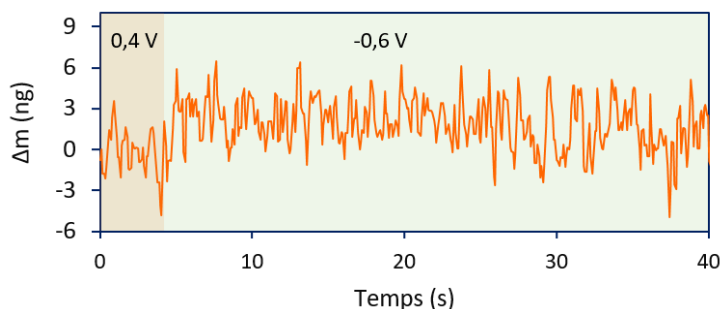


Figure III-6 : Variation de la masse du cristal de quartz lors du greffage par chronoampérométrie à -0,6 V vs Ag/AgNO₃ (**B**), dans une solution contenant 1 mM de **D-N₃** + 2 mM de **DPPH** (0,1 M de nBu₄NPF₆ / acétonitrile).

Cette fois-ci, le suivi in situ du greffage montre un signal se stabilisant après 5 s et une prise de masse de $2 \text{ ng} \pm 5 \text{ ng}$. Cette valeur est faible au regard du bruit expérimental et indique que la réduction forme au plus une submonocouche.

La présence du **DPPH** lors du greffage par chronoampérométrie inhibe donc presque totalement le greffage du diazonium. Le mécanisme d'inhibition dû au **DPPH** consiste à consommer les diazoniums en solution par une réaction redox entre le diazonium et le **DPPH** réduit.⁹⁷ En faisant un greffage par chronoampérométrie au potentiel de -0,6 V vs Ag/AgNO₃, la réduction simultanée du **DPPH** et du diazonium se produit. L'absence de prise de masse dans ces conditions traduit donc une cinétique de réaction redox suffisamment rapide entre les deux réactifs pour limiter la présence de radicaux à l'interface de l'électrode. Ces deux mesures EQCM confirment un mécanisme d'inhibition efficace lié à la présence de **DPPH**.

ii. Greffage par voltampérométrie cyclique

Dans un second temps, la prise de masse a été suivie lors d'un greffage réalisé par 10 cycles de voltampérométrie cyclique (de 0,4 V à -0,6 V vs Ag/AgNO₃ à 50 mV/s). La Figure III-7 présente le voltampérogramme obtenu ainsi que le suivi gravimétrique de l'électrode au cours du greffage sans **DPPH**.

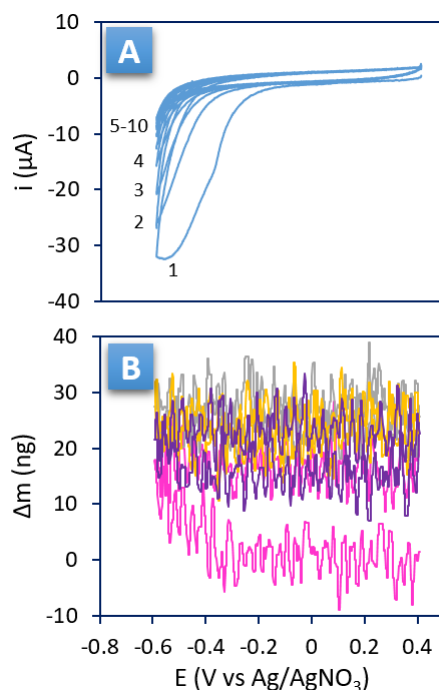


Figure III-7 : (A) Voltampérogramme cyclique de 10 cycles enregistré à 50 mV/s sur une électrode de carbone déposée sur un cristal de quartz (0,2 cm²). (B) Variation de la masse du quartz lors du greffage par voltampérométrie cyclique : 1^{er} (■), 2^{ème} (□), 3^{ème} (▲) et 4^{ème} (△) cycle de greffage dans une solution contenant 1 mM de **D-N₃** (0,1 M de nBu₄NPF₆ / acétonitrile).

Comme lors des greffages sur des électrodes de carbone vitreux, l'électrode se passive au bout de quelques cycles. La Figure III-7-B montre l'évolution de la masse de l'électrode au cours des 4 premiers cycles de greffage. En la corrélant avec la Figure III-7-A, il apparaît que la prise de masse est synchronisée avec la vague de réduction du diazonium. Lors du premier cycle, la vague de réduction est la plus intense et correspond à une prise de masse de 20 ng ± 5 ng (soit 2/3 de la masse finale). Le second cycle montre un signal redox fortement amoindri et une prise de masse de 10 ng ± 5 ng. Sur les cycles suivants, le signal redox est très faible et la masse de l'électrode reste stable. La masse finale de la couche après 10 cycles de voltampérométrie cyclique est estimée à 30 ng ± 5 ng ($12,6 \times 10^{-10}$ mol/cm²), ce qui montre bien la formation d'une multicouche à la surface des électrodes.

Avant d'enregistrer la réponse obtenue lors de la réduction du **D-N₃** en présence de 2 mM de **DPPH**, la réponse électrochimique et gravimétrique du **DPPH** seul a été mesurée pour confirmer qu'il ne se greffe pas sur l'électrode. (Figure III-8)

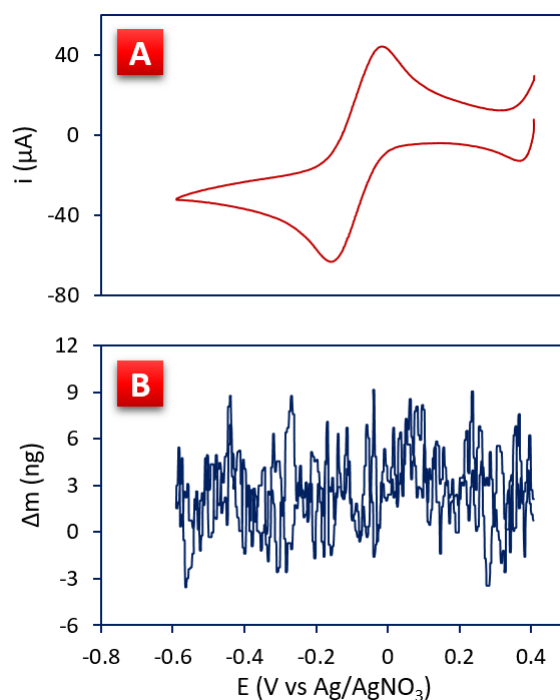


Figure III-8 : (A) Voltampérogramme cyclique enregistré à 50 mV/s dans une solution contenant 2 mM de **DPPH** sur une électrode de carbone déposée sur un cristal de quartz (0,2 cm²). (B) Variation de la masse du quartz lors du greffage par voltampérométrie cyclique, dans une solution contenant 2 mM de **DPPH**, (0,1 M de $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ /acétonitrile).

Le signal redox est centré sur -0,09 V vs Ag/AgNO_3 et l'écart pic à pic est de 140 mV, ce qui correspond au système redox mesuré sur des électrodes de carbone vitreux, mais avec écart pic à pic plus élevé. Les électrodes de carbone déposées sur quartz présentent donc une résistance au transfert de charge plus importante que les électrodes de carbone vitreux polies. Cette mesure montre également l'absence totale de prise de masse au cours de la voltampérométrie cyclique.

La Figure III-9 présente le voltampérogramme obtenu, ainsi que le suivi gravimétrique de l'électrode, au cours du greffage en présence de l'inhibiteur redox (**DPPH**).

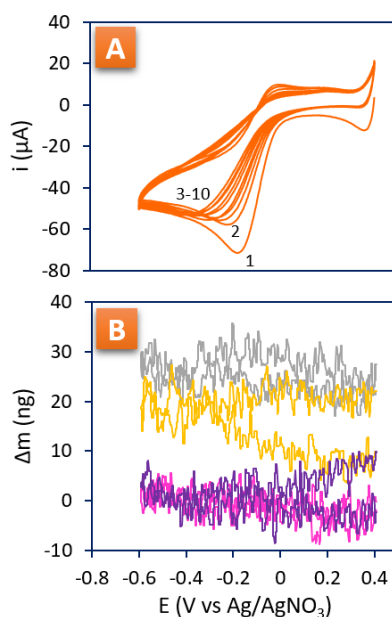


Figure III-9: (A) Voltampéromogramme cyclique de 10 cycles enregistré à 50 mV/s de 1 mM de **D-N₃** sur une électrode de carbone déposée sur un cristal de quartz (0,2 cm²). (B) Variation de la masse du quartz lors du greffage par voltampérométrie cyclique : 1^{er} (rouge), 2^{ème} (bleu), 3^{ème} (vert) et 4^{ème} (orange) cycle de greffage, dans une solution contenant 1 mM de **D-N₃** + 2 mM de **DPPH** (0,1 M de nBu₄NPF₆ / acétonitrile).

Sur le premier cycle, seule une vague de réduction est présente à un potentiel de -0,16 V vs Ag/AgNO₃. Cette vague correspond aux réductions simultanées du **DPPH** et du diazonium. La microbalance montre une prise de masse irrégulière proche de 30 ng ± 5 ng (12,6 × 10⁻¹⁰ mol/cm²) après les 10 cycles. L'inhibition du greffage due au **DPPH** paraît donc beaucoup moins efficace que par chronoampérométrie où le greffage est presque inexistant.

3. Conclusion

Lors de greffages par chronoampérométrie, un régime permanent s'installe rapidement. Sans **DPPH**, le courant chute à 0 A en moins de 5 min, et le suivi du greffage montre une passivation et une prise de masse importante et rapide. En présence de **DPPH** le régime permanent s'installe après 2 min et laisse passer un courant proche de 7 μA. Ce courant résiduelle est dû à un greffage très limité, générant une très faible passivation, et autorisant l'électrolyse de la solution de greffage. L'inhibiteur est donc efficace pour limiter le greffage, ce qui confirme une réaction redox efficace entre le **DPPH** réduit et le diazoniums.

Lors du greffage par voltampérométrie cyclique, le greffage est progressif et se stabilise après quelques cycles. En absence de **DPPH**, le diazonium se greffe lorsque le potentiel imposé permet la réduction de diazonium. La plus grande partie de la couche se greffe lors des premiers cycles, les cycles suivant permettent de combler la couche pour atteindre une passivation maximale après une dizaine de cycles. En présence de **DPPH**, d'après les voltampéromogrammes cycliques, le balayage des potentiel réduit le **DPPH** avant de réduire le diazonium. Les études d'impédances électrochimique

sur carbone vitreux montrent une légère passivation indiquant la formation d'une couche organique beaucoup moins importante que lors du greffage sans **DPPH**, ce qui confirme l'efficacité de l'inhibition.

Les suivis du greffage chronoampérométriques en présence de **DPPH** montre une prise de masse presque inexistante, et une passivation plus lente que lors de greffage par voltampérométrie cyclique. Le greffage par chronoampérométrie semble donc avoir un effet plus fort pour limiter le greffage. Ceci est probablement dû au mécanisme limitant le greffage (réaction redox entre le **DPPH** réduit et le diazonium en solution). Une couche de diffusion chargée en **DPPH⁻** se forme rapidement et limite la diffusion des précurseurs diazonium vers l'électrode. Lors du greffage par voltampérométrie cyclique, cette couche de diffusion est réoxydée à chaque cycle, ce qui diminue la concentration en **DPPH⁻**. La diffusion des diazoniums vers l'électrode devrait donc être facilitée lors du greffage par voltampérométrie cyclique.

Pour former les deux plateformes **N₃-Multi** et **N₃-Mono** il faut définir un protocole rapide pour limiter des réactions secondaires induisant un greffage spontané. Le protocole doit également permettre un greffage électrochimique auto-limité pour optimiser la reproductibilité des couches. Etant donné que le greffage par chronoampérométrie forme des submonocouches, il est préférable de choisir un procédé de greffage par voltampérométrie cyclique pour obtenir des monocouches denses. Lors du greffage par voltampérométrie cyclique, 10 cycles sont nécessaires pour stabiliser la passivation des couches. Le protocole de formation des couches **N₃-Multi** sera donc basé sur 10 cycles de voltampérométrie cyclique du **D-N₃** (1 mM) à 50 mV/s de 0,4 V à -0,6 V vs Ag/AgNO₃ dans l'acétonitrile / nBu₄NPF₆ à 0,1 M. La présence de 2mM de **DPPH** permettra de limiter le greffage pour obtenir la plateforme **N₃-Mono**.

C. Composition et morphologie des films

1. Caractérisation par XPS

La composition chimique des couches a été étudiée par XPS pour confirmer la présence du groupement azoture au sein des couches greffées. Pour cela, des plaques de carbone vitreux ont été modifiées par voltampérométrie cyclique (10 cycles) dans des électrolytes contenant 1 mM de **D-N₃**, avec ou sans **DPPH**.

Les plaques analysées présentent des signaux correspondant au carbone C1s (284,5 eV), à l'azote N1s (400 eV), et l'oxygène O1s (532 eV) (Figure III-10). Le Tableau III-1 résume les proportions des différents éléments mesurés sur les surfaces sondées.

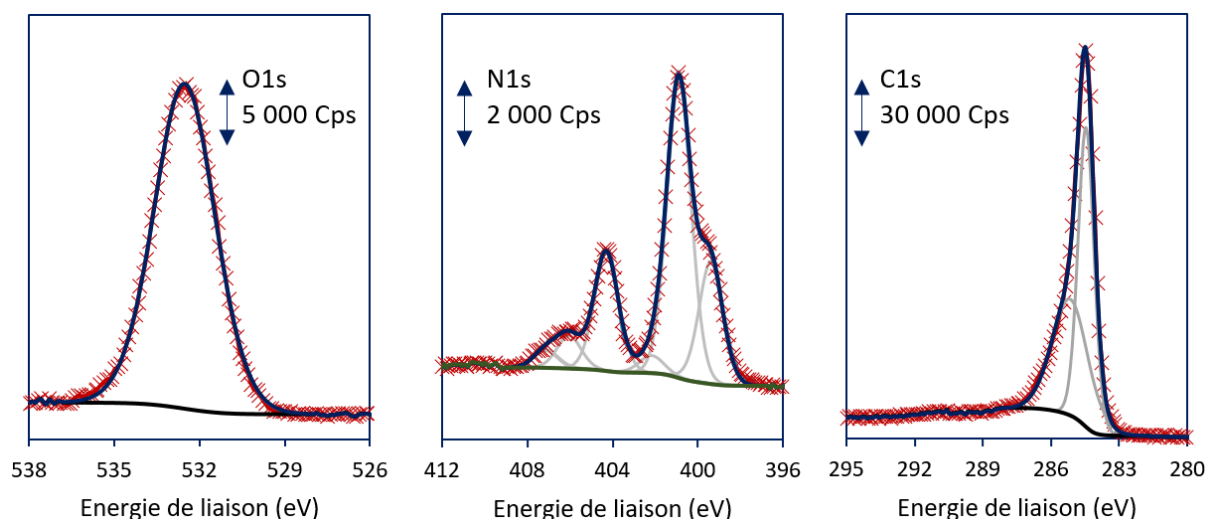


Figure III-10 : Spectres XPS haute résolution de O1s, N1s et C1s d'une surface de carbone vitreux modifiée par 10 cycles de voltampérométrie cyclique à 50 mV/s de 0,4 V à -0,6 V vs Ag/AgNO₃ dans une solution d'acétonitrile / nBu₄NPF₆ 0,1 M contenant 1 mM de D-N₃ + 2 mM de DPPH.

Tableau III-1 : Proportions des éléments présents à la surface des plaques de carbone modifiées et brut, déterminées en intégrant les signaux XPS haute résolution.

Condition de greffage	O1s (%)	N1s 400 eV (%)	C1s (%)
Carbone vitreux natif	9,4	0,4	90,2
N ₃ -Multi	11,9	8,4	79,7
N ₃ -Mono	9,6	6	84,4

La proportion de carbone diminue après un greffage. Elle passe de 90,2 % pour le carbone natif à 79,7 et 84,4 % après fonctionnalisation. Cette diminution montre bien la formation d'une couche à la surface des plaques. Cette diminution est plus marquée après un greffage sans DPPH, ce qui indique la formation d'une couche plus importante lors d'un greffage sans inhibiteur redox.

Les proportions d'oxygène restent quasiment inchangées après un greffage en présence de l'inhibiteur redox.

Après greffage, les proportions d'azote mesurées au sein des deux couches augmentent fortement. Elles passent de 0,4 % pour le carbone brut à 6 % pour la plateforme azoture greffée en présence de DPPH et à 8,4 % pour la plateforme réalisée sans DPPH. La différence entre ces deux couches organiques montre une quantité de molécules greffées plus importante en absence de DPPH.

La Figure III-11 présente les proportions des différentes composantes de l'azote et du carbone.

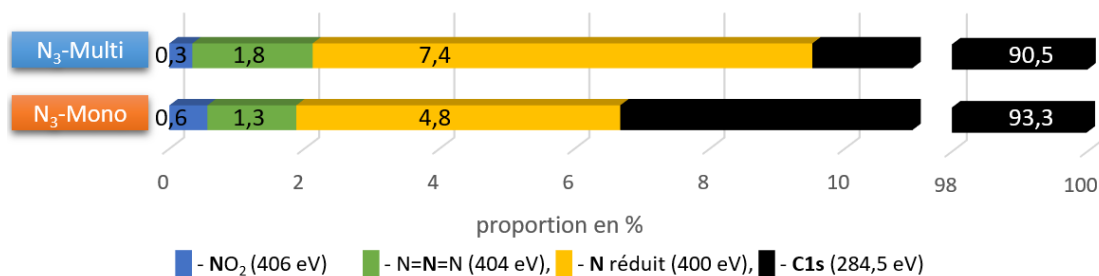


Figure III-11 : Proportions, en %, des différentes composantes de l'azote et du carbone, déterminées sur les spectres XPS à haute résolution, mesurées sur les couches **N₃-Multi** et **N₃-Mono** (l'oxygène n'est pas comptabilisé).

Le signal de l'azote se dissocie en trois composantes principales. La première, à 400 eV, contient plusieurs composantes attribuées à des espèces azotées réduites telles que les liaisons azoïques²¹ ou les azotes externes du groupement l'azoture¹⁵⁰. Les différentes composantes de ce pic sont très proches les unes des autres, ce qui les rend difficiles à modéliser sans générer d'incertitudes trop importantes. La seconde composante, à 404 eV, est attribuée à l'azote central de l'azoture.¹⁵⁰ Une dernière composante est présente à 406 eV. Cette composante peut provenir en partie des motifs NO₂ du **DPPH** qui serait adsorbée sur la surface, cependant, le signal résiduel (< 0,3 %) présent dans les couches réalisées sans **DPPH** n'a pour le moment pas trouvé d'explication.

Le rapport des pics $N_{404\text{ eV}} / N_{400\text{ eV}}$ est égal à 4,1 pour les couches réalisées sans **DPPH** et 3,6 pour les couches réalisées avec **DPPH**. Les deux azotes externes de l'azoture n'expliquent donc pas, à eux seuls, la présence du pic à 400 eV. Ce signal supplémentaire peut être dû à la présence de liaisons azoïques formées lors du greffage des diazoniums.²¹ Il est également possible que le groupement azoture se décompose partiellement en raison de l'exposition aux rayons X lors de l'analyse XPS.¹⁵¹

Les données XPS démontrent que les greffages avec ou sans **DPPH** permettent la formation de films organiques contenant des motifs azotures.

2. Etude de l'épaisseur des couches par scratching AFM

Afin de déterminer les épaisseurs des deux plateformes réactives, des mesures de scratching AFM ont été réalisées sur des couches **N₃-Mono** et **N₃-Multi**, greffées sur des électrodes PPF (Chapitre V.C, page 145). Ces mesures ont été réalisées en 3 temps :

- Le greffage des plateformes sur une électrode de carbone PPF ($R_a < 0,3\text{ nm}$) ;
- Une partie de la couche organique greffée est raclée à l'aide de la pointe de l'AFM ;
- L'imagerie de la zone retirée permet de déterminer l'épaisseur de la couche.

La Figure III-12 présente les voltampérogrammes cycliques obtenus lors du greffage des plateformes **N₃-Multi** et **N₃-Mono** sur le PPF.

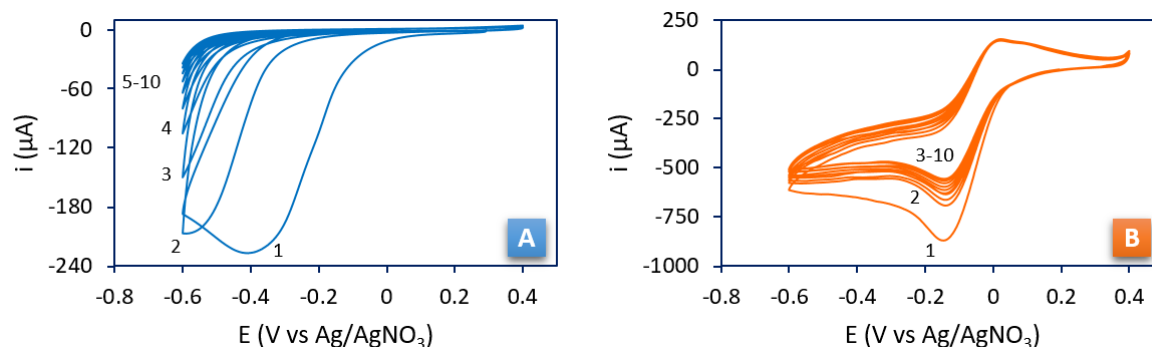


Figure III-12 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 50 mV/s dans l'acétonitrile / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 mM en présence de 1 mM de D-N_3 ($\text{N}_3\text{-Multi}$) (A), ou d'un mélange de 1 mM de D-N_3 + 2 mM de DPPH ($\text{N}_3\text{-Mono}$) (B) sur des électrodes PPF.

Le greffage de la couche $\text{N}_3\text{-Multi}$ montre une vague de réduction irréversible à -0,39 V vs Ag/AgNO_3 et une passivation progressive du PPF. Pour les plateformes $\text{N}_3\text{-Mono}$, un système redox est présent à -0,16 V vs Ag/AgNO_3 . Une diminution du courant de 30 % est visible après le premier cycle, et le potentiel du système redox du système reste stable. Les allures des voltampérogrammes enregistrés sur PPF avec ou sans DPPH sont donc similaires à ceux obtenus sur carbone vitreux.

Les résistances au transfert de charge mesurées en présence du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sont de 100 k Ω pour les couches $\text{N}_3\text{-Multi}$ et de 2,5 k Ω pour les couches $\text{N}_3\text{-Mono}$.

Ces données montrent une réactivité du PPF et un comportement de greffage similaire à celui étudié sur des électrodes de carbone vitreux (avec ou sans inhibiteur redox). Les couches organiques greffées devraient donc être identiques sur ces deux substrats. L'épaisseur des couches mesurée par scratching AFM sur des substrats PPF pourra donc être assimilable à l'épaisseur des couches obtenues sur carbone vitreux.

Une fois le PPF modifié, les épaisseurs des couches organiques ont été mesurées en utilisant la méthode de scratching AFM. La Figure III-13 présente les images et les courbes profilométriques obtenues après le greffage des couches $\text{N}_3\text{-Multi}$, et $\text{N}_3\text{-Mono}$.

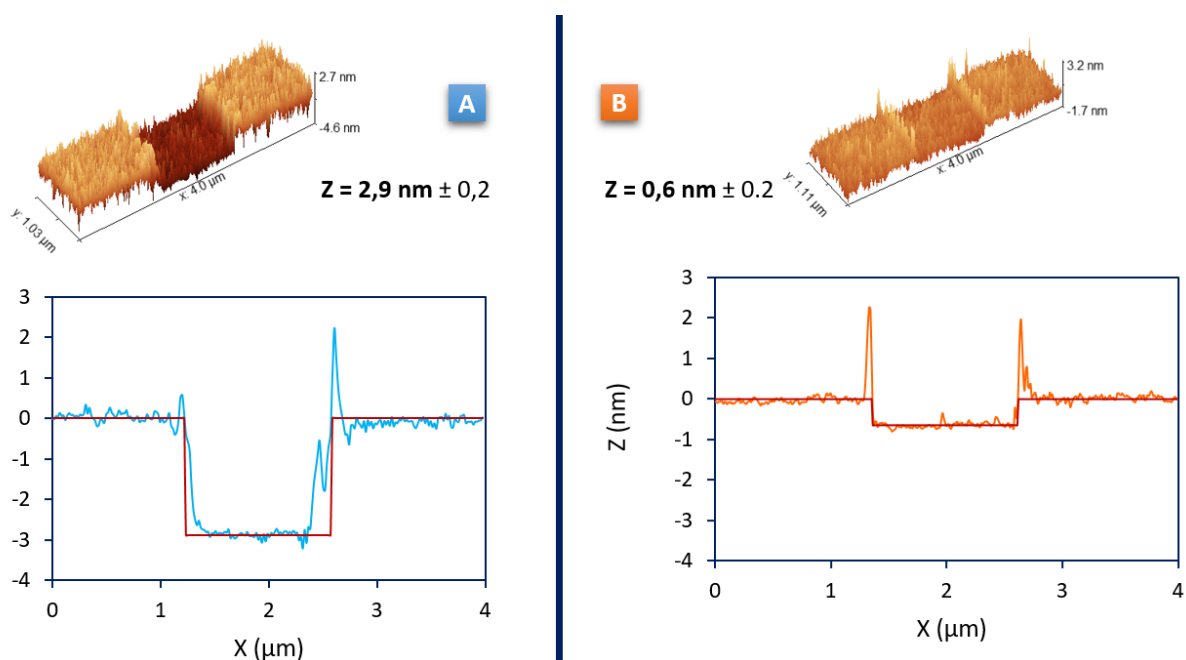


Figure III-13 : Scratching AFM et profils du scratch réalisés sur des électrodes PPF modifiées par des couches **N₃-Multi** (A), ou **N₃-Mono** (B).

L'épaisseur des couches est mesurée en ajustant les courbes profilométriques à un modèle de marche. Pour chacune des couches (**N₃-Multi** et **N₃-Mono**), 3 mesures ont été effectuées sur 3 échantillons différents. L'épaisseur des couches **N₃-Multi** est comprise entre 4,3 et 2,9 nm d'épaisseur, alors que celle des couches **N₃-Mono** est comprise entre 1,4 et 0,6 nm. En comparant ces valeurs avec l'épaisseur théorique d'une monocouche (0,6 nm, estimée sur Chem3D 16,0©), il apparaît que le greffage sans **DPPH** forme des multicouches correspondant au maximum à 7 épaisseurs moléculaires. L'ajout de 2 mM de **DPPH** limite fortement la croissance de la couche organique, qui ne dépasse pas deux épaisseurs moléculaire (Schéma III-3).

La rugosité des couches greffées a été déterminée sur des surfaces de 1 μm^2 . Les couches **N₃-Mono** ont une rugosité $Ra_{\text{N}_3\text{-Mono}} = 0,3 \text{ nm}$, identique à celle du substrat PPF ($Ra_{\text{PPF}} = 0,3 \text{ nm}$). Les multicouches **N₃-Multi** ont une rugosité plus élevée $Ra_{\text{N}_3\text{-Multi}} = 0,9 \text{ nm}$ ce qui montre que les multicouches sont moins homogènes que les monocouches.

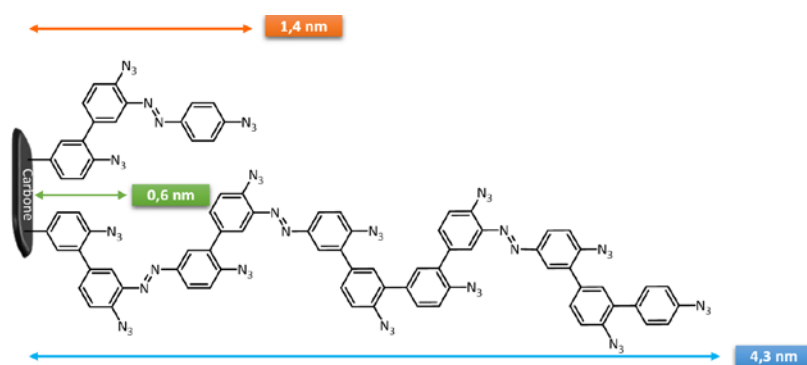


Schéma III-3 : Représentation de l'épaisseur des couches de 1,4 ou 4,3 nm

D. Conclusion

Toutes les caractérisations faites sur les couches greffées en présence ou en absence de **DPPH** démontrent un effet d'inhibition lié à la présence de ce médiateur redox. L'épaisseur, la masse déposée, la résistance au transfert de charge la composition chimique et la passivation des électrodes montrent des comportements cohérents :

- En absence de **DPPH**, les couches formées ont une épaisseur de plus de 2,9 nm, et une masse correspondant à 23×10^{-10} mol/cm², ce qui correspond à une multicouche dense limitant fortement le transfert électronique à l'interface de l'électrode.
- En présence de **DPPH**, l'épaisseur des couches est limitée à 1,4 nm et le transfert de charge est facilité.

Les analyses chimiques confirment également ces données en montrant une abondance plus importante des molécules greffées en absence de **DPPH**. Elles confirment également la présence de groupements azotures au sein des deux plateformes **N₃-Multi** et **N₃-Mono**.

3. Post-fonctionnalisation des plateformes multicouches

Cette partie se concentre sur l'étude de la post-fonctionnalisation des couches **N₃-Multi**. Dans un premier temps, le couplage d'un seul composé éthyne a permis d'optimiser le rendement de post-fonctionnalisation. Par la suite, l'étude du couplage compétitif de différents couples d'éthyne permettra de visualiser les effets des différents précurseurs sur la couche résultante.

A. A partir d'un seul composé

1. Couplage de l'éthyne ferrocène **Et-Fc**

Des couplages par des CuAAC de l'éthyneferrocène (**Et-Fc**) sur la plateforme **N₃-Multi** ont permis de tester l'aptitude des molécules à se lier de manière covalente aux couches azotures (Schéma III-4).

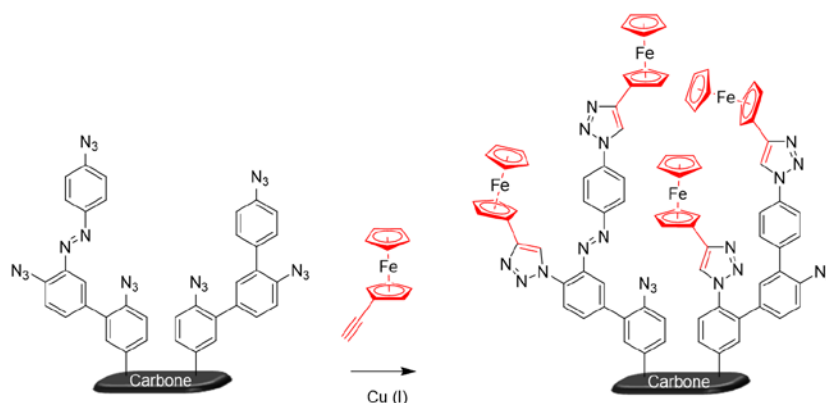


Schéma III-4 : Post-fonctionnalisation des plateformes **N₃-Multi** avec l'éthyneferrocène via une cycloaddition 1,3-dipolaire (de Huisgen) catalysée par le cuivre (I).

Une fois immobilisé, le ferrocène contenu dans ce précurseur (**Et-Fc**) peut être facilement étudiée par voltampérométrie cyclique pour déterminer son taux de recouvrement.^{123,148,152} Dans un premier temps, les tests ont permis de déterminer des conditions de couplage optimisées permettant de maximiser le taux de recouvrement (solvant, source de cuivre, concentrations des réactifs). Le fait de maximiser le taux de recouvrement est essentiel pour pouvoir contrôler finement les taux de recouvrements des différentes espèces immobilisées au sein des couches mixtes. En effet, des post-fonctionnalisations incomplètes entraînent une incertitude sur la composition des couches en générant des zones non fonctionnalisées.

Le modèle CPK (Corey-Pauling-Koltun) permet d'estimer un taux de recouvrement maximal théorique à partir de l'encombrement des molécules considérées. En assimilant le ferrocène à une sphère de 6,6 Å de diamètre et un recouvrement hexagonale compact de la surface, le taux de recouvrement maximal sur une surface parfaitement plane est estimé à $4,5 \times 10^{-10}$ mol/cm².¹⁵³ Cette valeur correspond à des taux de recouvrement obtenus lors de post-fonctionnalisations par une CuAAC entre des motifs éthylnyles greffés par réduction électrochimique de diazoniums et l'azidométhylferrocène en solution ($\Gamma = 4,4 \times 10^{-10}$ mol/cm²).⁷⁴ Le travail d'optimisation aura donc pour objectif de se rapprocher de cette valeur.

2. Optimisation des conditions de post-fonctionnalisation

Plusieurs études ont exploité le couplage de molécules sur surface par l'intermédiaire de réactions de CuAAC, et ont démontré son efficacité.^{74,147,148} Les conditions décrites ont donc été adaptées et testées pour réaliser la post-fonctionnalisation des plateformes **N₃-Multi**. Une fois les couches post-fonctionnalisées, un protocole de rinçage méticuleux est nécessaire pour éliminer le cuivre et les précurseurs physisorbés. Pour cela, les électrodes ont été rincées abondamment à l'acétonitrile puis passées aux ultrasons durant 5 min, dans une solution d'acétonitrile contenant 0,1 M d'EDTA (Éthylènediaminetétraacétique). Un second rinçage et un second passage aux ultrasons de 5 min dans l'acétonitrile pur permettent d'éliminer toutes traces d'impureté.

La réaction de CuAAC nécessite une source de cuivre (I) permettant d'activer le groupement éthylnyle pour catalyser de manière sélective la cycloaddition. Ici, l'azoture se trouve à la surface de l'électrode, le cuivre et l'éthylnyle sont être en solution. Les tests réalisés en absence de cuivre ou sur des électrodes non modifiées avec des groupements azoture montrent des taux de recouvrement électrochimique inférieurs à $0,1 \times 10^{-10}$ mol/cm². La présence du cuivre en solution et de l'azoture en surface est donc primordiale pour immobiliser le dérivé éthylnyle.

Le cuivre est généralement introduit dans le milieu réactionnel sous forme de sulfate de cuivre solubilisé dans l'eau. L'ajout d'ascorbate de sodium permet de former le cuivre (I). Cette solution de

cuivre est ensuite mélangée à un solvant organique miscible à l'eau et solubilisant l'éthynyle cible.^{74,148,152} Des tests de couplage de 15 h réalisés dans différents mélanges eau + solvants organiques (éthanol, THF, acétonitrile), se sont avérés peu efficaces ($\Gamma = 0 - 2,5 \times 10^{-10}$ mol/cm²), malgré des concentrations faibles en éthynylferrocène et en cuivre > 1 mM, des problèmes de solubilité provoquent la précipitation des réactifs. Ces mélanges de solvants ne seront donc pas retenus pour réaliser les post-fonctionnalisations.

Pour pallier ce problème de solubilité, le cuivre a été solubilisé dans le DMSO sous la forme de CuBr. Ici, il est directement au degré d'oxydation (I) et ne nécessite pas l'ajout d'ascorbate de sodium. L'avantage du DMSO est que la solubilité des deux réactifs (éthynylferrocène - CuBr) permet d'atteindre des concentrations de 35 mM sans précipitation au cours de la réaction. Quelle que soit la concentration en éthynyle et en cuivre, le taux de recouvrement obtenu après 15 heures de réaction reste autour de $2,7 \times 10^{-10}$ mol/cm², ce qui reste faible au regard du taux de recouvrement théorique de $4,5 \times 10^{-10}$ mol/cm².

Pour finir, le cuivre a été solubilisé dans l'acétonitrile à partir d'iodure de cuivre (I) en le chélatant à l'aide d'un ligand N,N,N',N'',N''pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA). Sous cette forme, le cuivre et le dérivé éthynyle sont très solubles. Des solutions contenant 10 mM de [Cu(PMDETA)] et 10 mM d'éthynyle **Et-Fc** permettent d'atteindre des taux de recouvrement dépassant 3×10^{-10} mol/cm². Lors de différents tests de post-fonctionnalisation, le cuivre s'est révélé très sensible à l'oxygène et s'oxyde durant les 15 heures de réactions. Les couplages ont donc été testés avec un large excès de cuivre sous atmosphère inerte (en boîte à gants) pour assurer une présence constante de catalyseur. Ces conditions ont montré une meilleure stabilité de la solution et une reproductibilité accrue permettant d'atteindre des taux de recouvrement de plus de $3,9 \times 10^{-10}$ mol/cm². Pour assurer une présence suffisante du cuivre (I), il a été choisi de réaliser les réactions de CuAAC avec une concentration en [Cu(PMDETA)]I de 100 mM.

Le signal redox du ferrocène a été étudié par voltampérométrie cyclique dans l'acétonitrile / nBu₄NPF₆ à 0,1 M à 100 mV/s (Figure III-14).

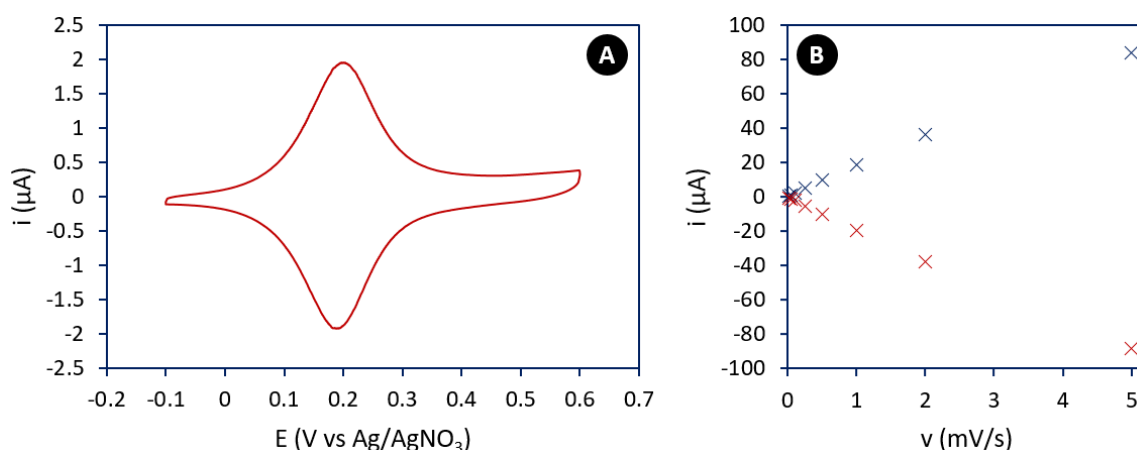


Figure III-14 : (A) 3^{ème} cycle du voltampéromètre cyclique enregistré sur une électrode modifiée avec la plateforme N_3 -Multi puis post-fonctionnalisée avec 10 mM d'Et-Fc en présence de 100 mM de $[\text{Cu}(\text{PMDETA})]\text{I}$ durant 15 h sous atmosphère inerte (B). Variation du courant anodique (x) et cathodique (x) en fonction de la vitesse de balayage.

Le potentiel redox du ferrocène immobilisé est de 0,21 V vs Ag/AgNO_3 avec un écart pic à pic de 10 mV. Cette faible valeur d'écart pic à pic et la variation linéaire du courant avec la vitesse de balayage montre que les motifs sont bien confinés sur la surface.

Par la suite, l'effet de la concentration en éthynyle ferrocène a été étudiée (Figure III-15). Pour cela, le taux de recouvrement en ferrocène a été suivi au cours du temps pour différentes concentrations en éthynyle.

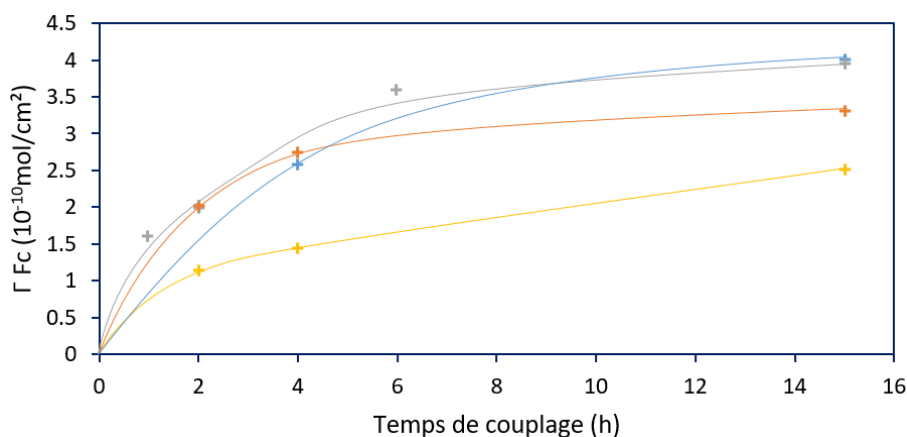


Figure III-15 : Suivi du taux de recouvrement en ferrocène en fonction du temps de post-fonctionnalisation d'une électrode modifiée par une plateforme N_3 -Multi dans l'acétonitrile en présence 100 mM de $[\text{Cu}(\text{PMDETA})]\text{I}$ et de 0,5 mM (+), 5 mM (+), 10 mM (+) et 20 mM (+) de dérivé Et-Fc, sous atmosphère inerte.

La concentration la plus faible en dérivé Et-Fc (0,5 mM) conduit à une cinétique de greffage fortement ralentie par rapport aux concentrations plus élevées. Après 15 heures de couplage, le taux de recouvrement en ferrocène est seulement de $2,5 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$. Pour des concentrations en Et-Fc plus élevées, (5, 10, 20 mM) les évolutions du taux de recouvrement suivent une tendance similaire jusqu'à 4 heures de couplage. Des concentrations de 5 mM permettent des taux de recouvrement de $3,3 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$, alors que pour des concentrations de 10 et 20 mM il augmente

jusqu'à 4×10^{-10} mol/cm². Au-dessus de 20 mM, la solution d'acétonitrile est saturée par le dérivé éthyne. Ces résultats montrent qu'une concentration de 10 mM en éthylnylferrocène est nécessaire pour obtenir un taux de recouvrement maximal. La concentration en éthyne retenue pour réaliser les post-fonctionnalisations décrites dans la suite ce manuscrit est donc de 10 mM.

Un suivi du taux de recouvrement en ferrocène au cours du temps de post-fonctionnalisation est réalisé sur des plateformes **N₃-Multi** dans les conditions fixées précédemment (Figure III-16) (100 mM de [Cu(PMDETA)]I, 10 mM **Et-Fc**, sous atmosphère inerte).

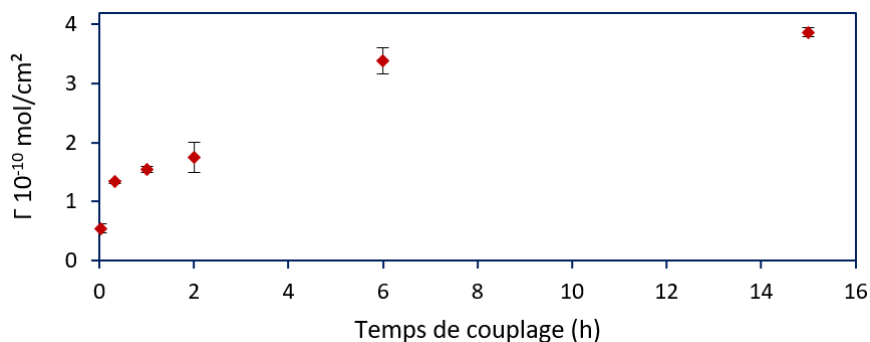


Figure III-16 : Suivi du taux de recouvrement en ferrocène (moyennés sur 4 mesures) en fonction du temps de post-fonctionnalisation d'une électrode modifiée par une plateforme **N₃-Multi** dans l'acétonitrile en présence 100 mM de [Cu(PMDETA)]I et de 10 mM de **Et-Fc**, en sous atmosphère inerte. Barres d'erreurs : étendue de 4 mesures.

L'évolution du taux de recouvrement en fonction du temps de couplage montre que la réaction est très rapide aux temps initiaux. Après 20 min, la réaction ralentit fortement pour atteindre un plateau après de 15 heures de réaction ($\approx 3,9 \times 10^{-10}$ mol/cm²). 15 heures de post-fonctionnalisation permettent donc de maximiser le taux de recouvrement tout en limitant le temps nécessaire à la réaction.

Par la suite, toutes les post-fonctionnalisations décrites dans ce manuscrit seront réalisées dans les conditions suivantes : 10 mM de dérivé éthyne, 100 mM de [Cu(PMDETA)]I dans l'acétonitrile durant 15 heures, en boîte à gants.

3. Analyse XPS des couches post-fonctionnalisées

Des mesures XPS ont permis de caractériser chimiquement les couches **N₃-Multi** post-fonctionnalisées (Figure III-17).

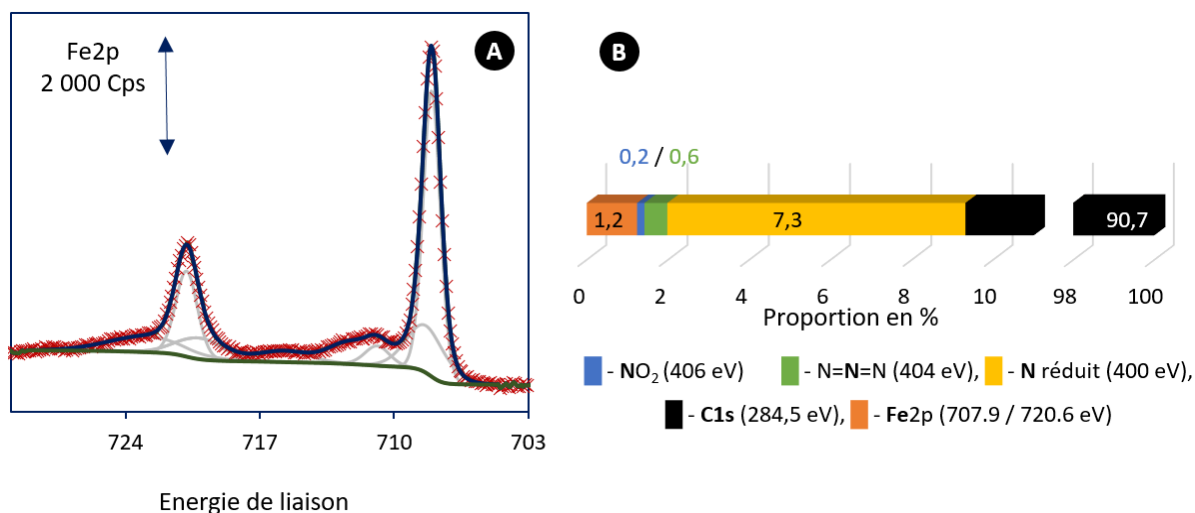


Figure III-17 : (A) Spectre XPS haute résolution du fer mesuré sur une couche **N₃-Multi** post-fonctionnalisée avec **Et-Fc**. (B) Proportions, en %, des différentes composantes du fer, de l'azote et du carbone, déterminées sur des spectres XPS à haute résolution, mesurées sur une couche **N₃-Multi** post-fonctionnalisée avec **Et-Fc** (l'oxygène n'est pas comptabilisé).

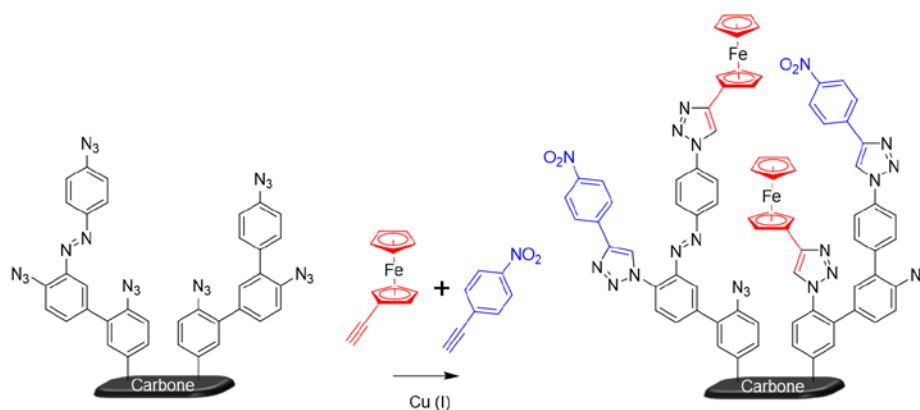
L'absence de signal attribuable au cuivre prouve l'efficacité du protocole de rinçage des couches post-fonctionnalisées.

Le spectre XPS haute résolution du fer2p_{1/2} et 2p_{3/2} se situe dans la région comprise entre 703 et 726 eV. Ce spectre se décompose en deux composantes principales à 707,9 et 720,6 eV correspondant au fer (II), et deux composantes moins intenses à 710,9 et 723,4 eV indiquant la présence de fer (III). Une partie du ferrocène s'est donc oxydée lors du couplage. La proportion de fer présent après le couplage du dérivé **Et-Fc** est de 1,2 %.

Les proportions des groupements azoture (404 eV) au sein des couches passent de 1,8 % pour des couches non post-fonctionnalisées à 0,6 % après le couplage. La présence du fer et la diminution de la proportion d'azoture montrent bien que l'immobilisation du dérivé ferrocène est réalisée par une CuAAC.

B. A partir de binaires

Une fois les conditions de couplage optimisées pour maximiser le taux de recouvrement, la formation de couches mixtes a pu être réalisée. Pour cela, deux alcynes sont utilisés dans une même solution de post-fonctionnalisation (Schéma III-5). Les couches mixtes sont synthétisées à partir de deux sondes redox afin de quantifier les différentes espèces immobilisées par voltampérométrie cyclique.

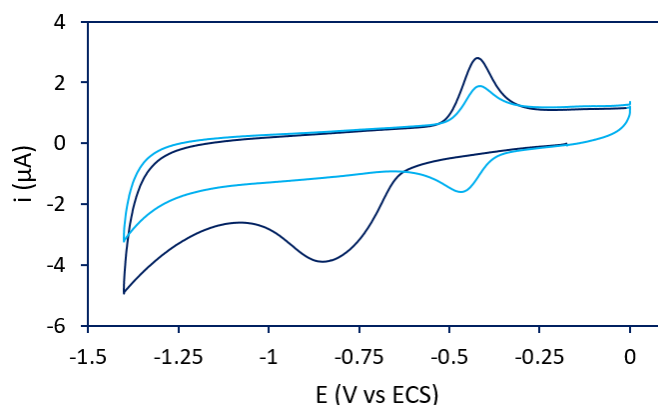
Schéma III-5 : Schéma de la post-fonctionnalisation d'un binaire d'éthynyle (Et-Fc/φ-NO₂).

1. Binaire Et-Fc/φ-NO₂

Les premières couches binaires réalisées font intervenir les sondes ferrocène et nitrobenzène, qui possèdent des propriétés redox très différentes, permettant la quantification indépendante de chaque espèce.

i. Etude préliminaire du couplage avec le nitrobenzène acétylène (φ-NO₂)

Dans un premier temps, les plateformes **N₃-Multi** ont été post-fonctionnalisés avec le nitrobenzène acétylène (φ-NO₂) seul pour confirmer son aptitude à se coupler efficacement avec la surface dans les conditions précédemment optimisées (Chapitre III.3.A.2, page 83). L'étude des couches est enregistrée en milieu basique sous argon (à 50 mV/s dans H₂O + KOH 0,1 M) (Figure III-18).

Figure III-18 : 1^{er} cycle (bleu foncé), 2^{ème} cycle (bleu clair) du voltampérométrie enregistrée dans H₂O + KOH 0,1 M à 50 mV/s sur une électrode modifiée par la plateforme **N₃-Multi** puis post-fonctionnalisée avec φ-NO₂.

Le voltampérométrie cyclique montre un système redox typique du nitrobenzène immobilisé sur surface. La vague de réduction irréversible à $-0,83$ V vs ECS correspond à la réduction des motifs nitro en hydroxylamine et en amine. La vague d'oxydation retour à $-0,4$ V vs ECS est réversible et correspond à l'oxydation de l'hydroxylamine résultante. L'intégration de ces deux pics rapportée à un

processus à 6 électrons permet de déterminer le taux de recouvrement en nitrobenzène $\Gamma\text{-NO}_2 = 4,3 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$.

La Figure III-19 présente le suivi du taux de recouvrement en nitrobenzène en fonction du temps de greffage.

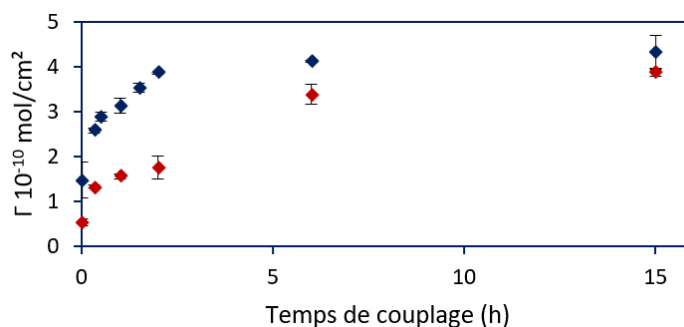


Figure III-19 : Suivi du taux de recouvrement en nitrobenzène (♦) et en ferrocène (◆) (moyennés sur 4 mesures) en fonction du temps de couplage respectivement de 10 mM de $\phi\text{-NO}_2$ et du **Et-Fc** en présence de 100 mM de $[\text{Cu}(\text{PMDETA})]\text{I}$ sur des couches $\text{N}_3\text{-Multi}$. Barres d'erreurs : étendue de 4 mesures.

En début de réaction, le couplage est rapide ($\Gamma\text{-NO}_2 = 2,5 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ en 10 min), puis ralentit pour se stabiliser après 4 heures à $4,3 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$. Des tests de couplage de 60 heures ne montrent aucune évolution du taux de recouvrement. Comme pour **Et-Fc**, 15 heures de post-fonctionnalisation sont donc suffisantes pour atteindre un maximum. L'allure des deux courbes (**Et-Fc** et $\phi\text{-NO}_2$) montre que la cinétique de couplage du nitrobenzène est plus rapide que celle observée avec le dérivé **Et-Fc**. Les valeurs de taux de recouvrements finaux après 15 heures de réaction sont voisines pour les deux dérivés alcynes ($\Gamma\text{-Fc} = 3,9 \text{ mol/cm}^2$, et $\Gamma\text{-NO}_2 = 4,3 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$). Ces résultats suggèrent que malgré des cinétiques de couplages, et un encombrement stérique différents, la densité finale des motifs redox immobilisés n'est que peu affectée.

Pour finir, des mesures XPS ont permis de caractériser chimiquement les couches **N₃-Multi** post-fonctionnalisées avec le dérivé $\phi\text{-NO}_2$ (Figure III-20).

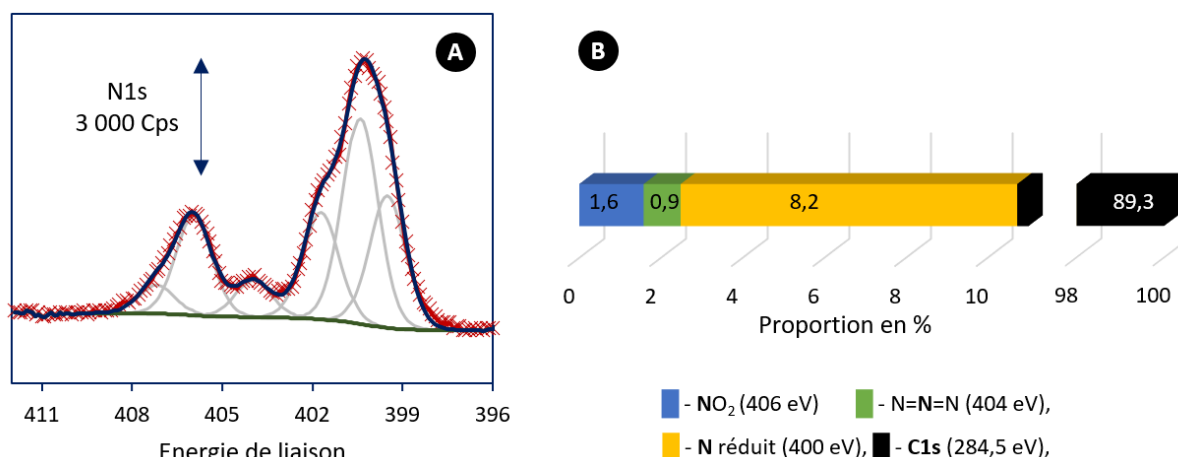


Figure III-20 : (A) Spectre XPS haute résolution de l'azote mesuré sur une couche **N₃-Multi** post-fonctionnalisée avec ϕ -NO₂. (B). Proportions, en %, des différentes composantes de l'azote et du carbone, déterminées sur des spectres XPS à haute résolution, mesurées sur une couche **N₃-Multi** post-fonctionnalisée avec ϕ -NO₂ (l'oxygène n'est pas comptabilisé) (B).

Les données mesurées sur des couches **N₃-Multi** post-fonctionnalisées avec le dérivé ϕ -NO₂ sont comparées avec les données mesurées sur les mêmes couches non post-fonctionnalisées :

- La proportion d'azote diminue de manière significative en passant de 1,8 % à 0,9 %.
- La proportion attribuée à la composante à 406 eV (due aux motifs nitro) augmente significativement passant de 0,3 % à 1,6 %.

Comme pour la post-fonctionnalisation du dérivé **Et-Fc**, ces deux chiffres démontrent bien l'immobilisation du nitrobenzène par une CuAAC.

Pour conclure, ces caractérisations montrent que la post-fonctionnalisation du motif ϕ -NO₂ est très efficace. Ce dérivé éthyne peut donc être utilisé comme second précurseur avec le dérivé **Et-Fc** pour former des couches mixtes.

ii. Couplage avec le binaire **Et-Fc**/ ϕ -NO₂

Des couches mixtes ont été formées par post-fonctionnalisation de mélanges contenant les deux sondes redox (**Et-Fc** et ϕ -NO₂). Afin de faire varier les proportions des espèces immobilisées, la proportion de chaque éthyne a été modulée tout en gardant une concentration totale en éthyne de 10 mM. Les différentes post-fonctionnalisations décrites dans cette partie sont réalisées dans les conditions optimisées décrites dans le Chapitre III.3.A.2 (page 83). L'étude des couches mixtes **Et-Fc** / ϕ -NO₂ est effectuée par l'intermédiaire de deux voltampérométries cycliques (Figure III-21). La première a été enregistrée à 100 mV/s dans l'acétonitrile / nBu₄NPF₆ 0,1 M de -0,1 à 0,5 V vs Ag/AgNO₃ pour sonder le signal redox du ferrocène. La seconde a été enregistrée en milieu aqueux basique dégazé à l'argon à 50 mV/s dans H₂O + KOH 0,1 M de 0 V à -1,4 V vs ECS pour sonder le nitrobenzène. Ces deux mesures permettent de calculer les taux de recouvrement des deux sondes.

Les proportions de chaque alcynes présent dans la solution de couplage varient de 100 % - ϕ -NO₂ à 100 % - Et-Fc en passant par les ratio Et-Fc / ϕ -NO₂ de 50/50, 80/20, 90/10, 95/5, 98/2.

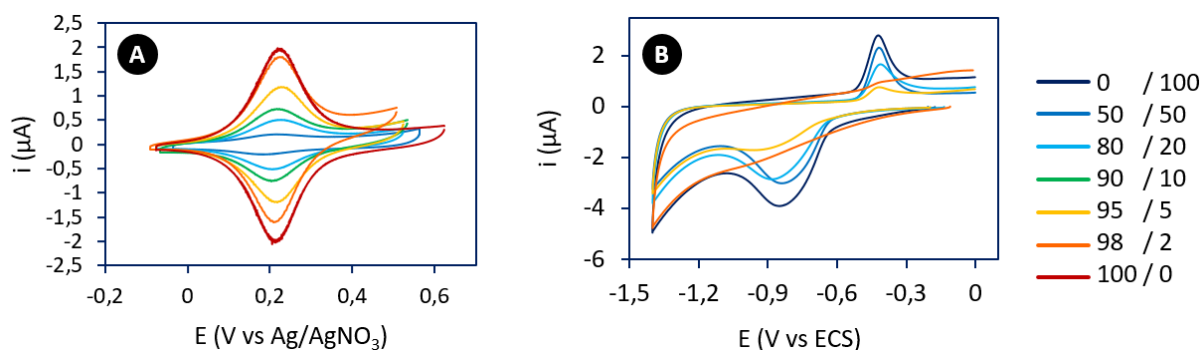


Figure III-21 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des électrodes modifiées avec les plateformes **N₃-Multi** puis post-fonctionnalisées avec des mélanges de **Et-Fc** / ϕ -NO₂: (■) 0/100, (■) 50/50, (■) 80/20, (■) 90/10, (■) 95/5, (■) 98/2, (■) 100/0. (A) ferrocène) 3^{èmes} cycle de voltampérométrie cyclique enregistrés à 100 mV/s dans l'acétonitrile / nBu₄NPF₆ 0,1 M. (B) nitrobenzène) 1^{ers} cycle de voltampérométrie enregistrés à 50 mV/s dans une solution aqueuse de KOH à 0,1 M.

Les voltampérogrammes cycliques du ferrocène présentent un système redox réversible à 0,21 V vs Ag/AgNO₃. L'écart pic à pic est d'environ 10 mV et le potentiel ne varie pas quelles que soient les proportions d'éthynyle utilisées lors de la post-fonctionnalisation. Ceci traduit l'immobilisation des motifs ferrocène sur la surface des électrodes. Concernant les motifs nitrobenzène, le potentiel de la vague de réduction varie entre -0,85 V et -0,89 V vs ECS et la vague d'oxydation reste stable à -0,23 vs ECS. La variation des proportions des deux dérivés éthynyle n'impacte pas le potentiel des différentes unités redox. Seule une différence d'intensité liée à des proportions différentes des molécules immobilisées est observée. Pour suivre cette variation de proportion, le taux de recouvrement des deux sondes redox est calculé à partir des charges mesurées pour les différents processus électrochimiques. La Figure III-22 présente l'évolution des taux de recouvrement en nitrobenzène et en ferrocène en fonction des proportions de ferrocène présent dans les solutions (en %).

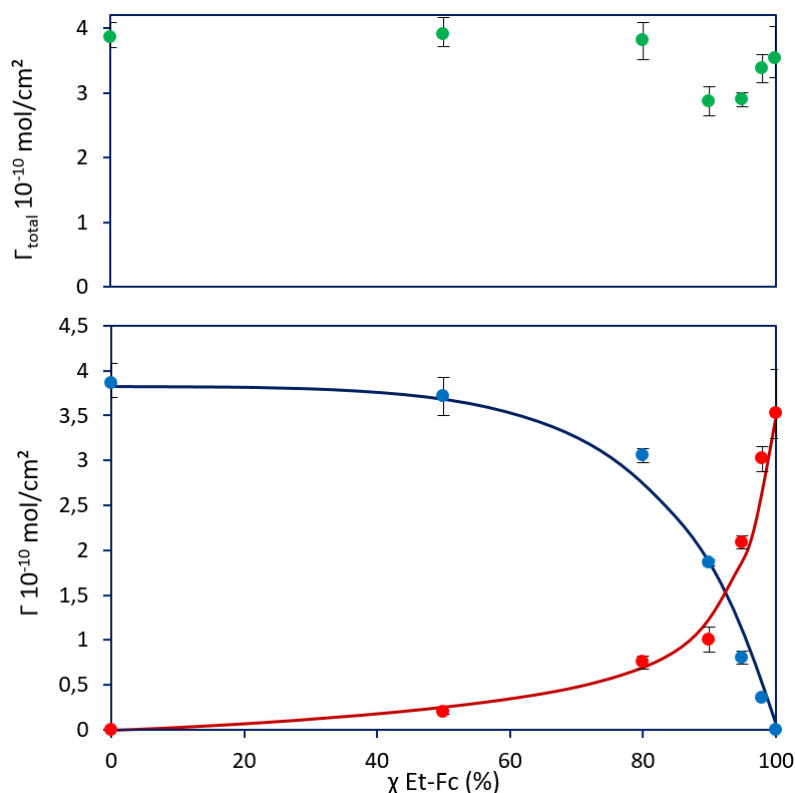


Figure III-22 : (Bas) Evolution du taux de recouvrement, déterminé à partir des voltampérogrammes de la Figure III-21, en ferrocène (●) et en nitrobenzène (●) en fonction des proportions de Et-Fc contenus la solution de post-fonctionnalisation. (Haut) Evolution du taux de recouvrement total correspondant à $\Gamma_{Fc} + \Gamma_{NO_2}$ (●). Barres d'erreurs : étendue d'au moins 3 mesures.

Le taux de recouvrement total ($\Gamma_{Fc} + \Gamma_{NO_2}$) est proche de 4×10^{-10} mol/cm² et diminue de 20 % lorsque les proportions de ferrocène et de nitrobenzène sont proche, ce qui peut traduire une organisation moins optimale de la surface.

L'allure des courbes montre une relation non proportionnelle entre ratios utilisés en solution et ceux immobilisés sur surface. Pour atteindre une concentration de surface équimolaire, il est nécessaire de réaliser la post-fonctionnalisation dans une solution contenant 93 % de Et-Fc. Cela souligne une différence de réactivité importante en faveur du $\phi\text{-NO}_2$.

iii. Différence de réactivité des précurseurs éthyne

Ces résultats soulèvent des interrogations sur l'origine de la différence de réactivité des dérivés éthyne. Puisque le taux de recouvrement final (et total) mesuré sur des couches mixtes ou non mixtes tend vers la même valeur, la différence de couplage est liée à un facteur cinétique. Les rendements thermodynamiques de la réaction de CuAAC sont connus pour ne pas être impactés par des effets stériques ou électroniques sur les alcynes ou les azotures.¹⁵⁴ Cependant ces observations ne peuvent pas être extrapolées à l'étude des réactivités compétitives, qui sont impactées par l'aspect cinétique des réactions. La fin de cette partie se focalise sur l'étude de cette réactivité compétitive.

2. Etude de l'effet de la gêne stérique

Pour étudier la gêne stérique liée à l'éthynyle, un nouveau dérivé du ferrocène a été synthétisé (**ϕ -Fc** : ((4-éthynylphényl)carbamoyl)ferrocène)(Schéma III-6). Le groupement 4-éthynylphényl de ce dérivé lui confère un point d'accroche stériquement identique à celui du nitrobenzène acétylène. Si la différence de réactivité est uniquement liée à ces phénomènes, l'étude du couple **ϕ -Fc** / **ϕ -NO₂** devrait montrer une relation linéaire entre les taux de recouvrement et les proportions des dérivés en solution. La synthèse du dérivé **ϕ -Fc** est réalisée par un couplage peptidique entre le carboxyferrocène et l'éthynyle aniline.

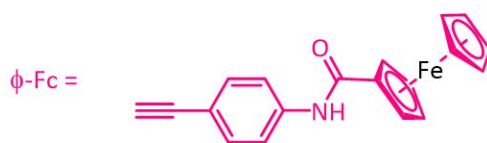


Schéma III-6 : formule du **ϕ -Fc** : ((4 éthynylphényl)carbamoyl)ferrocène.

i. Cas du **ϕ -Fc**

Des tests de post-fonctionnalisation de ce nouveau dérivé ont été effectués dans les conditions optimisées décrites dans le Chapitre III.3.A.2 (page 83). Les couches obtenues ont ensuite été étudiées par voltampérométrie cyclique dans l'acétonitrile pour caractériser le signal redox du ferrocène (Figure III-23).

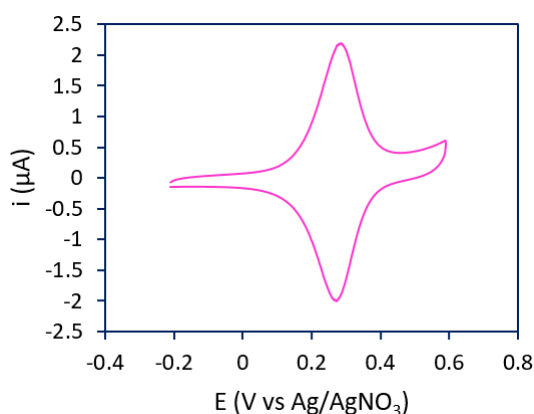


Figure III-23 : 3^{ème} cycle de voltampérométrie cyclique enregistré 100 mV/s dans l'acétonitrile / nBu₄NPF₆ à 0,1 M sur une électrode modifiée avec la plateforme **N₃-Multi** puis post-fonctionnalisée avec le dérivé **ϕ -Fc** (17).

Le potentiel redox du ferrocène immobilisé est de 0,29 V vs Ag/AgNO₃ avec un écart pic à pic de 9 ± 4 mV ce qui confirme que le ferrocène est confiné sur la surface de l'électrode. Le potentiel de ce dérivé ferrocène est décalé de 70 mV vers les potentiels anodiques par rapport au signal redox mesuré lors de la post-fonctionnalisation avec le dérivé **Et-Fc**. Ce décalage est dû à l'effet électro-attracteur de l'amide sur le ferrocène.

Le suivi du taux de recouvrement en fonction du temps est reporté sur la Figure III-24.

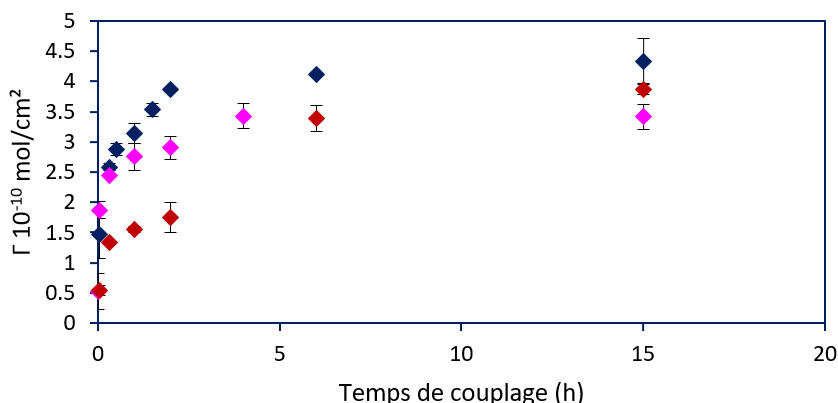


Figure III-24 : Suivi du taux de recouvrement en fonction du temps de couplage entre des plateformes **N₃-Multi** immobilisés à la surface d'électrodes et 10 mM de $\phi\text{-NO}_2$ (♦) de **Et-Fc** (♦) ou de $\phi\text{-Fc}$ (♦) en présence de 100 mM de [Cu(PMDETA)]₂. Barres d'erreurs : étendue de 4 mesures.

Ce suivi montre une cinétique de couplage intermédiaire comprise entre celle des dérivés **Et-Fc** et $\phi\text{-NO}_2$. La cinétique de couplage est élevée en début de réaction ($1,3 \times 10^{-10}$ mol/cm² après 2 min). Par la suite, le taux de recouvrement se stabilise à environ $3,5 \times 10^{-10}$ mol/cm² après 15 heures. La cinétique de couplage du $\phi\text{-Fc}$ est proche de celle du $\phi\text{-NO}_2$. Ces données montrent une augmentation de la cinétique de couplage du dérivé $\phi\text{-Fc}$ par rapport à **Et-Fc**.

Des études XPS ont également été réalisées sur des couches **N₃-Multi** post-fonctionnalisées avec le $\phi\text{-Fc}$, et montrent des résultats similaires à ceux obtenus pour le dérivé **Et-Fc** (Figure III-25).

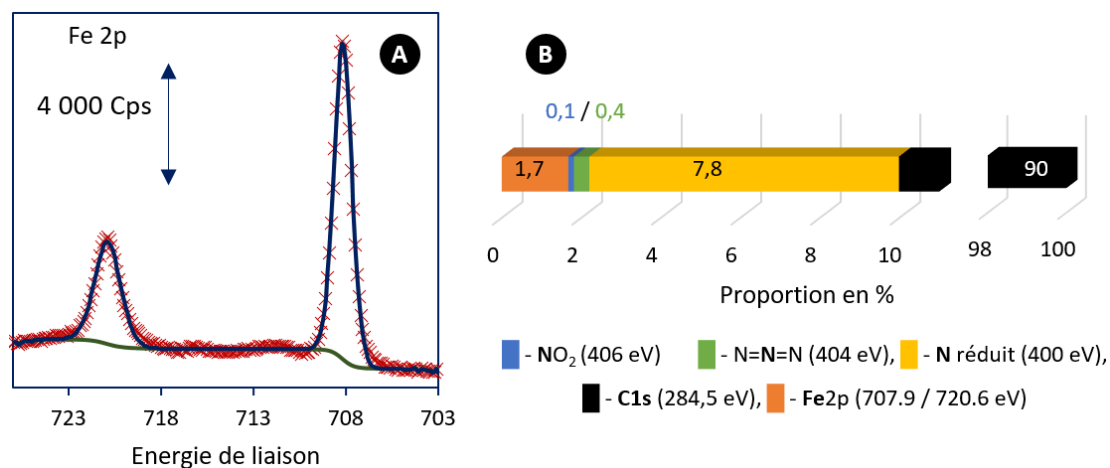


Figure III-25 : (A) Spectre XPS haute résolution du fer mesuré sur une couche **N₃-Multi** post-fonctionnalisée avec $\phi\text{-Fc}$ (B). Proportions, en %, des différentes composantes du fer, de l'azote et du carbone, déterminées à partir des spectres XPS à haute résolution, mesurées sur une couche **N₃-Multi** post-fonctionnalisée avec $\phi\text{-Fc}$ (l'oxygène n'est pas comptabilisé).

Le spectre XPS haute résolution de la surface montre une proportion de 1,7 % de fer. Cette fois-ci, seul du fer (II) est observé. Cette différence avec les surfaces post-fonctionnalisées avec le dérivé **Et-Fc** est probablement due au potentiel d'oxydation du nouveau dérivé $\phi\text{-Fc}$, qui est plus élevé de 70 mV, et qui limite donc l'oxydations.

La proportion d'azoture sur la surface passe de 1,8 % avant couplage à 0,4 % après couplage. Comme pour la post-fonctionnalisation des dérivés **Et-Fc** et **ϕ -NO₂**, ces deux chiffres démontrent bien l'immobilisation du dérivé **ϕ -Fc** par un couplage de CuAAC.

ii. Cas du binaires **ϕ -Fc/ ϕ -NO₂**

La formation de couches mixtes **ϕ -Fc / ϕ -NO₂** est réalisée par des post-fonctionnalisations dans des solutions contenant les deux dérivés **ϕ -Fc** et **ϕ -NO₂**. La concentration totale en éthyne est maintenue à 10 mM et la proportion de chaque entité a été modulée afin de faire varier les proportions des espèces immobilisées. Les différentes post-fonctionnalisations décrites dans cette partie sont réalisées dans les conditions optimisées décrites dans la partie précédente (Chapitre III.3.A.2, page 83). L'étude de ces couches mixtes par voltampérométrie cyclique, a permis de calculer les taux de recouvrement des deux sondes redox immobilisées (Figure III-26).

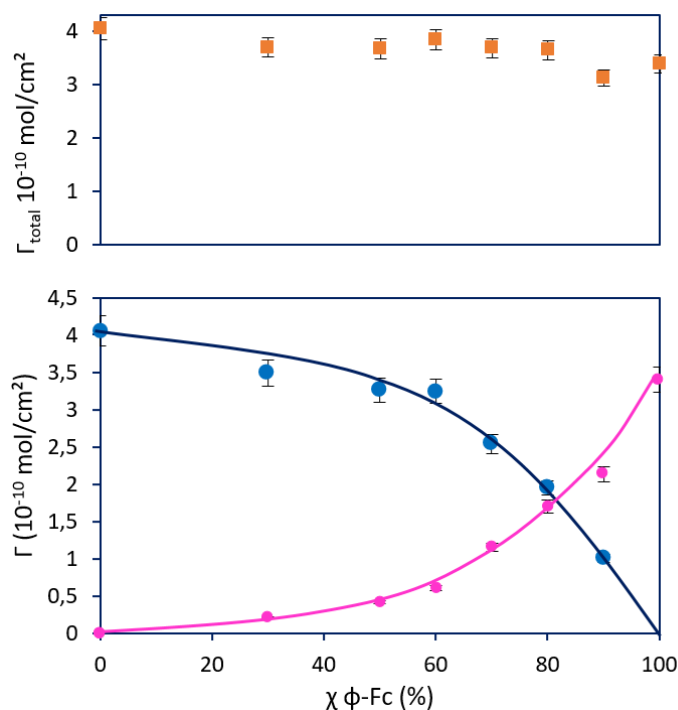


Figure III-26 : (Bas) Evolution des taux de recouvrement en ferrocène (•) et en nitrobenzène (•) en fonction des proportions de **ϕ -Fc** contenus la solution de post-fonctionnalisation. Ces taux de recouvrement ont été déterminé à partir des voltampérogrammes du ferrocène et du nitrobenzène mesuré sur les couches **N₃-Multi** post-fonctionnalisées avec des mélanges de **ϕ -Fc / ϕ -NO₂**. (Haut) Evolution du taux de recouvrement total correspondant à $\Gamma_{\text{Fc}} + \Gamma_{\text{NO}_2}$ (•).

Un comportement analogue au binaire **Et-Fc / ϕ -NO₂** est obtenu avec ce nouveau binaire :

- Le taux de recouvrement total est proche de $4 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ quelles que soient les proportions de **ϕ -Fc** dans la solution de couplage.
- L'évolution du taux de recouvrement en ferrocène en fonction de la proportion de **ϕ -Fc** contenu dans les solutions de post-fonctionnalisation n'est pas linéaire, et montre un couplage préférentiel du **ϕ -NO₂**.

L'aptitude du dérivé ϕ -Fc à se coupler à la surface en présence de ϕ -NO₂ est légèrement meilleure que celle du dérivé Et-Fc. Mais, malgré le changement de structure du dérivé ferrocène, le dérivé ϕ -NO₂ se couple toujours de manière préférentielle. La différence de réactivité entre Et-Fc et ϕ -NO₂ avec la surface n'est donc pas uniquement due à une gêne stérique au niveau des unités éthynyles.

Pour confirmer les proportions mesurées par électrochimie, des mesures XPS ont été effectuées sur une plaque de carbone vitreux modifiée avec la plateforme N₃-Multi puis post-fonctionnalisée pour obtenir une couche mixte possédant autant de motifs ferrocène que de motifs nitro (8,5 mM de ϕ -Fc et 1,5 mM de ϕ -NO₂ dans la solution de couplage) (Figure III-27).

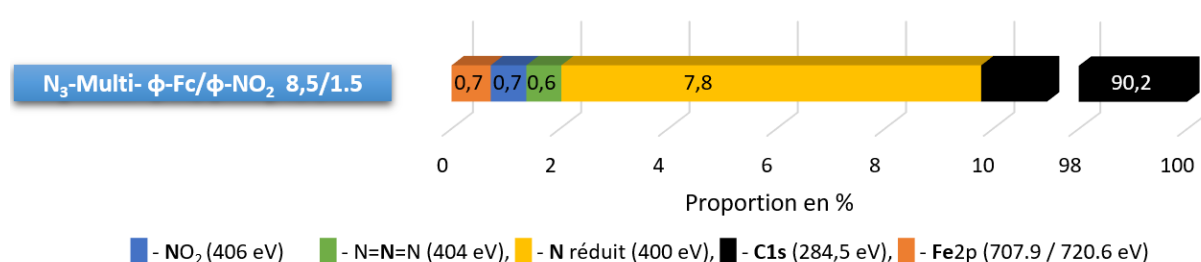


Figure III-27 : Proportions, en %, des différentes composantes de l'azote, du carbone, et du fer, déterminées sur des spectres XPS à haute résolution, mesurées sur une couche N₃-Multi post-fonctionnalisée avec 8,5 mM de ϕ -Fc et 1,5 mM ϕ -NO₂ (l'oxygène n'est comptabilisé)

Comme pour les post-fonctionnalisations réalisées en présence d'un seul éthynyle, les proportions d'azoture diminuent après le couplage mixte passant de 1,8 % avant le couplage à 0,6 % après couplage. Les proportions de fer et de motifs nitro sont de 0,7 % après post-fonctionnalisation. Ce résultat confirme que les proportions de ferrocène et de nitrophenyle sont identiques, et que la réactivité des deux entités du binaire est différente. Cela atteste que les deux dérivés éthynyles possèdent une réactivité différente favorisant le couplage du dérivé ϕ -NO₂.

3. Etude des effets électroniques des substituants sur la cinétique de couplage

Les dérivés ϕ -Fc et ϕ -NO₂ ont été utilisés en présence de différents précurseurs lors de post-fonctionnalisations mixtes. Ces binaires sont immobilisés sur les plateformes N₃-Multi selon le protocole décrit dans le Chapitre III.3.A.2 (page 83). Les précurseurs éthynyles choisis possèdent un encombrement stérique similaire, et des groupements en para de l'éthynyle montrant des propriétés électroniques différents. En comparant l'aptitude des sondes redox à se coupler avec la surface en fonction des effets électroniques des groupements choisis, il sera possible d'identifier leur impact sur la cinétique de couplage.

Les effets électroniques des dérivés éthynyles sélectionnés sont classés en fonction de la constantes de Hammett (σ_p) associé à leurs groupement en para.¹⁵⁵ Les précurseurs sont le nitrobenzène acétylène (ϕ -NO₂ $\sigma_p = 0,78$), le 4'-trifluorométhylphényle acétylène (ϕ -CF₃ $\sigma_p = 0,54$),

l'éthynylbenzène (ϕ $\sigma_p = 0$) ou la 4-éthynylaniline ($\phi\text{-NH}_2$ $\sigma_p = -0,66$) (Schéma III-7). La constante de Hammett du dérivé $\phi\text{-Fc}$ (NH-CO-Fc) devrait être proche de celle du dérivé NH-CO-Me ($\sigma_p = 0$), car le méthyle ($\sigma_p = -0,17$) et le ferrocényl ($\sigma_p = -0,18$) sont caractérisés par des constantes proches.

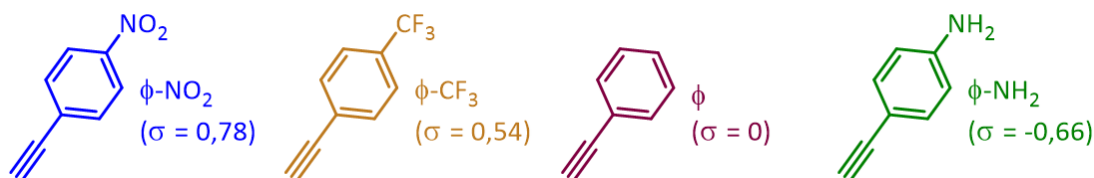


Schéma III-7 : Précurseurs éthynyles (constantes de Hammett associées).

i. Binaires incorporant le $\phi\text{-Fc}$

Dans un premier temps, différents binaires ont été étudiés avec la sonde $\phi\text{-Fc}$: $\phi\text{-Fc} / \phi\text{-NH}_2$, $\phi\text{-Fc} / \phi$ et $\phi\text{-Fc} / \phi\text{-NO}_2$ (le dernier binaire est repris de la partie précédente, Chapitre III.3.B.2.ii, page 87). Pour chaque binaire, la proportion des deux précurseurs alcynes a été modulée et leur concentration totale a été maintenue à 10 mM. Les taux de recouvrement en ferrocène ont été calculés à partir des voltampérogrammes enregistrés à 100 mV/s dans l'acétonitrile / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ à 0,1 M, puis ont été reportés sur la Figure III-28 en fonction de la proportion de dérivé ferrocène présent dans la solution de couplage.

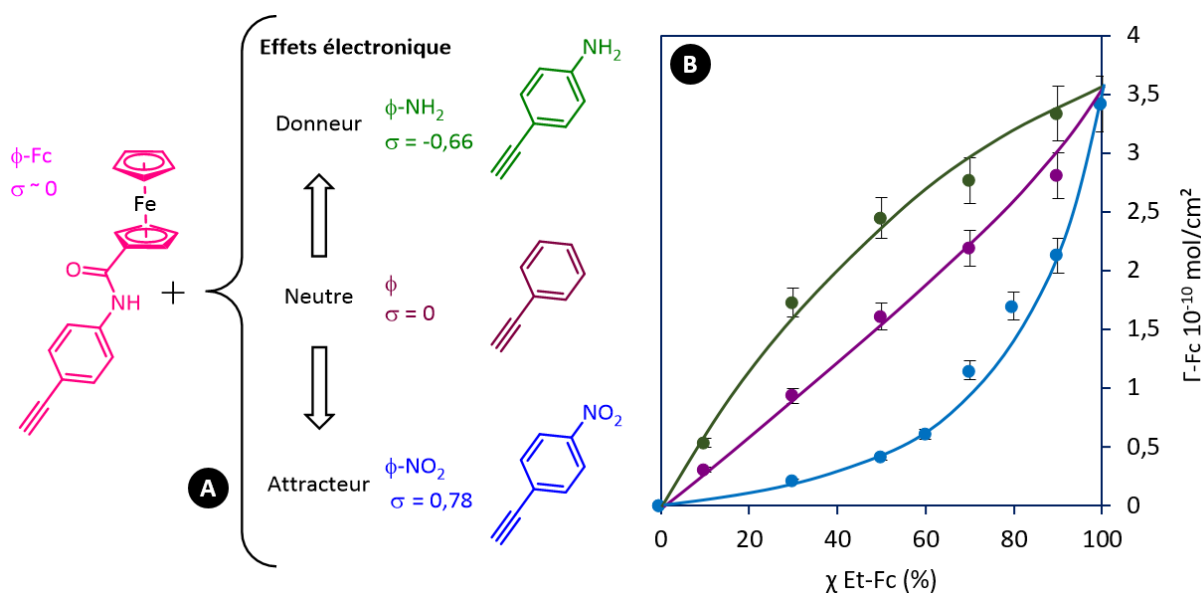


Figure III-28 : (A) Schéma des différents précurseurs éthynyles. (B) Evolution en fonction de la proportion de $\phi\text{-Fc}$ contenue dans la solution de couplage, du taux de recouvrement en ferrocène mesuré sur des électrodes modifiées avec la plateforme $N_3\text{-Multi}$ puis post-fonctionnalisées avec des mélanges binaires : $\phi\text{-Fc} / \phi\text{-NH}_2$ (•), $\phi\text{-Fc} / \phi$ (•) et $\phi\text{-Fc} / \phi\text{-NO}_2$ (•). Barres d'erreurs : étendue d'au moins 3 mesures.

Comme montré précédemment, la courbe correspondant aux binaires $\phi\text{-Fc} / \phi\text{-NO}_2$ montre un couplage préférentiel du $\phi\text{-NO}_2$ (Chapitre III.3.B.2.ii, page 87). Pour les deux autres couples ($\phi\text{-Fc} / \phi\text{-NH}_2$, $\phi\text{-Fc} / \phi$) le comportement est différent. Une allure linéaire est obtenue pour les binaires $\phi\text{-Fc} / \phi$, ce qui signifie que les réactivités de ces deux dérivés éthynyles sont équivalentes et

que leurs cinétiques de couplage sont proches. Au contraire, l'allure de la courbe correspondant aux binaires $\phi\text{-Fc}$ / $\phi\text{-NH}_2$ tend à montrer un couplage favorisé pour le $\phi\text{-Fc}$ (pour obtenir une couche constituée pour moitié de ferrocène, il faut utiliser 35 % du dérivé $\phi\text{-Fc}$).

En comparant l'aptitude du dérivé $\phi\text{-Fc}$ à se coupler sur la surface avec les constantes de Hammett associées au second dérivé éthyne, un comportement de couplage général se dégage.

- Des constantes équivalentes à celle de $\phi\text{-Fc}$ génèrent une réactivité équivalente.
- Des constantes plus élevées que celle de $\phi\text{-Fc}$ limitent le couplage du dérivé $\phi\text{-Fc}$.
- Des constantes plus faibles que celle de $\phi\text{-Fc}$ favorisent le couplage du dérivé $\phi\text{-Fc}$.

Ce résultat montre que la cinétique de couplage est impactée par les effets électroniques des groupements en position para du groupement éthyne. Les groupes ayant un effet électronique attracteur augmentent la cinétique de couplage, alors que les groupes ayant un effet électronique donneur la font baisser.

ii. Binaires incorporant le $\phi\text{-NO}_2$

Pour confirmer les observations faites sur la cinétique de couplage, une seconde série d'étude est réalisée avec des binaires incorporant la sonde $\phi\text{-NO}_2$. Les différents binaires immobilisés sont ; $\phi\text{-NO}_2$ / $\phi\text{-NH}_2$, $\phi\text{-NO}_2$ / ϕ , $\phi\text{-NO}_2$ / $\phi\text{-CF}_3$, et $\phi\text{-NO}_2$ / $\phi\text{-Fc}$ (le dernier est repris du Chapitre III.3.B.1.ii, page 87). Pour chaque binaire, la proportion des deux précurseurs alcynes a été modulée et la concentration totale a été maintenue à 10 mM. Les taux de recouvrement en nitrobenzène sont reportés sur la Figure III-29 en fonction des proportions de dérivés nitrobenzène présents dans les solutions de post-fonctionnalisation.

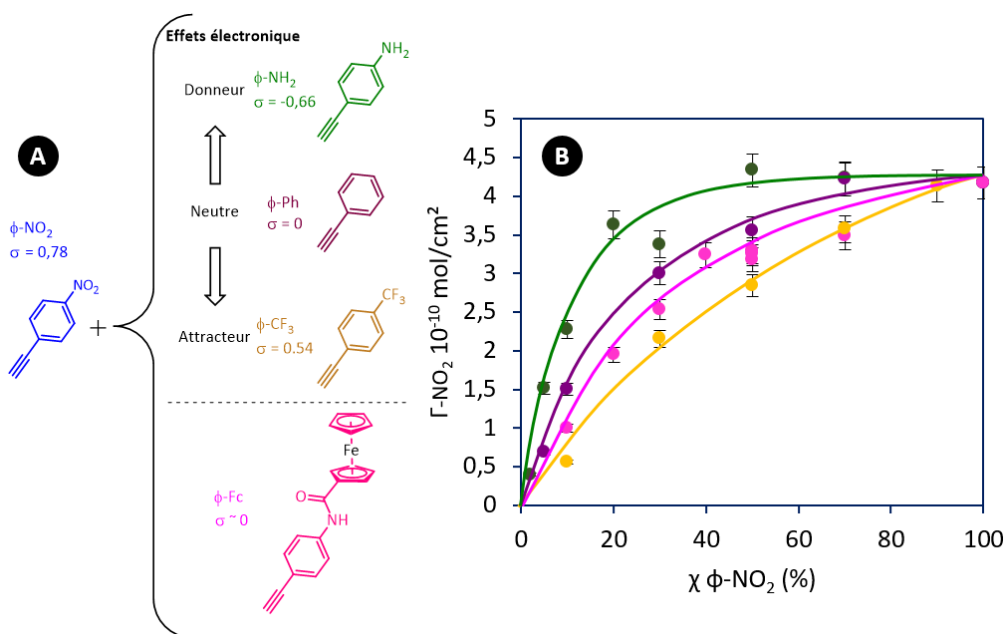


Figure III-29 : (A) Schéma des différents précurseurs éthylnes. (B) Evolution en fonction de la proportion de $\phi\text{-NO}_2$ contenue dans la solution de couplage, du taux de recouvrement en nitrobenzène mesuré sur des électrodes modifiées avec la plateforme $\text{N}_3\text{-Multi}$ puis post-fonctionnalisées avec des mélanges binaires: $\phi\text{-NO}_2 / \phi\text{-NH}_2$ (●), $\phi\text{-NO}_2 / \phi$ (◐), $\phi\text{-NO}_2 / \phi\text{-CF}_3$ (◑), $\phi\text{-NO}_2 / \text{Et-Fc}$ (◒) ou $\phi\text{-NO}_2 / \phi\text{-Fc}$ (◓).

Le couple $\phi\text{-NO}_2 / \phi\text{-CF}_3$ est le binaire se rapprochant le plus d'un comportement linéaire entre le taux de recouvrement en nitrobenzène et les proportions de nitrobenzène présentes dans la solution de couplage. Au contraire le couple $\phi\text{-NO}_2 / \phi\text{-NH}_2$ est le binaire qui présente un comportement s'écartant le plus d'un comportement linéaire. Avec seulement 10 % de $\phi\text{-NO}_2$ le taux de recouvrement final obtenu est de $2,3 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$, soit plus de la moitié des motifs immobilisés sur la surface. Le couplage du $\phi\text{-NO}_2$ est donc fortement favorisé pour ce binaire.

Les courbes obtenues montrent que le dérivé $\phi\text{-NO}_2$ possède une cinétique de couplage plus élevée que les autres dérivés éthylnes. Plus la constante de Hammett du second précurseur éthylnes est basse, plus l'aptitude du $\phi\text{-NO}_2$ à se coupler avec la surface est élevée. La différence de cinétique des différents éthylnes est donc corrélée aux constantes de Hammett des substituants en position para. Cela confirme bien les hypothèses proposées précédemment. Malgré un encombrement stérique différent, le dérivé $\phi\text{-Fc}$ suit également cette tendance ce qui suggère que la gêne stérique n'impacte que peu la réactivité des précurseurs éthylnes.

iii. Conclusion

La post-fonctionnalisation simultanée de deux précurseurs éthylnes a prouvé son efficacité pour obtenir des couches mixtes dont le taux de recouvrement est maximal, et dont les proportions des différentes espèces sont contrôlées et reproductibles. Cette étude a également montré la différence de réactivité des dérivés éthylnes vis-à-vis de la surface réactive contenant des motifs azotures.

C. Validation de la réactivité en milieu homogène

Une étude a été réalisée en solution pour discriminer l'effet de la surface sur l'impact des effets électroniques sur la cinétique de cycloaddition. L'étude porte sur un mélange équimolaire des deux dérivés $\phi\text{-NH}_2$ et $\phi\text{-NO}_2$ mis en compétition lors d'une réaction de CuAAC en présence de l'azidoaniline dans les conditions utilisées pour la post-fonctionnalisation (Chapitre III.3.A.2, page 80) (Schéma III-8).

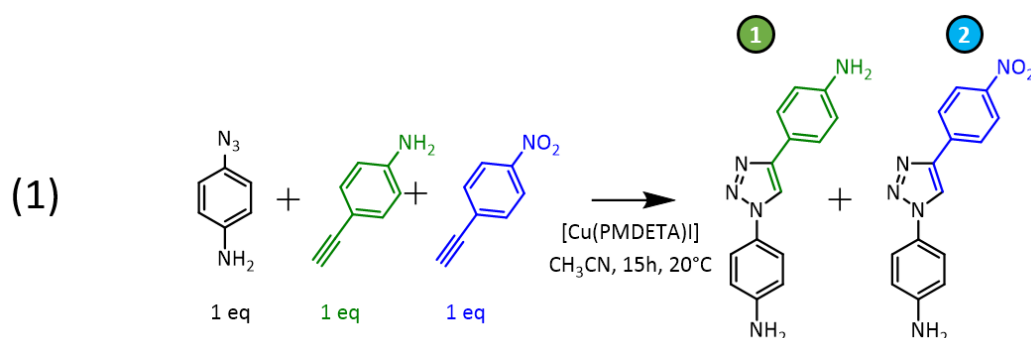


Schéma III-8 : Réaction de couplage compétitif entre un azoture et deux dérivés éthylnyles en solution.

Pour visualiser des différences de réactivité, chacun des réactifs a été introduit dans le milieu réactionnel dans des quantités équivalentes. L'azoture est donc l'espèce limitante. En quantifiant les produits formés par analyse chromatographique (1 et 2), il est possible de déterminer une différence de cinétiques de couplage.

Dans un premier temps, il est nécessaire de synthétiser, et d'isoler les deux produits formés (1 et 2) pour déterminer leurs coefficients réponse au détecteur UV. Pour cela, deux réactions distinctes de CuAAC entre l'azoture et chacun des deux éthylnyles ont permis d'obtenir les produits 1 et 2 purs (0, page 158). Les réponses UV ont été déterminées après élution chromatographique d'un mélange équimolaire contenant les molécules 1 et 2 (Figure III-30). On obtient $\frac{k_1}{k_2} = 0,410$

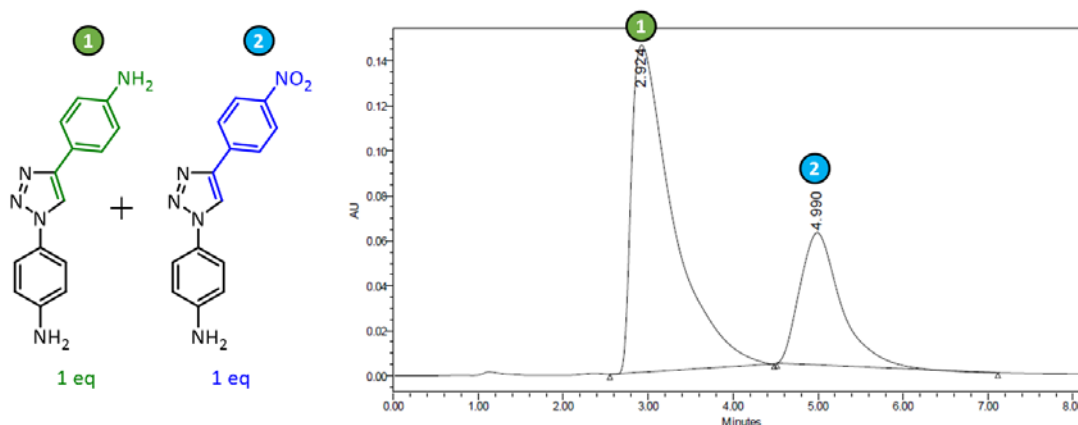


Figure III-30 : Analyse HPLC du mélange équimolaire du produit pur 1 et 2.

Dans un second temps, un mélange équimolaire de $\phi\text{-NH}_2$ et de $\phi\text{-NO}_2$ a été mis à réagir avec un demi équivalent d'azidoaniline dans les conditions utilisées lors des post-fonctionnalisations. Après 15 heures de réaction, l'azoture est complètement consommé (invisible en CCM) et le mélange réactionnel a été analysé par chromatographie (Figure III-31).

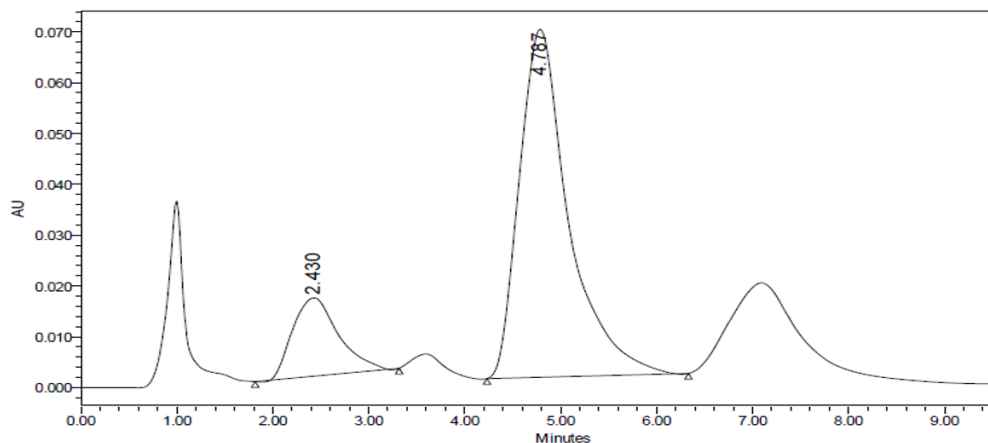


Figure III-31 : Analyse HPLC du mélange réactionnel.

L'intégration des deux pics correspondant aux produits 1 et 2 est rapporté à leurs coefficients de réponse, ce qui permet de calculer un rendement de couplage pour chaque éthynyles. Il est de 91 % pour le produit 2 et de seulement 9 % pour le produit 1. Ce résultat corrobore la tendance observée pour le couplage hétérogène et confirme l'impact des propriétés électroniques du substituant en para sur la réactivité de l'alcyne. De plus il permet de montrer que le couplage hétérogène n'impacte pas cette réactivité préférentielle.

D. Conclusion

L'approche expérimentale a permis de démontrer l'efficacité de la réaction de CuAAC pour l'immobilisation des précurseurs cibles. Les conditions de couplage utilisées permettent de maximiser le taux de recouvrement des espèces couplées. Cette étude a également permis d'ouvrir une nouvelle voie de fonctionnalisation covalente mixte et finement contrôlée obtenue par un couplage simultané de deux précurseurs éthynyles. Pour finir, la différence de réactivités des éthynyles avec la surface a permis d'observer et de comprendre pour la première fois des différences subtiles de cinétique de couplage de CuAAC liée à des effets électroniques sur le groupement éthynyle.

4. Réactivité des plateformes monocouches

Cette partie est consacrée à l'étude de l'impact de la structure des couches à fonctionnalité azoture sur leurs réactivités. Pour cela, les résultats obtenus lors de couplages sur des couches **N₃-Multi** ont été comparés avec ceux obtenus sur leurs homologues **N₃-Mono**.

A. Optimisation de la plateforme réactive

Les plateformes **N₃-Mono** présentent une épaisseur et une résistance au transfert de charge très faible venant du nombre limité de molécules greffées. En cas d'inhibition trop importante du greffage, il est possible que le greffage forme des submonocouches, ce qui limiterait la quantité de motifs post-fonctionnalisés par rapport aux plateformes **N₃-Multi**.

Pour étudier la densité des motifs azoture immobilisés, des couches ont été formées par voltampérométrie cyclique en présence d'une concentration croissante de **DPPH** (Figure III-32). Cette augmentation permet d'exalter l'effet inhibant le greffage et devrait permettre de former des submonocouches. Une fois greffées, ces plateformes sont post-fonctionnalisées avec l'éthynylferrocène dans les conditions présentées précédemment (Chapitre III.3.A.2, page 83). Ces conditions de couplage permettent une post-fonctionnalisation optimale de la surface. Ainsi, des taux de recouvrement inférieurs à $3,9 \times 10^{-10}$ mol/cm² indique la formation de submonocouches azoture. La concentration maximale en **DPPH** permettant d'obtenir un taux de recouvrement en ferrocène équivalent à celui mesuré sur des couches **N₃-Multi** doit correspondre à la concentration optimale permettant l'obtention d'une monocouche dense.

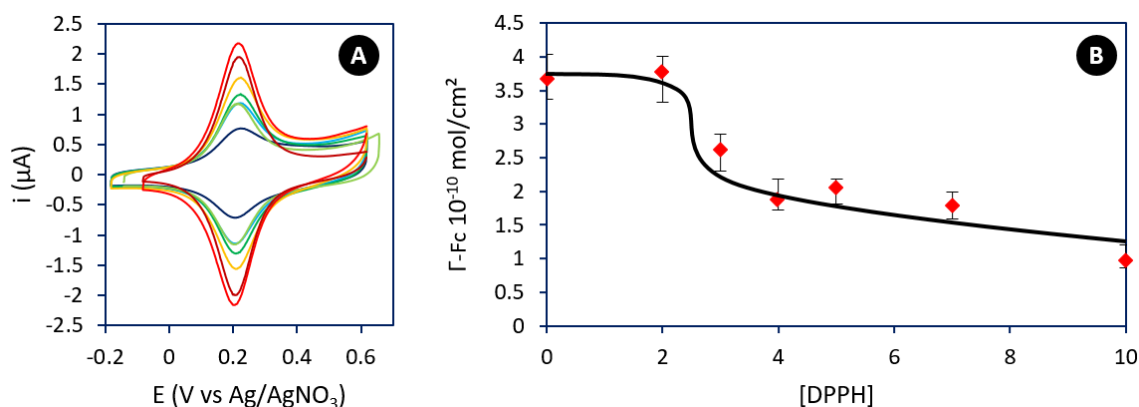


Figure III-32 : (A) 3^{èmes} cycles des voltampérogrammes enregistrés à 100 mV/s dans l'acétonitrile / nBu₄NPF₆ à 0,1 M sur des électrodes modifiées par 10 cycles de voltampérométrie de 0,4 V à -0,6 V vs Ag/AgNO₃ en présence de 1 mM de D-N₃ et 0, 2, 3, 4, 5, 7, 10 mM de DPPH puis post-fonctionnalisées avec l'Et-Fc. (B) Evolution du taux de recouvrement en ferrocène en fonction de la concentration de DPPH utilisée dans la solution de greffage. Barres d'erreurs : étendue d'au moins 3 mesures.

Après post-fonctionnalisation, quelle que soit la concentration en **DPPH** utilisée lors du greffage, un signal redox réversible est présent à 0,21 V vs Ag/AgNO₃, caractérisé par un écart pic à pic de 8 ± 3 mV. La structure de la couche d'accroche n'a donc pas d'impact sur le système redox immobilisé.

Les taux de recouvrement électrochimiques en ferrocène montrent des valeurs identiques pour des multicouches obtenues sans **DPPH** et pour les couches obtenues avec 2 mM de **DPPH**. Pour des concentrations supérieures à 2 mM en **DPPH**, le taux de recouvrement diminue passant à

$2,6 \times 10^{-10}$ mol/cm² pour 3 mM et atteignant $0,9 \times 10^{-10}$ mol/cm² en présence de 10 mM. Ce résultat montre que quantité d'azoture présent à la surface de l'électrode est impactée par la concentration en **DPPH** lors du greffage. Au-delà de 2 mM, la quantité d'azoture greffé sur la surface devient limitante, ce qui traduit la formation d'une submonocouche.

La stabilité du taux de recouvrement mesuré entre des couches greffées en présence de concentration inférieures ou égales à 2 mM de **DPPH**, montre que seul les groupements azotures situés à la surface des couches sont aptes à subir un couplage chimique. Pour former des couches se rapprochant le plus possible d'une monocouche dense, il faut donc utiliser 2 mM de **DPPH** lors du greffage.

B. Post-fonctionnalisation des couches N₃-Mono

1. Etude par voltampérométrie cyclique

La post-fonctionnalisation des plateformes **N₃-Mono** avec les dérivés éthylnyles **φ-Fc** et **φ-NO₂** a également été étudiée dans les conditions de post-fonctionnalisation définies précédemment (Chapitre III.3.A.2, page 83). Dans un premier temps, les couches post-fonctionnalisées ont été caractérisées par voltampérométrie cyclique (Figure III-33 / Figure III-32 A).

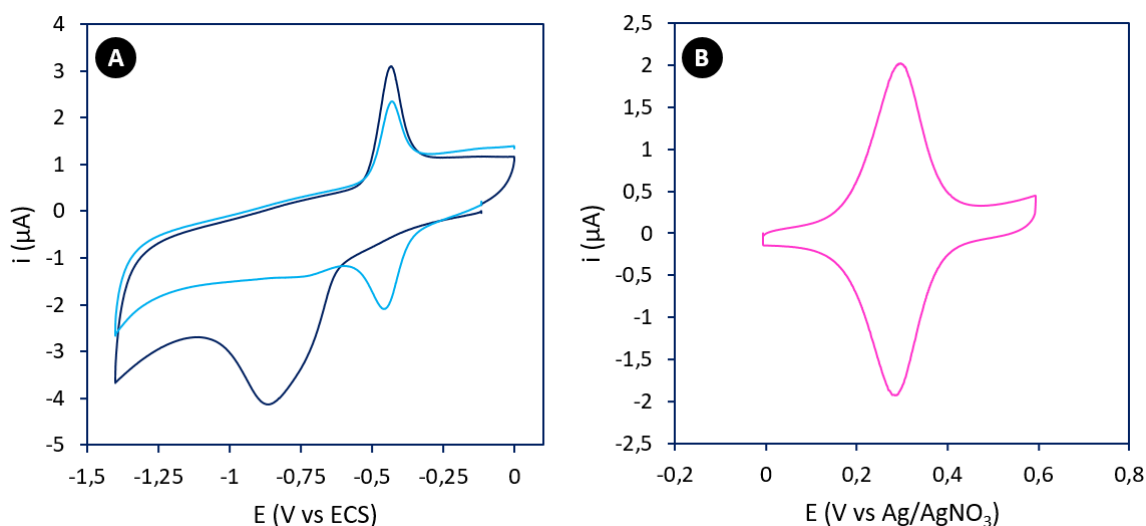


Figure III-33 : (A) Voltampérométrie cyclique enregistrée à 50 mV/s dans H₂O + KOH 0,1 M d'une électrode modifiée par une plateforme **N₃-Mono** puis post-fonctionnalisée avec le dérivé **φ-NO₂**. 1^{er} cycle (●), 2^{ème} cycle (■). (B) 3^{ème} cycle de voltampérométrie cyclique enregistrée à 100 mV/s dans l'acétonitrile / nBu₄NPF₆ à 0,1 M sur une électrode modifiée par une plateforme **N₃-Mono** puis post-fonctionnalisée avec le dérivé **φ-Fc** (■).

L'étude de l'électrode post-fonctionnalisée avec le dérivé **φ-NO₂** montre une première vague de réduction irréversible à -0,84 V vs ECS correspond à la réduction des motifs nitro en hydroxylamine et en amine. La vague d'oxydation retour à -0,41 V vs ECS est réversible et correspond à l'oxydation de l'hydroxylamine résultante. Le taux de recouvrement en nitrobenzène est estimé à $4,2 \times 10^{-10}$ mol/cm². Concernant l'électrode post-fonctionnalisée avec le dérivé **φ-Fc**, le potentiel redox du ferrocène est à 0,28 V vs Ag/AgNO₃ et l'écart pic à pic est de 7 ± 3 mV. Le taux de recouvrement est estimé à $3,5 \times 10^{-10}$ mol/cm². En comparant ces données avec celles obtenues par post-fonctionnalisation des couches **N₃-Multi**, il apparaît que les réponses électrochimiques sont strictement identiques quel que soient les dérivés éthylnyles utilisés.

2. Etude par XPS

Des mesures XPS ont permis de caractériser chimiquement les couches **N₃-Mono** post-fonctionnalisées avec les dérivés **Et-Fc**, **φ-Fc** et **φ-NO₂** (Figure III-34).

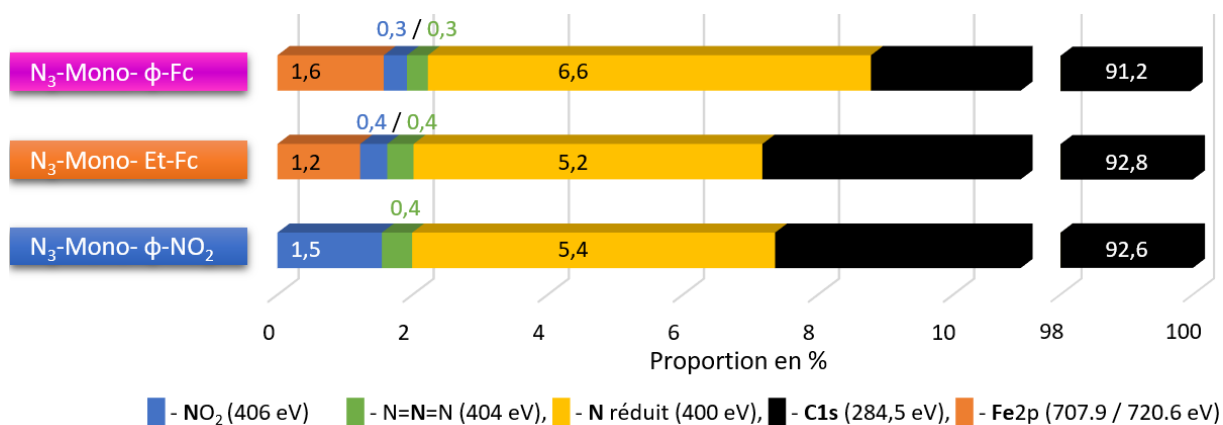


Figure III-34 : Proportions, en %, des différentes composantes du fer, de l'azote et du carbone, déterminées sur des spectres XPS à haute résolution, mesurées sur des couches **N₃-Mono** post-fonctionnalisées avec **Et-Fc**, **φ-Fc** et **φ-NO₂** (l'oxygène n'est pas comptabilisé)

Les proportions de carbone mesurées sur les plateformes **N₃-Mono** (de 93,3 % à 91,2 %) sont supérieures aux proportions mesurées sur les plateformes **N₃-Multi** (de 90,7 à 89,3 %). Il y a donc plus de matière immobilisée sur ces dernières.

Comme pour les post-fonctionnalisations réalisées sur les plateformes **N₃-Multi**, les proportions d'azoture diminuent après le couplage des différents éthynyles. Les proportions passent de 1,3 % avant post-fonctionnalisation à 0,4 % pour le couplage des dérivés **φ-NO₂** et **Et-Fc** et à 0,3 % pour le dérivé **φ-Fc**. La faible proportion d'azoture restant dans la couche **N₃-Mono** après le couplage chimique indique que la conversion des azotures en triazoles est incomplète mais qu'elle est plus importante que pour les couches **N₃-Multi**.

La présence des composantes du fer pour les plateformes post-fonctionnalisées avec **Et-Fc** et **φ-fc** et l'augmentation de la composante du nitro (406 eV) sur la plateforme post-fonctionnalisée avec le dérivé **φ-NO₂** démontrent une immobilisation des éthynyles sur la surface **N₃-Mono**.

La diminution de la composante correspondant à l'azoture, corrélée avec l'augmentation des composantes caractéristiques des motifs post-fonctionnalisés confirme bien que le couplage se fait *via* des réactions de CuAAC.

C. Formation de monocouches mixtes par post-fonctionnalisation

L'étude de la formation de couches mixtes obtenues par post-fonctionnalisation des couches **N₃-Mono** permet de visualiser l'impact de la structure des plateformes azoture sur leur réactivité, par comparaison avec les résultats obtenus avec les couches **N₃-Multi**.

L'élaboration de monocouches mixtes à partir du binaire ϕ -Fc / ϕ -NO₂ a été réalisée en suivant le protocole de post-fonctionnalisation utilisé pour les couches **N₃-Multi** (Chapitre III.3.B.2.ii, page 92). Pour cela, des électrodes modifiées avec des plateformes **N₃-Mono** ont été post-fonctionnalisées par des mélanges de ϕ -Fc / ϕ -NO₂ introduits dans des proportions variables. Le taux de recouvrement en ferrocène et en nitrobenzène de chaque électrode a ensuite été déterminé par voltampérométrie cyclique (Figure III-35).

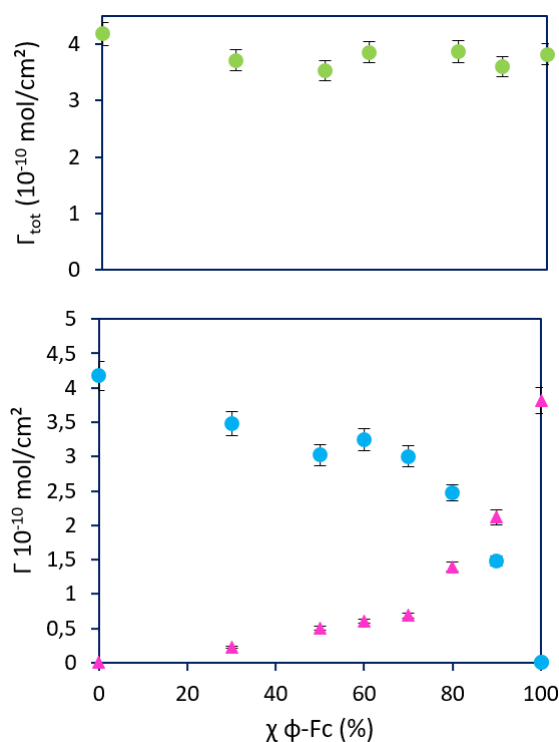


Figure III-35 : (Bas) Evolution des taux de recouvrement en ferrocène (\blacktriangle) et en nitrobenzène (\bullet) en fonction des proportions de ϕ -Fc contenus la solution de post-fonctionnalisation. Ces taux de recouvrement ont été déterminé à partir des voltampérogrammes du ferrocène et du nitrobenzène mesuré sur les couches **N₃-Mono** post-fonctionnalisées avec des mélanges de ϕ -Fc / ϕ -NO₂. (Haut) Evolution du taux de recouvrement total correspondant à $\Gamma_{\text{Fc}} + \Gamma_{\text{NO}_2}$ (\bullet).

Ce graphe montre une évolution des taux de recouvrement en ferrocène et en nitrobenzène en fonction de la proportion de dérivé ϕ -Fc contenue dans la solution de post-fonctionnalisation :

- Le taux de recouvrement total ($\Gamma_{\text{NO}_2} + \Gamma_{\text{Fc}}$) est proche de 4×10^{-10} mol/cm², quelles que soient les proportions de précurseurs éthyyles utilisées dans la solution de couplage.
- L'allure des courbes n'est pas linéaire et montre un couplage du dérivé ϕ -NO₂ favorisé par rapport à celui du dérivé ϕ -Fc. Pour obtenir un taux de recouvrement en ferrocène identique au taux de recouvrement en nitrobenzène, il faut réaliser le couplage avec des proportions en dérivés éthyyles de 85 : 15 pour le binaire ϕ -Fc : ϕ -NO₂. Cette allure suit l'allure obtenue lors de la post-fonctionnalisation mixte réalisée sur les couches **N₃-Multi**.

Le comportement observé lors des post-fonctionnalisations mixtes est donc identique à celui obtenu après des post-fonctionnalisations mixtes des couches **N₃-Multi**.

Pour vérifier les proportions mesurées par électrochimie, des mesures XPS ont été entreprises sur la couche mixte contenant autant des deux dérivés éthynyle (Figure III-36). Pour cela, une plaque de carbone vitreux a été modifiée avec la plateforme **N₃-Mono** puis post-fonctionnalisée pour obtenir une couche mixte possédant autant de motifs ferrocène que de motifs nitro (8,5 mM de **ϕ -Fc** et 1,5 mM de **ϕ -NO₂** dans la solution de couplage).

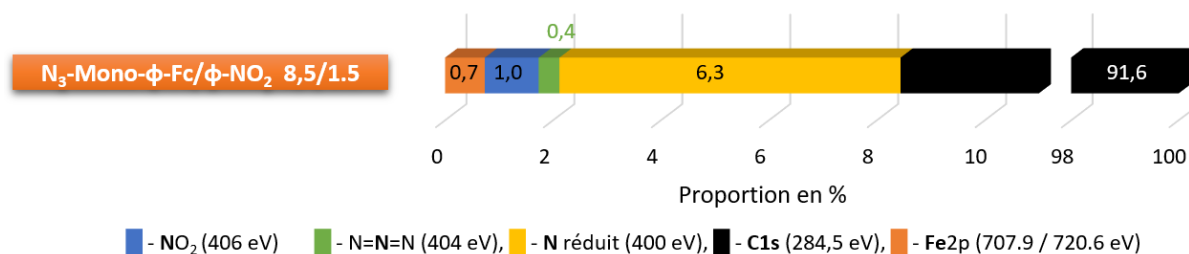


Figure III-36 : Proportions, en %, des différentes composantes de l'azote, du carbone, et du fer déterminées sur des spectres XPS à haute résolution, mesurées sur une couche **N₃-Mono** post-fonctionnalisée avec 8,5 mM de **ϕ -Fc** et 1,5 mM **ϕ -NO₂** (l'oxygène n'est pas comptabilisé).

La proportion d'azoture au sein de la couche **N₃-Mono** passe de 1,3 % à 0,4 % après le couplage mixte. Cette diminution importante traduit bien la consommation des azotures lors de la réaction de CuAAC pour former des motifs triazoles. Les proportions de fer et de motifs nitro N_{406 eV} passent respectivement à 0,7 % et 1 % après le couplage. Les proportions dues au fer et au nitrobenzène post-fonctionnalisés sont proches, ce qui signifie que les deux motifs se sont couplés à la surface avec des proportions similaires. Ce résultat confirme un couplage préférentiel du motif nitro et est tout à fait cohérent avec ceux obtenus sur les multicouches et en solution.

5. Conclusion

Ce chapitre détaille le développement et la caractérisation de deux plateformes réactives contenant des motifs azotures obtenues par réduction électrochimique de diazoniums. La première est greffée sans inhibiteur redox, ce qui permet d'obtenir une couche de 4 nm d'épaisseur passivant fortement l'électrode. La seconde utilise avec succès un inhibiteur redox pour limiter le greffage. La couche résultante présente alors une épaisseur proche de la monocouche et une résistivité beaucoup plus basse.

Ces deux plateformes ont par la suite démontré leur aptitude à être post-fonctionnalisées par une CuAAC. Différents dérivés éthynyles ont ainsi pu être immobilisés efficacement à la surface des électrodes atteignant des taux de recouvrement en molécules cibles proches des monocouches denses. Les différentes structures des plateformes azotures utilisées (mono/multi) ont montrées des taux de recouvrements équivalents, ce qui signifie que le couplage chimique se fait seulement en surface de la couche.

Des couches mixtes contrôlées à la fois en épaisseur et en composition ont pu être obtenues à partir de la post-fonctionnalisation de mélanges de deux dérivés éthylnyles. Le contrôle de l'épaisseur est réalisé en contrôlant la structure de la plateforme de couplage, alors que le contrôle des proportions de chaque espèce immobilisée se fait en modifiant les proportions des éthylnyles présents dans la solution de couplage.

Pour finir, l'obtention de ces couches mixtes a permis de mettre en évidence des réactivités différentes des précurseurs éthylnyles. Ces différentiels sont liés à des effets électroniques sur le groupement éthylnyles. Des groupements électro-attracteurs accélèrent la cinétique de couplage alors que des groupements électro-donneurs l'abaissent.

Chapitre IV. Exploitation des plateformes pour
l'étude de surfaces catalytiques

1. Introduction

Ce dernier chapitre met à profit les résultats des précédents chapitres afin d'élaborer des couches mixtes fonctionnelles structurellement contrôlées et d'en étudier la réactivité. La fonctionnalisation d'électrodes par des couches mixtes contrôlées, à la fois en épaisseur et en composition, est une étape clé pour étudier l'influence de la structure des couches sur l'expression de leurs propriétés. Dans ce chapitre, on s'intéresse à la préparation de couches mixtes incluant des motifs TEMPO ou porphyrine et à l'étude de leurs propriétés catalytiques. Les chapitres II et III ayant démontré que la co-réduction simultanée de deux cations diazonium n'est pas une procédure d'immobilisation optimale pour le contrôle structural, les films seront obtenus par la post-fonctionnalisation de plateformes azoture avec des mélanges de plusieurs éthylnyles cibles.

2. Electrodes à fonctionnalité TEMPO

A. Utilisations et propriétés électrochimiques du TEMPO

Le TEMPO (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy est un radical aminoxyle électroactif stable à la fois en milieu organique et en milieu aqueux. Il est notamment utilisé comme marqueur de spin pour des études de résonance paramagnétique électronique¹⁵⁶ ou comme médiateur pour la polymérisation radicalaire contrôlée¹⁵⁷. Il est également utilisé comme médiateur d'oxydation ménagée en synthèse organique.^{158,159} Il doit sa stabilité aux quatre groupements méthyle présents en position α , qui génèrent une protection stérique et empêche la formation de liaison double avec le carbone adjacent.

Le TEMPO possède une forme réduite (hydroxylamine) et une forme oxydée (cation oxoammonium) pouvant être générées par voie chimique ou électrochimique (Schéma IV-1).



Schéma IV-1 : Forme réduite (hydroxylamine) et oxydée (ion oxoammonium), du TEMPO.

Pour des pH inférieurs à 3, le TEMPO se dismute, produisant la forme hydroxylamine et la forme oxoammonium. A l'inverse, pour des pH compris entre 3 et 10 la réaction de médiamutation se produit, régénérant la forme TEMPO (ce qui permet de l'utiliser en quantité catalytique, Schéma IV-2). La forme oxydée du TEMPO (cation oxoammonium) présente des propriétés oxydantes et déshydrogénantes utilisées notamment pour former sélectivement des cétones à partir d'alcools.¹⁵⁸ La génération du cation oxoammonium par voie électrochimique est une approche permettant d'éviter

l'utilisation de co-oxydants (produisant des sous-produits), ce qui facilite la purification. (Schéma IV-2).

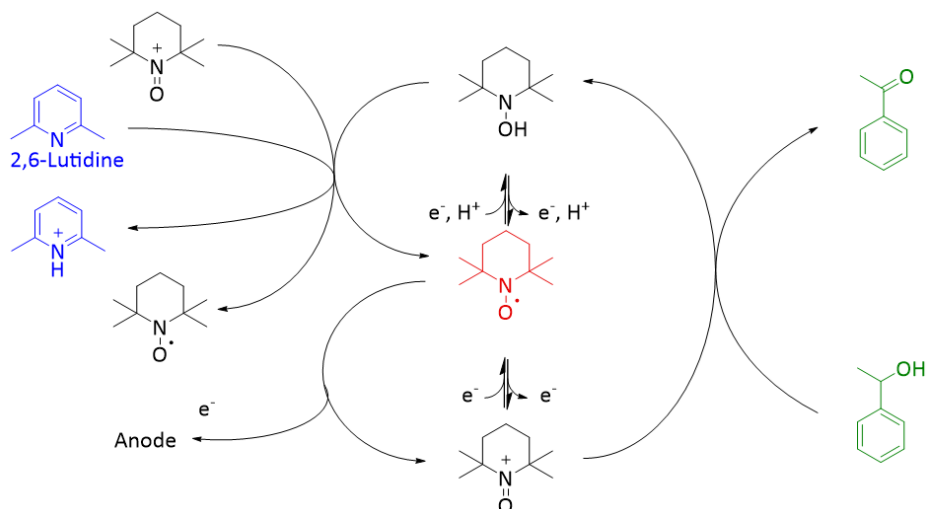


Schéma IV-2 : Cycle catalytique de l'oxydation de l'alcool sec-phénylique en présence de TEMPO.

L'oxydation électrochimique du TEMPO conduit au cation oxoammonium, qui est réduit en hydroxylamine lors de l'oxydation de l'alcool en cétone. La médiamutation de cette forme réduite avec un autre ion oxoammonium régénère le TEMPO. Lors de cette étape, une base non oxydable telle que la 2,6-lutidine est nécessaire pour capter le proton.

La Figure IV-1 présente le voltampérogramme cyclique enregistré dans une solution de TEMPO à 0,1 mM dans de l'acétonitrile. Un système redox réversible est présent à 0,32 V vs Ag/AgNO₃. L'ajout du mélange alcool sec-phénylique / 2,6-lutidine (base organique) à la solution contenant le TEMPO montre bien l'apparition d'un courant catalytique lié à l'oxydation de la fonction alcool.

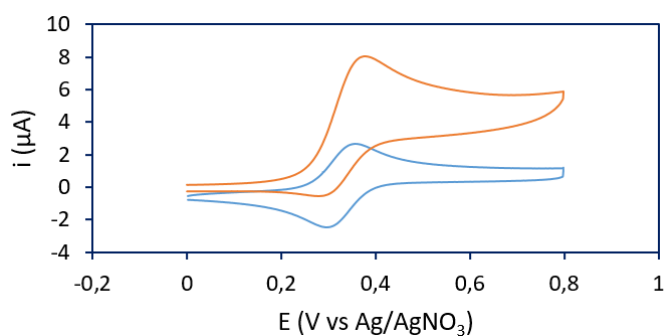


Figure IV-1 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s dans l'acétonitrile / nBu₄NPF₆ 0,1 M en présence de 0,1 mM de TEMPO (—) ou en présence de 0,1 mM de TEMPO + 80 mM de lutidine + 20 mM d'alcool phénylique (—).

L'immobilisation du TEMPO sur surface peut être exploitée dans le cadre de l'oxydation électro-assistée d'un alcool. Contrairement à la catalyse homogène, pour laquelle l'ensemble des réactifs est en solution, ces surfaces catalytiques facilitent la purification des produits puisque le réactif est extérieur à la masse réactionnelle.^{160,161} Il a par ailleurs été montré que l'immobilisation du motif

TEMPO peut entraîner une augmentation d'un facteur 100 du turnover des centres actifs.^{162,163} La substitution de la position 4 du cycle pipéridine par un motif d'accroche oriente l'oxoammonium vers l'extérieur, ce qui est nécessaire pour permettre les interactions avec des substrats en solution. Les électrodes peuvent être modifiées par diverses méthodes montrant des efficacités catalytiques et des stabilités plus ou moins élevées.^{160,161}

Dans le but d'optimiser l'efficacité des surfaces catalytiques, quelques études se sont attachées à relier les propriétés electrocatalytiques observées, à la structure des couches organiques. Dans ce cadre, des SAMs mixtes, constituées d'alcanethiols et de leurs équivalents fonctionnalisés par un motif TEMPO ont été étudiées. Dans le cas de monocouches mixtes dont la répartition des deux entités constituantes est aléatoire, il a été montré que le taux de recouvrement en entités TEMPO avait un effet important sur l'activité catalytique. L'efficacité maximale a été obtenue pour des SAMs ayant une concentration surfacique en TEMPO de seulement $1,91 \times 10^{-10}$ mol/cm² soit 45 % d'une monocouche constituée uniquement de TEMPO. Le turnover, quant à lui, augmente graduellement avec la dilution de la SAM.¹⁶⁴ Ces phénomènes ont été attribués à une diminution de l'encombrement stérique des motifs actifs lors de la dilution, augmentant la cinétique des étapes limitantes du cycle catalytique.^{164,165} Par la suite, une seconde étude a mis en évidence que l'organisation des motifs TEMPO (ségréguée ou aléatoire), pour une même concentration surfacique, avait également un impact important sur l'activité electrocatalytique des couches.¹⁶⁵ Une distribution ségréguée permet en effet de renforcer l'effet catalytique des motifs TEMPO grâce à une meilleure régénération des sites électroactifs. Cette étude a également comparé l'activité de couches mixtes réalisées avec des diluants alcanethiols de longueur variable (C₆ à C₁₈). L'utilisation des diluants les plus courts entraîne l'augmentation du nombre de degrés de liberté des structures TEMPO, ce qui se traduit par un gain de réactivité interfaciale.

L'immobilisation de motifs TEMPO a également été réalisée sur des feutres de carbone, soit par oxydation électrochimique du 4-amino-TEMPO¹⁶⁶, soit par couplage peptidique entre le 4-amino-TEMPO et des groupements carboxyliques générés à la surface du feutre par oxydation électrochimique¹⁶⁷. Ces études démontrent la possibilité de lier le TEMPO de manière covalente directement sur la surface carbonée. Ces électrodes présentent une bonne activité electrocatalytique, mais une faible stabilité, ce qui réduit rapidement les performances (50 % de perte après 50 cycles voltampérométriques). L'analyse XPS des couches après électrolyse met en évidence l'absence de rupture de la liaison amide, ce qui suggère que cette perte d'activité n'est pas liée à la technique d'immobilisation.

Pour finir, le motif TEMPO a également été immobilisé sur carbone vitreux par post-fonctionnalisation (*via* un couplage peptidique) de plateformes réactives aminées générées par réduction de sels de diazonium. La réactivité interfaciale a été étudiée en fonction de l'épaisseur des couches formant la plateforme réactive, par l'utilisation de **DPPH**. Les monocouches se sont avérées plus efficaces et plus stables que les multicouches. Cette différence a été attribuée à l'éloignement des motifs actifs plus important dans les multicouches, induisant une constante de transfert de charge plus rapide pour les monocouches (189 s^{-1}) que pour les multicouches (72 s^{-1}).¹⁶⁸

La formation de couches mixtes contenant un motif TEMPO post-greffé sur des plateformes monocouches (**N₃-Mono**) et multicouches (**N₃-Multi**) devrait permettre d'étudier à la fois l'impact de l'éloignement des motifs actifs et de leurs proportions sur l'activité catalytique. Selon les résultats décrits dans la littérature, la formation de monocouches mixtes contenant le TEMPO légèrement dilué pourrait donc cumuler les avantages des techniques citées précédemment, à savoir : une meilleure accessibilité des motifs, une constante de transfert de charge élevée, et une meilleure stabilité des motifs en régime de catalyse.

B. Post-Fonctionnalisation des plateformes azoture par un dérivé TEMPO

1. Précurseur cible

Le TEMPO a été fonctionnalisé par un groupement éthyne *via* un couplage peptidique entre le 4-Carboxy-TEMPO et le 4-éthynylaniline pour former le dérivé **ϕ-TEMPO** (Schéma IV-3). Le groupement amide en position para de l'éthyne devrait conférer à la molécule une réactivité de couplage avec les plateformes **N₃-Mono/Multi** similaire à celle du dérivé **ϕ-Fc** déjà étudié.

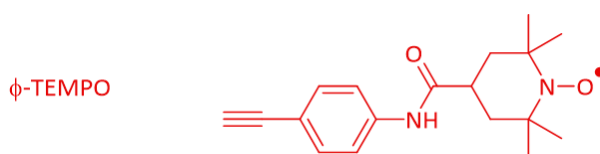


Schéma IV-3 : **ϕ-TEMPO**.

Cette molécule a été couplée sur les plateformes **N₃-Multi** et **N₃-Mono** dans les conditions décrites dans le Chapitre III.3.A.2, page 83 (15 heures de couplage sous atmosphère inerte dans une solution d'acétonitrile contenant 100 mM de [Cu(PMDETA)]I et 10 mM de **ϕ-TEMPO**). Les électrodes ainsi modifiées sont appelées respectivement **TEMPO-Multi** et **TEMPO-Mono**. Avant toute autre analyse, ces couches ont été soigneusement rincées selon le mode opératoire précédemment utilisé pour éliminer le cuivre et les traces de molécules adsorbées (5 min aux ultrasons dans l'acétonitrile + EDTA à 0,1 M puis 5 min de plus dans l'acétonitrile pur).

2. Caractéristiques électrochimiques des couches

Les couches **TEMPO-Multi** et **TEMPO-Mono** ont dans un premier temps été étudiées dans l'acétonitrile / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M par voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage (Figure IV-2).

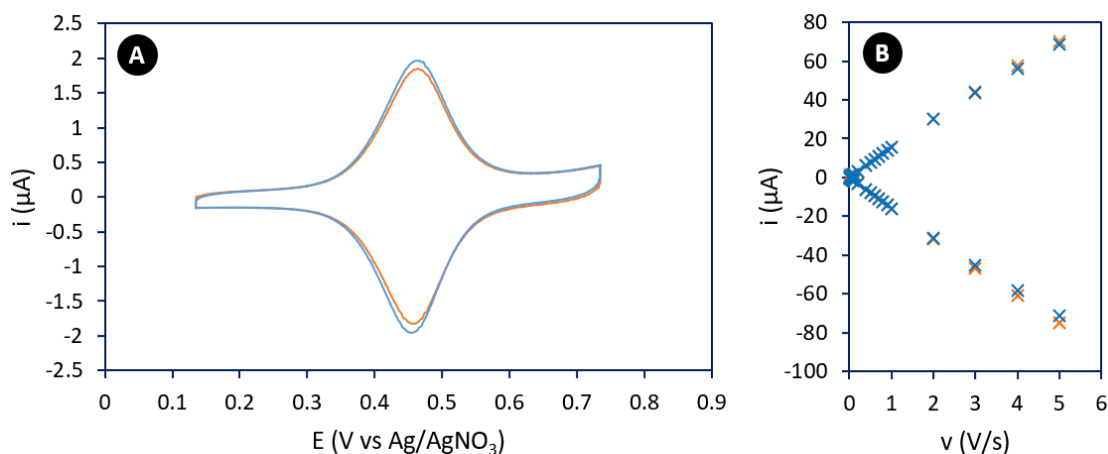


Figure IV-2 : (A) 3^{èmes} cycles des voltampérométries enregistrées dans l'acétonitrile / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M à 100 mV/s, sur des électrodes modifiées par : (bleu) TEMPO-Multi, (orange) TEMPO-Mono. (B) Evolution de l'intensité des vagues anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage. (X) TEMPO-Multi, (X) TEMPO-Mono.

Les voltampérogrammes enregistrés sur les électrodes modifiées montrent un signal redox réversible centré à 0,45 mV vs Ag/AgNO₃ pour les deux types de couches (**TEMPO-Multi** et **TEMPO-Mono**). Les écarts pic à pic sont de 10 ± 4 mV dans les deux cas (lors du balayage à 100 mV/s) et l'intensité des vagues varie linéairement avec la vitesse de balayage, ce qui confirme l'absence de diffusion et donc le confinement des motifs à l'électrode. La charge mesurée lors du processus redox mono-électronique permet de calculer le taux de recouvrement en TEMPO des électrodes : $3,2 \times 10^{-10}$ mol/cm² pour **TEMPO-Multi** et $3,1 \times 10^{-10}$ mol/cm² pour **TEMPO-Mono**. Ces valeurs sont légèrement plus faibles que celles mesurées pour des électrodes post-fonctionnalisées avec le dérivé **ϕ-Fc**, ce qui s'explique par un encombrement stérique plus important du TEMPO. Au regard d'autres études, ces résultats témoignent d'une bonne réactivité chimique de la surface des couches azoture, ce qui permet de se rapprocher des valeurs obtenues lors de la formation de SAMs à fonctionnalité TEMPO ($\Gamma_{\text{TEMPO}} \approx 4,3 \times 10^{-10}$ mol/cm²).¹⁶⁴

Le modèle de Laviron a été appliqué pour déterminer les constantes de vitesse du transfert électronique à l'interface électrode / solution (Chapitre V.E, page 147).¹⁶⁹ La Figure IV-3 présente l'évolution des voltampérogrammes cycliques en fonction de la vitesse de balayage, ainsi que l'extraction des potentiels de pics correspondants.

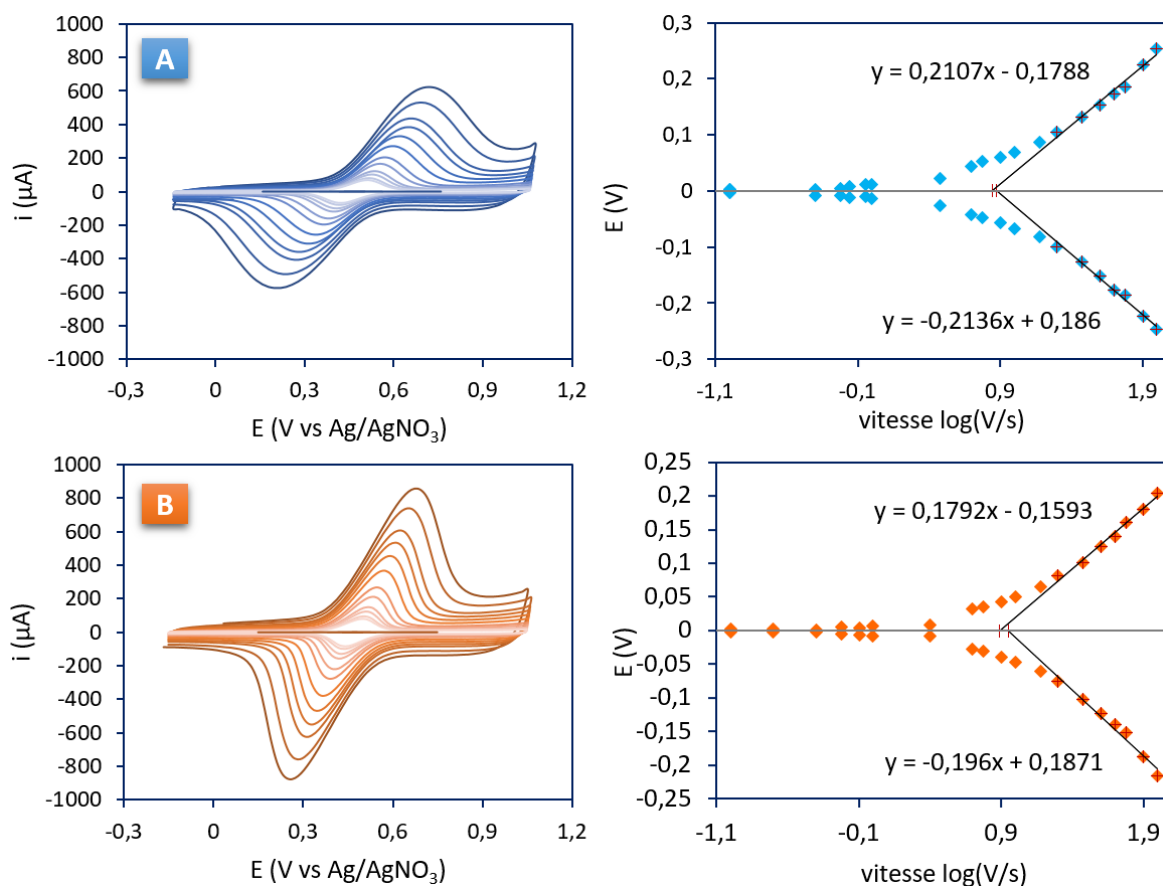


Figure IV-3 : (Gauche) Voltampérommes cycliques enregistrés à différentes vitesses de balayage (de 100 à 0,1 V/s) dans l'acétonitrile / 0,1 M nBu₄NPF₆ sur des surfaces modifiées ; (A) TEMPO-Multi, (B) TEMPO-Mono. (Droite) Évolution des $E_{p,c}$ - $E_{p,o}$ en fonction de la vitesse de balayage, mesurés sur les voltampérommes enregistrés sur les surfaces modifiées : (♦) TEMPO-Multi, (◆) TEMPO-Mono.

Les constantes de transfert électronique calculées sont de $k_s'^o = 140 \text{ s}^{-1}$ pour la couche **TEMPO-Multi** et $k_s'^o = 169 \text{ s}^{-1}$ pour la couche **TEMPO-Mono**. Ces deux valeurs sont très proches et en accord avec la cinétique de transfert de charge mesurée dans une précédente étude pour une monocouche amine post-fonctionnalisée avec un motif TEMPO (189 s^{-1}).¹⁶⁸ Cette étude avait également permis d'obtenir une cinétique plus de 2 fois inférieure sur une multicouche amine post-fonctionnalisée avec un motif TEMPO (72 s^{-1}). La différence de cinétique a été expliquée par la différence d'épaisseur des couches (0,8 nm pour la monocouche et 5,5 nm pour la multicouche) modifiant la distance entre les motifs redox et la surface conductrice. Dans notre cas, l'absence de différence significative entre les vitesses enregistrées pour les couches **TEMPO-Multi** et **TEMPO-Mono** pourrait être due à l'épaisseur de la multicouche azoture plus fine (entre 2,9 et 4,3 nm) que la multicouche amine présentée dans l'article cité (5,5 nm).

La forme des voltampérommes enregistrés à 100 V/s se caractérise par une largeur à mi-hauteur (FWHM) plus grande pour les couches **TEMPO-Multi** (318 mV) que pour les couches **TEMPO-Mono** (252 mV). Cette tendance indique clairement une plus large distribution de potentiels

apparents dans le cas des films **TEMPO-Multi**, ce qui peut traduire une plus grande hétérogénéité d'épaisseur et/ou d'environnements des sites redox (Schéma I-4).

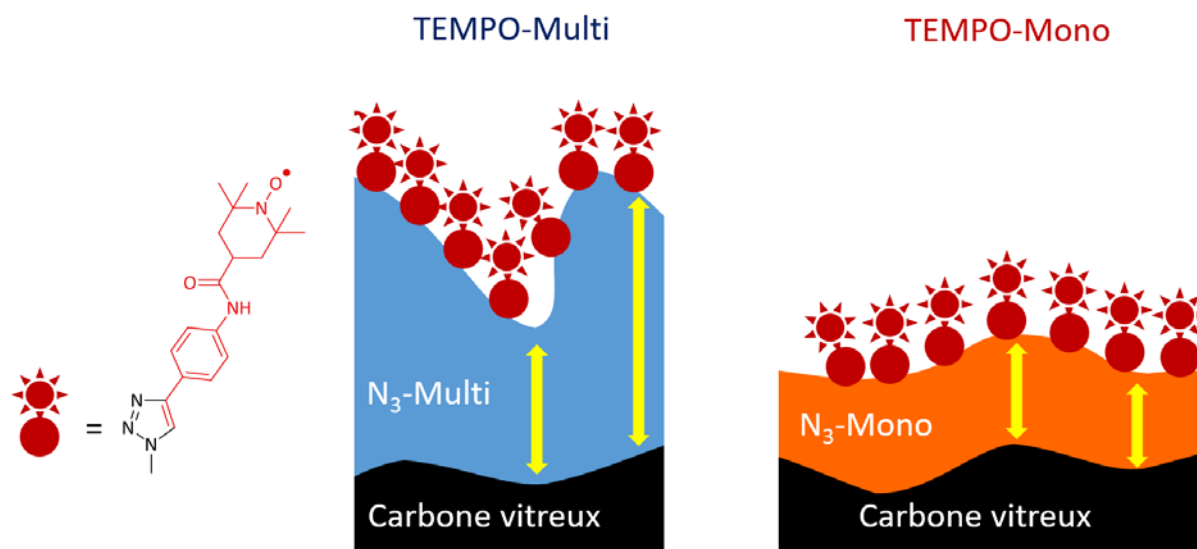


Schéma IV-4 : Impact de l'hétérogénéité de surface sur la distance des motifs redox avec l'électrode de carbone vitreux (les échelles ne sont pas respectées).

La rugosité (R_a) des plateformes **N₃-Multi** et **N₃-Mono** a été mesurée par AFM sur des surfaces PPF fonctionnalisées. Dans le cas du film **N₃-Mono**, celle-ci est similaire à la rugosité du substrat de PPF natif, soit 0,3 nm. En revanche, la plateforme **N₃-Multi** présente une rugosité de 0,9 nm, ce qui implique des distances surface/motif redox variables. Ces données corroborent les mesures voltampérométriques et démontrent que l'élaboration d'une plateforme monocouche tend à favoriser l'homogénéité des environnements.

3. Réactivité électrocatalytique des couches à fonctionnalité TEMPO

La réactivité des couches a été étudiée par l'intermédiaire de l'oxydation électro-assistée d'un alcool modèle (alcool sec-phénéthylique) dans une solution contenant de la 2,6-lutidine, nécessaire à la dismutation des formes oxydée et réduite du TEMPO. Deux séquences de 5 cycles ont été réalisées par voltampérométrie cyclique sur les couches **TEMPO-Multi** et **TEMPO-Mono** pour déterminer la réactivité et la stabilité de chacune d'elle. Entre chaque séquence, une agitation permet de régénérer la couche de diffusion.

i. Cas des couches TEMPO-Multi

La Figure IV-4 présente l'étude voltampérométrique du film **TEMPO-Multi** réalisée en milieu électrolytique seul et après ajout d'alcool et de lutidine. La plage de potentiels utilisées pour l'étude en présence d'alcools est réduite pour limitée la détérioration des couches.

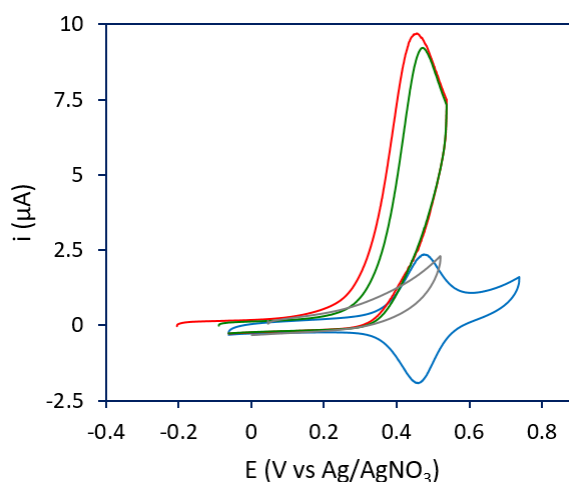


Figure IV-4 : Voltampérométries cycliques enregistrées à 100 mV/s dans l'acétonitrile / 0,1 nBu₄NPF₆ désoxygéné. (■) 3^{ème} cycle du voltampérométrie enregistré sur une électrode modifiée avec une couche **TEMPO-Multi**. Voltampérométries réalisées en présence de 80 mM de lutidine + 20 mM de sec-phénéthylrique : (■) 1^{er} cycle de la première séquence de catalyse et (■) 1^{er} cycle de la seconde séquence de catalyse enregistrée sur une électrode modifiée avec une couche **TEMPO-Multi**. (■) Blanc réalisé sur la plateforme **N₃-Multi** non post-fonctionnalisée.

L'absence de vague d'oxydation sur le voltampérométrie enregistré en présence d'alcool sur l'électrode **N₃-Multi** non post-fonctionnalisée confirme que l'oxydation de l'alcool à ces potentiels est impossible. Les mesures réalisées dans le même milieu sur des électrodes modifiées avec une couche **TEMPO-Multi** montrent une vague d'oxydation 5 fois plus intense que celle correspondant à l'oxydation des motifs TEMPO seuls. L'intégration des pics voltamprométriques donne des valeurs respectives de 1560 µC et 320 µC sur un cycle. Cette charge supplémentaire est attribuée à la régénération catalytique de la forme hydroxylamine obtenue après réaction de l'alcool phénéthylrique par les ions oxoammonium (Cf. Schéma IV-2, page 108). Le potentiel d'oxydation mesuré sur la première séquence de catalyse est de 0,43 V vs Ag/AgNO₃, soit 20 mV avant le pic d'oxydation des motifs TEMPO.

Afin d'évaluer la performance catalytique intrinsèque, il est possible de calculer le nombre de cycles de régénération par seconde des motifs TEMPO, appelé turnover frequency (TOF). Cette valeur, indépendante du nombre de motifs catalytiques immobilisés sur la surface, est calculée en faisant le rapport entre le nombre de motifs TEMPO oxydés en régime de catalyse, et le nombre d'unités TEMPO présentes sur l'électrode (Γ_{TEMPO}), le tout rapporté au temps de la mesure. Le nombre de motifs oxydés en régime de catalyse est assimilé à la charge mesurée lors de l'oxydation en présence d'alcool (Q_{alcool}) à laquelle est soustraite la charge mesurée en absence d'alcool ($Q_{\text{sans alcool}}$), et le nombre d'unités TEMPO est assimilé à la charge nécessaire pour oxyder les motifs redox en milieu électrolytique seul (Q_{TEMPO}). Comme le montre le cycle catalytique, il est nécessaire de transférer deux électrons pour régénérer l'oxoammonium à partir de l'hydroxylamine (Cf. Schéma IV-2, page 108). Le résultat calculé à partir des charges échangées doit donc être divisé par deux.

$$\text{Turnover (s}^{-1}\text{)} = \frac{\frac{Q_{alcohol} - Q_{sans alcohol}}{Q_{TEMPO} (\mu C)}}{\text{Temps du premier cycle (s)} * 2}$$

Ici, le turnover frequency de l'électrode **N₃-Multi** est de $65 \pm 10 \text{ s}^{-1}$ ce qui est 2 ordres de grandeur plus élevé que le turnover frequency calculé lorsque le TEMPO est en solution à 0,1 mM ($0,35 \text{ s}^{-1}$). Comme déjà décrit dans la littérature, l'immobilisation du TEMPO permet de multiplier l'efficacité des centres actifs.¹⁶²

La seconde séquence de catalyse permet de tester la stabilité chimique/électrochimique des films nanométriques. Le voltampérogramme enregistré montre une diminution de 22 % de la charge échangée et un décalage anodique de la vague d'oxydation de 20 mV par rapport à la première séquence de catalyse, ce qui correspond au potentiel d'oxydation du TEMPO immobilisé avant catalyse. La plateforme fonctionnelle ne présente donc pas une excellente stabilité en régime électrocatalytique. Ce manque de stabilité est confirmé par une baisse de 43 % du taux de recouvrement en TEMPO après les deux séquences de cinq cycles de catalyse. Des chutes de réactivité similaire ont déjà pu être observées après des séquences de catalyse réalisées sur des électrodes fonctionnalisées avec le TEMPO.¹⁶⁷

ii. Cas des couches TEMPO-Mono

L'étude de la réactivité catalytique des couches **TEMPO-Mono** a été réalisée dans des conditions identiques à celles décrites dans le paragraphe précédent. La Figure IV-5 présente les voltampérogrammes cycliques enregistrés avec et sans ajout d'alcool pour chacune des deux séries de cycles catalytiques.

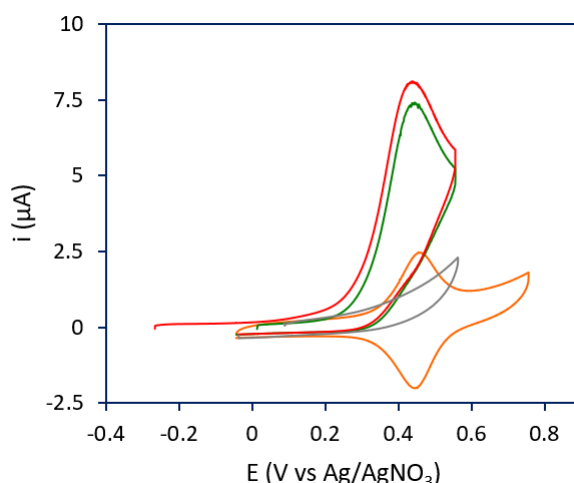


Figure IV-5 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s dans l'acétonitrile / 0,1 nBu₄NPF₆ désoxygéné. (■) 3^{ème} cycle du voltampérogramme enregistré sur une électrode modifiée avec une couche **TEMPO-Mono**. Voltampérogrammes réalisés en présence de 80 mM de lutidine + 20 mM de sec-phénéthylrique : (■) 1^{er} cycle de la première séquence de catalyse et (■) 1^{er} cycle de la seconde séquence de catalyse enregistrée sur une électrode modifiée avec une couche **TEMPO-Mono**. (■) Blanc réalisé sur la plateforme **N₃-Mono** non post-fonctionnée.

En se concentrant sur la première séquence de catalyse, l'étude des couches **N₃-Mono** et **TEMPO-Mono** dans une solution contenant le mélange alcool/2,6-lutidine, présente un comportement similaire à celui observé pour les couches **N₃-Multi** et **TEMPO-Multi**, à savoir :

- Aucune oxydation visible sur la plateforme **N₃-Mono** ;
- Une vague d'oxydation catalytique à 0,44 V vs Ag/AgNO₃, soit 20 mV avant le pic d'oxydation des motifs TEMPO ;
- Une vague d'oxydation en présence du mélange alcool/2,6-lutidine environ 5 fois plus importante que celle correspondant à l'oxydation des motifs TEMPO seuls (1440 μC vs 370 μC) ;
- Un turnover calculé de $51 \pm 10 \text{ s}^{-1}$.

La couche **TEMPO-Mono** autorise donc bien l'oxydation électro-assistée de l'alcool en acétophénone. Les résultats obtenus montrent une efficacité catalytique très proche pour les deux films étudiés (**TEMPO-Mono** et **TEMPO-Multi**), ce qui contraste avec la précédente étude démontrant une meilleure efficacité électrocatalytique des monocouches post-fonctionnalisées (décalage de 100 mV du pic d'oxydation catalytique entre une monocouche et une multicouche).¹⁶⁸ Cette différence avait été attribuée à un transfert électronique plus lent des multicouches. Dans le cas présent, les constantes de vitesse du transfert électronique sont très proches ce qui explique les résultats similaires en régime de catalyse pour les surfaces greffées **TEMPO-Mono** et **TEMPO-Multi**.

Lors de la seconde séquence de catalyse, la charge échangée pour l'oxydation des alcools diminue de 17 %, mais aucun décalage du potentiel d'oxydation n'est visible. Après cette seconde séquence de catalyse, une chute de 37 % du taux de recouvrement en TEMPO a été mesurée. Le film **TEMPO-Mono** possède donc une stabilité proche de celle du film **TEMPO-Multi**.

Les deux plateformes (**N₃-Mono/Multi**) permettent donc d'immobiliser le dérivé TEMPO à la surface des électrodes *via* une réaction de CuAAC. Ainsi immobilisés, ces motifs peuvent servir de catalyseur pour l'oxydation électrochimique d'alcools, mais leurs stabilités sont limitées lors de ce processus. La différence d'épaisseur entre les deux plateformes n'engendre qu'une faible différence d'homogénéité, se traduisant par une instabilité très légèrement accrue pour les couches **TEMPO-Multi**.

C. Elaboration de couches mixtes à fonctionnalité TEMPO

1. Binaire cible

La post-fonctionnalisation des électrodes avec le ϕ -TEMPO en présence d'un second précurseur éthyne a été mise en place pour contrôler la proportion de TEMPO immobilisé, et ainsi pouvoir améliorer son accessibilité, et donc sa réactivité.¹⁶⁴ Pour faciliter le contrôle des proportions du binaire formant la couche mixte, il est judicieux de favoriser une évolution linéaire entre le taux de recouvrement en TEMPO et les proportions de précurseurs utilisés en solution lors de la post-fonctionnalisation. En effet, une variation exponentielle entre les proportions en solution et les ratios observés sur surface génèrerait des erreurs importantes dans le contrôle des taux de recouvrement. D'après les conclusions du Chapitre III (page 79), pour obtenir cette évolution linéaire, il faut que les constantes de Hammett engendrées par les substituants en para des groupements éthyne soit proches. La constante de Hammett des groupements amide est de $\sigma_p = 0$.¹⁵⁵ Ainsi, le précurseur éthylnylbenzène (ϕ) ($\sigma_p = 0$), semble être un bon candidat pour diluer le ϕ -TEMPO lors des post-fonctionnalisations des plateformes azoture.

Une gamme de couches mixtes TEMPO / phényle a été obtenue par post-fonctionnalisation des plateformes **N₃-Multi** et **N₃-Mono** dans des solutions contenant un mélange ϕ -TEMPO / ϕ (Schéma IV-5). Pour cela, les solutions de post-fonctionnalisation ont été réalisées avec différentes proportions des dérivés éthyne, tout en maintenant la concentration totale à 10 mM. Les conditions de couplage sont identiques à celles utilisées dans le Chapitre III.3.A.2 (page 83) (15 heures de réaction sous atmosphère inerte dans une solution d'acétonitrile contenant 100 mM de [Cu(PMDETA)]I). Les électrodes obtenues sont nommées respectivement **Mixte-TEMPO-Multi-X** ou **Mixte-TEMPO-Mono-X** avec X correspondant à la proportion de précurseurs TEMPO contenue dans la solution de couplage.

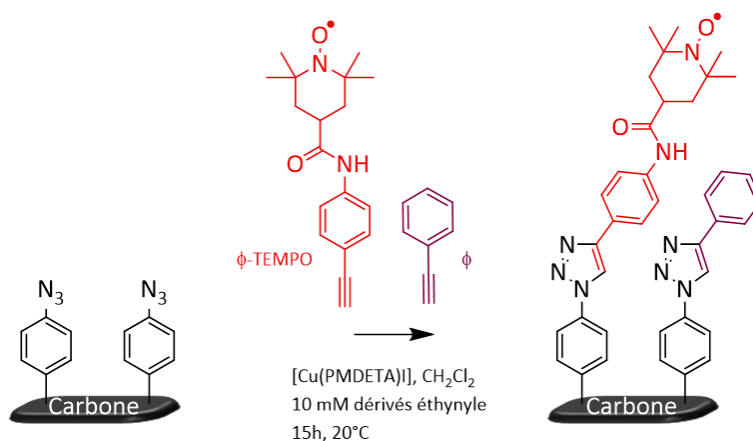


Schéma IV-5 : Post-fonctionnalisation des plateformes azoture avec un mélange de ϕ -TEMPO / ϕ .

2. Impact de la dilution des précurseurs ϕ -TEMPO

Les couches mixtes ont été étudiées à 100 mV/s dans l'acétonitrile pour visualiser l'évolution du signal redox du TEMPO en fonction de la dilution du précurseur ϕ -TEMPO (Figure IV-6).

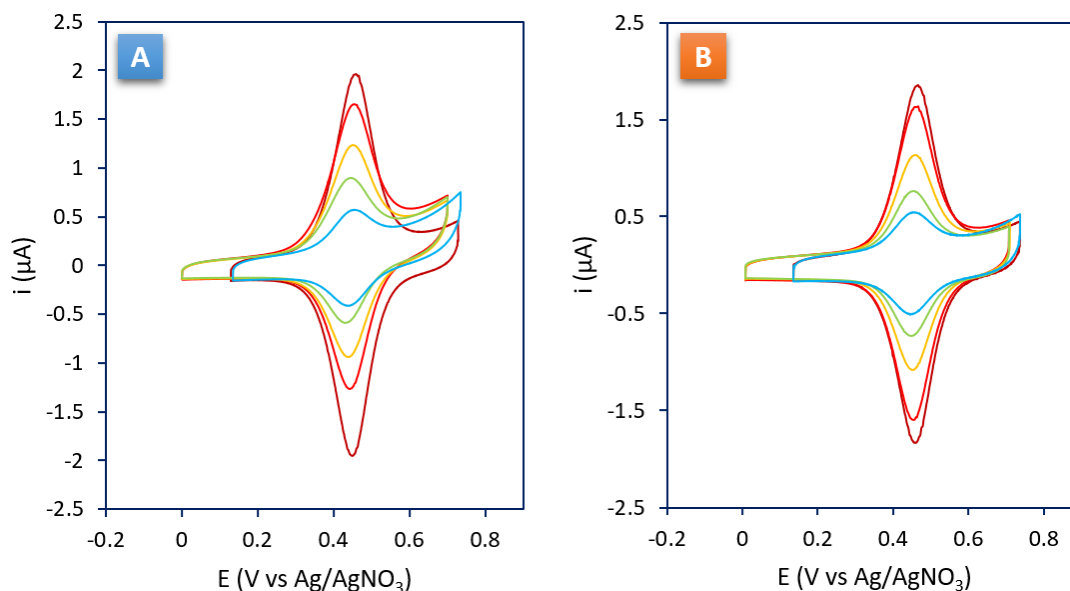


Figure IV-6 : 3^{èmes} cycles des voltampérométries cycliques enregistrés dans l'acétonitrile / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M à 100 mV/s sur des électrodes modifiées par des couches : (A) **Mixte-TEMPO-Multi-X** et (B) **Mixte-TEMPO-Mono-X** avec $X = 100$ (■), 90 (□), 70 (▨), 50 (▩), 30 % (▧).

Toutes les électrodes post-fonctionnalisées présentent un signal redox réversible, centré à 0,45 V vs Ag/AgNO_3 , correspondant à l'oxydation réversible des motifs TEMPO immobilisés. Les taux de recouvrement en TEMPO ont été calculés à partir de ces voltampérométries cycliques puis ont été reportés sur la Figure IV-7 en fonction de la proportion de ϕ -TEMPO utilisée dans la solution de couplage.

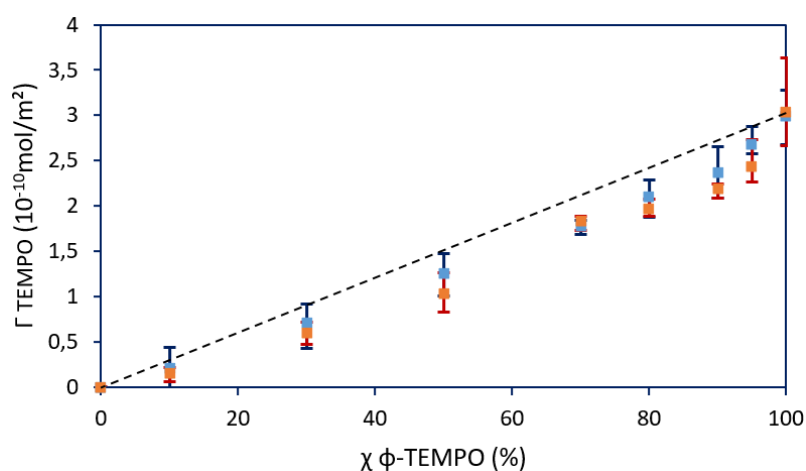


Figure IV-7 : Evolution du taux de recouvrement en TEMPO sur des **Mixtes-TEMPO-Mono-X** (■) ou sur des **Mixtes-TEMPO-Multi-X** (□), en fonction de la proportion de TEMPO contenue dans la solution de post-fonctionnalisation. Les barres d'erreurs représentent la variabilité obtenue pour au moins 3 expérimentations distinctes.

Comme attendu, le taux de recouvrement en TEMPO évolue de manière quasi-linéaire avec les proportions de ϕ -TEMPO utilisées dans les différentes solutions de post-fonctionnalisation. Le dérivé ϕ -TEMPO est donc caractérisé par une réactivité de couplage similaire à celle du dérivé aryle non fonctionnalisé. Par ailleurs, aucune différence notable de taux de recouvrement n'est observée entre les plateformes **N₃-Mono** ou **N₃-Multi**, ce qui confirme une réactivité similaire pour les deux types de plateforme.

Les largeurs à mi-hauteur des pics d'oxydo-réduction extraites des voltampérogrammes cycliques de la Figure IV-6 sont présentées sur la Figure IV-7 en fonction de la proportion de ϕ -TEMPO utilisée dans la solution de couplage.

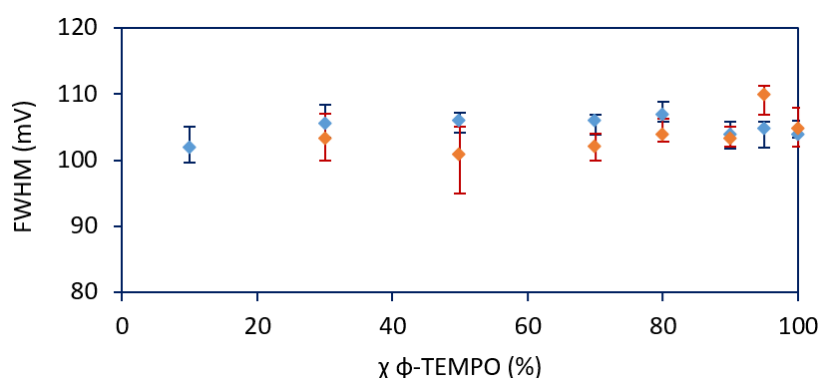


Figure IV-8 : Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics voltampérométriques présentés sur la Figure IV-6 : **Mixte-TEMPO-Mono-X** (+) ou **Mixte-TEMPO-Multi-X** (+) en fonction de la proportion de TEMPO contenue dans la solution de post-fonctionnalisation. Les barres d'erreurs représentent l'étendue des résultats pour au moins 3 expérimentations

Les FWHM sont de 103 ± 7 mV quelle que soit la couche mixte considérée. Cette valeur constante est supérieure à la valeur théorique de 89 mV, calculée à partir du modèle de Langmuir, attendue pour un système idéal ou chaque unité redox et équivalente et ne subit pas d'interaction intersites.¹⁷⁰ L'absence de variation n'étant pas compatible avec la présence d'interactions, il est probable que les environnements variables des groupements TEMPO conduisent à une distribution de potentiel, et donc à un élargissement des pics d'oxydo-réduction.

3. Effet du taux de recouvrement sur les transferts de charge

Les électrodes modifiées par des couches **Mixte-TEMPO-Multi-X** et **Mixte-TEMPO-Mono-X** (avec X = 100, 90, 70, 50 et 30 %) ont été étudiées par voltampérométrie cyclique à 100 V/s pour mettre en évidence les différences de vitesse de transfert de charge. La Figure IV-9 présente l'ensemble de ces voltampérogrammes.

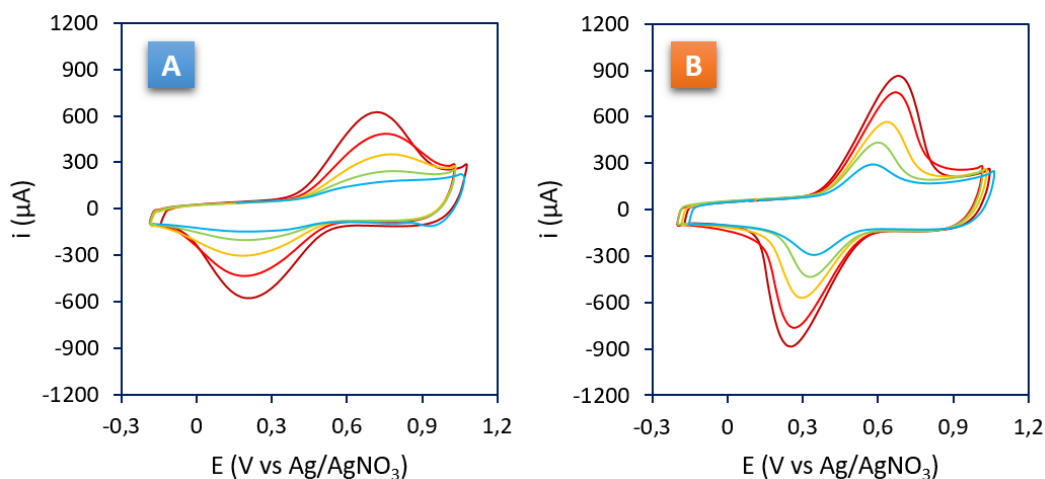


Figure IV-9 : 3^{èmes} cycles de voltampérométrie enregistrés à 100 V/s dans l'acétonitrile / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M sur électrodes modifiées par des couches **Mixte-TEMPO-Multi-X** (A) et **Mixte-TEMPO-Mono-X** (B) avec $X = 100$ (■), 90 (■), 70 (■), 50 (■), 30 % (■).

L'allure et l'évolution des voltampérogrammes enregistrés sur mono et multicouche diffèrent clairement. Les signaux redox présentent des largeurs à mi-hauteur plus importantes dans le cas des multicouches. Pour mieux visualiser les variations des réponses électrochimiques des motifs TEMPO, l'écart pic à pic et la largeur à mi-hauteur des vagues redox ont été mesurés puis reportés sur la Figure IV-10 en fonction des taux de recouvrement en motifs TEMPO.

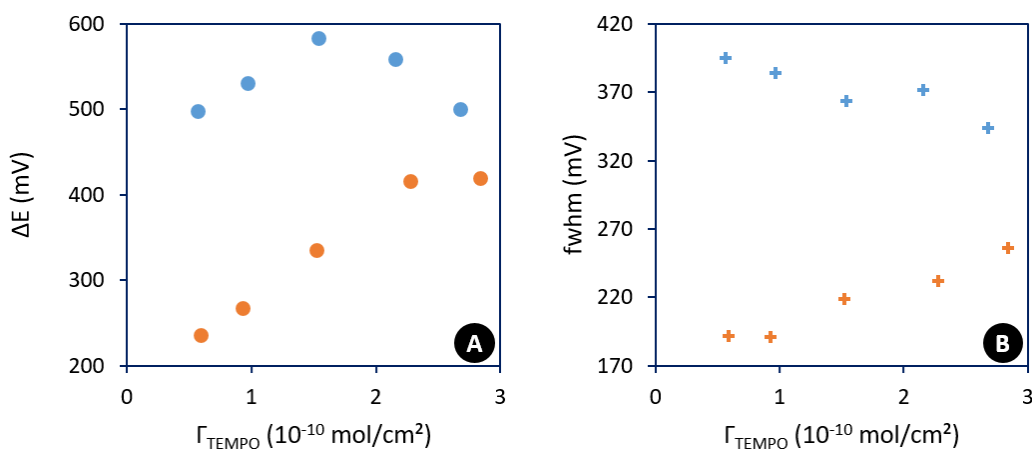


Figure IV-10 : Evolution de l'écart pic à pic (ΔE) (A) ou de la largeur à mi-hauteur (FWHM)(moyenne entre la vague d'oxydation et de réduction)(B), mesurée sur les 3^{èmes} cycles de voltampérométrie enregistrés à 100 V/s dans l'acétonitrile / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M sur des électrodes modifiées avec des couches **Mixte-TEMPO-Multi-X** (●/+) et **Mixte-TEMPO-Mono-X** (●/+) avec $X = 100, 90, 70, 50, 30\%$ en fonction du taux de recouvrement en TEMPO.

L'augmentation du taux de recouvrement en TEMPO sur les couches **Mixte-TEMPO-Mono** provoque une hausse de l'écart pic à pic et de la largeur à mi-hauteur. L'évolution des signaux électrochimiques des couches **Mixte-TEMPO-Multi** montre une tendance contraire, mais nettement moins marquée. La largeur à mi-hauteur diminue lorsque le taux de recouvrement en TEMPO augmente et l'écart pic à pic décroît légèrement.

Pour tenter d'expliquer ces résultats, il faut prendre en compte la structure des couches. Les motifs électroactifs, contenus dans les couches **Mixte-TEMPO-Mono** ont une proximité équivalente avec la surface conductrice. La dilution de ces motifs TEMPO par des motifs phényles doit permettre de libérer de l'espace autour des entités redox et donc améliorer la flexibilité et le repliement vers la surface, ce qui favorise le transfert électronique. Cet effet a déjà été mis en évidence pour des SAMs mixtes de ferrocène/alcanethiols.¹⁷¹ La variation de la FWHM est, quant à elle, plus attendue, et traduit probablement une diminution des interactions entre les différents sites redox à mesure que le taux de recouvrement est abaissé.

Dans le cas des films **Mixte-TEMPO-Multi**, les motifs électroactifs sont localisés à des distances variables, et globalement plus importantes de la surface conductrice que dans les films **Mixte-TEMPO-Mono**. Cette hétérogénéité génère une distribution des potentiels apparents et donc une FWHM plus importante que celle observée pour les couches **Mixte-TEMPO-Mono**. La variation d'écart pic à pic est, quant à elle, peu significative avec l'évolution du taux de recouvrement.

Les constantes de transfert de charge associées aux couches **Mixte-TEMPO-Multi-X** et **Mixte-TEMPO-Mono-X** ont été déterminées en exploitant le modèle de Laviron. Il apparaît qu'à bas taux de recouvrement ($0,5 \times 10^{-10}$ mol/cm²), cette constante est 30 % plus élevée pour le matériau monocouche comparé au matériau multicouche (190 et 150 s⁻¹ respectivement), ce qui est en accord avec le comportement voltampérométrique et les conclusions tirées précédemment. A haut taux de recouvrement ($\sim 3 \times 10^{-10}$ mol/cm²), on observe un rapprochement de ces constantes (169 et 140 s⁻¹ respectivement), en adéquation avec les observations précédentes.

En résumé, l'ensemble des mesures montre clairement de meilleures cinétiques de transfert électronique et une plus grande homogénéité d'environnement chimique des entités redox lorsque la post-fonctionnalisation est réalisée sur plateforme monocouche. Par ailleurs, on voit que les propriétés électrochimiques des films **Mixte-TEMPO-Mono** sont plus impactées par l'évolution du taux de recouvrement que celles de leurs homologues multicouches.

4. Impact du taux de recouvrement sur les propriétés électrocatalytiques

L'impact des différentes proportions de TEMPO immobilisé sur l'activité électrocatalytique des surfaces a été évalué par l'intermédiaire de l'oxydation électro-assistée de l'alcool sec-phénéthylique en présence de 2,6-lutidine dans l'acétonitrile / nBu₄NPF₆ 0,1 M désoxygéné. Les expériences ont été réalisées sur des surfaces **Mixte-TEMPO-Multi** et **Mixte-TEMPO-Mono** post-fonctionnalisées avec les binaires suivants (**ϕ-TEMPO:ϕ** ; 100:0 – 95:5 - 90:10 – 80:20 - 70:30 - 50:50 - 30:70 – 10:90 et 0:100). Avant de réaliser l'étude en régime catalytique, les taux de recouvrement en TEMPO des électrodes fonctionnelles ont été déterminés par voltampérométrie cyclique dans l'acétonitrile (Figure IV-11).

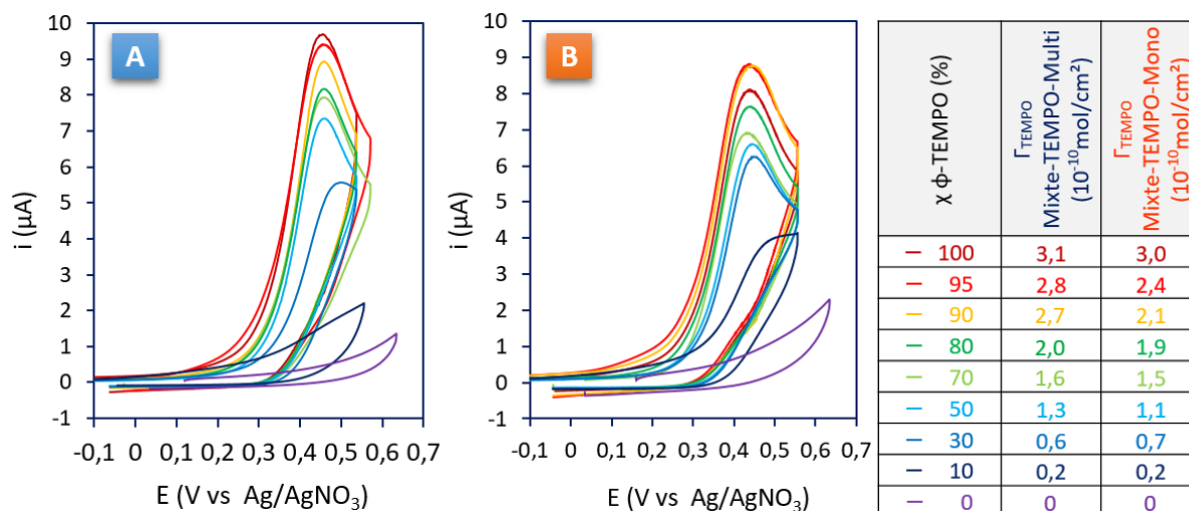


Figure IV-11 : 1^{ers} cycles des voltampérommes enregistrés à 100 mV/s dans l'acétonitrile / nBu₄NPF₆ 0,1 M + 20 mM d'alcool sec-phénéthylque + 80 mM de 2,6-lutidine. 1^{ère} séquence de catalyse sur des électrodes modifiées par des couches Mixte-TEMPO-Multi (A) et Mixte-TEMPO-Mono (B).

Aucun signal redox n'est visible lorsque les couches sont post-fonctionnalisées uniquement avec l'éthylnylbenzène, il ne catalyse donc pas l'oxydation des alcools, et devrait être inerte dans les couches mixtes. Lorsque les couches sont post-fonctionnalisées avec des solutions contenant plus de 50 % de ϕ -TEMPO, une vague d'oxydation est observée à un potentiel de 0,44 V vs Ag/AgNO₃. Le signal est caractéristique d'un courant de catalyse provoqué par l'oxydation de l'alcool. Pour des couches post-fonctionnalisées avec moins de 50 % de ϕ -TEMPO, le potentiel d'oxydation est décalé anodiquement. L'intensité de la vague d'oxydation, enregistrée pour les couches **Mixte-TEMPO-Multi**, diminue graduellement lorsque la proportion de TEMPO utilisée pour la post-fonctionnalisation diminue. Concernant les couches **Mixte-TEMPO-Mono**, l'évolution est légèrement différente. L'intensité commence par augmenter légèrement lorsque le TEMPO est faiblement dilué (95 et 90 % de ϕ -TEMPO dans la solution de post-fonctionnalisation), puis diminue lorsque la dilution est plus importante. Il y a donc une augmentation de l'efficacité catalytique globale des couches **Mixte-TEMPO-Mono** lorsqu'elles sont légèrement diluées (Γ_{TEMPO} compris entre 2,4 et 2,1 $\times 10^{-10}$ mol/cm 2). Ces valeurs de taux de recouvrement sont proches des valeurs optimales observées dans le cadre de SAMs mixtes TEMPO (45 % $\Gamma_{\text{TEMPO}} = 1,91 \times 10^{-10}$ mol/cm 2).¹⁶⁴ Ce phénomène n'est pas observé pour les couches **Mixte-TEMPO-Multi**, pour lesquelles la couche la plus efficace est constituée à 100 % de TEMPO et présente un taux de recouvrement de 3,1 $\times 10^{-10}$ mol/cm 2 .

Le turnover de chaque électrode a été calculé et reporté en fonction du taux de recouvrement en TEMPO pour mieux visualiser l'effet de la dilution des motifs sur leur réactivité interfaciale (Figure IV-12).

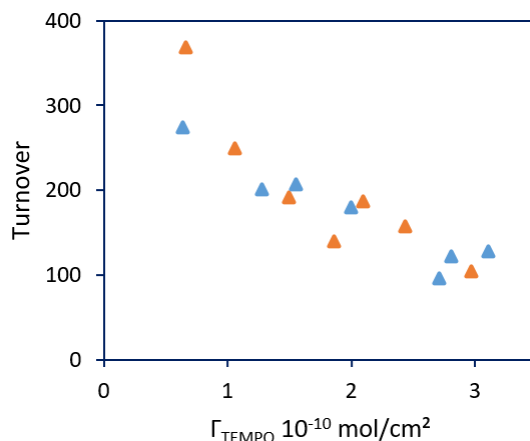


Figure IV-12 : Evolution du turnover en fonction du taux de recouvrement mesuré sur des électrodes fonctionnalisées avec des couches **Mixte-TEMPO-Multi** (■) et **Mixte-TEMPO-Mono** (■). Le Turnover est calculé à partir des premiers cycles de catalyse.

Que ce soit pour le matériau monocouche ou multicouche, le turnover augmente lorsque le taux de recouvrement en TEMPO décroît. La dilution surfacique des motifs TEMPO par des groupements phényle, moins encombrants, augmente donc la fréquence des cycles d'oxydation des motifs TEMPO. Cette augmentation de réactivité a déjà été observée lors de la dilution de SAMs à fonctionnalité TEMPO (attribuée à une meilleure accessibilité des motifs TEMPO),^{164,165} mais constitue le premier exemple d'exaltation des propriétés interfaciales d'un film généré par réduction de sels de diazonium.

Pour étudier la stabilité des couches, une seconde session de catalyse, identique à la première, a été réalisée après avoir agité le milieu pour régénérer la couche de diffusion. Le premier cycle enregistré pour chacune des électrodes est présenté sur la Figure IV-13.

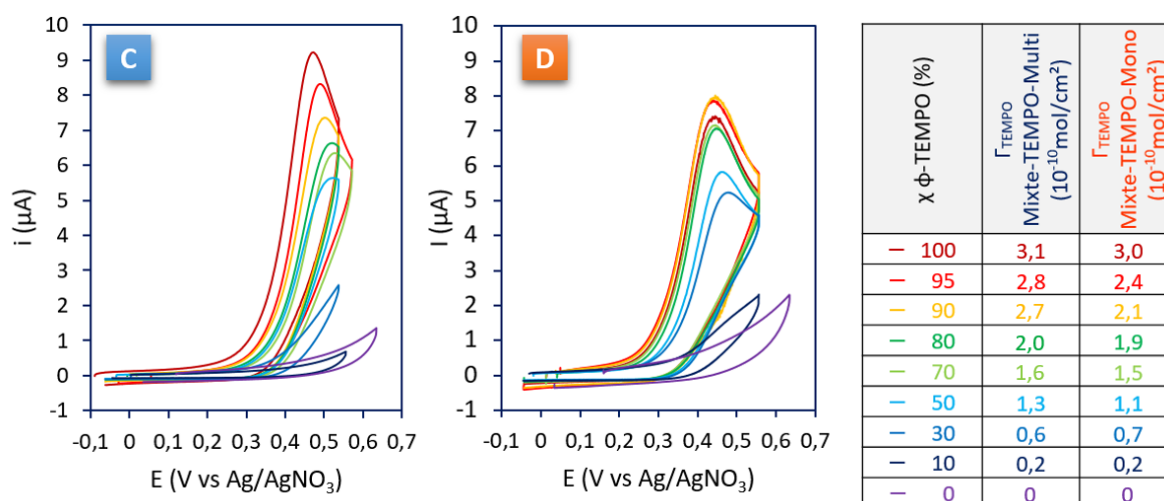


Figure IV-13 : 1^{ers} cycles des voltampérogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s dans l'acétonitrile / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M + 20 mM d'alcool sec-phénéthylque + 80 mM de 2,6-lutidine. 2^{nde} séquence de catalyse enregistrée sur des électrodes modifiées avec des couches **Mixtes-TEMPO-Multi** (C) ou **Mixte-TEMPO-Mono** (D).

Contrairement à la première session de catalyse, montrant un potentiel identique pour toutes les électrodes étudiées, le potentiel de la vague d'oxydation mesuré pour les couches

Mixte-TEMPO-Multi se décale anodiquement lorsque la proportion de TEMPO présente dans la couche diminue. Ce décalage est minimum lorsque la couche est post-fonctionnalisée uniquement avec le ϕ -TEMPO (16 mV) et augmente progressivement lorsque celui-ci est dilué avec l'éthylnylbenzène (71 mV pour une dilution de 50 %). Ce phénomène n'est pas visible pour les couches **Mixte-TEMPO-Mono** dont les potentiels restent identiques pour les couches réalisées avec plus de 50 % de TEMPO.

En comparant les deux séquences de catalyse, il apparaît que l'intensité de la vague d'oxydation est plus faible lors de la seconde séquence. Cette diminution est plus marquée pour les couches **Mixte-TEMPO-Multi** ($\Delta i = 1,5 \mu A$) que pour les couches **Mixte-TEMPO-Mono** ($\Delta i = 0,8 \mu A$), elle traduit une baisse de l'efficacité catalytique des électrodes, vraisemblablement due à une dégradation des motifs TEMPO immobilisés. Cette baisse étant plus modérée pour les couches **Mixte-TEMPO-Mono**, celles-ci semblent légèrement plus stables. De plus, en comparant les écarts de potentiels pic à pic enregistré à 100 mV/s avant et après les cycles de catalyse, on observe une augmentation de 10 à 36 mV pour les films multicouches, et de seulement 10 à 25 mV pour les films monocouches. Ce résultat montre également que les propriétés redox des films monocouches sont mieux conservées. En revanche, la baisse d'efficacité étant similaire quel que soit le taux de recouvrement en TEMPO, nous pouvons affirmer que la dilution des motifs n'améliore pas significativement leur stabilité.

D. Conclusion

Cette étude préliminaire permet de démontrer qu'il est possible de contrôler la structure des couches mixtes fonctionnelles immobilisées de manière covalente à la surface d'électrodes à partir de la réduction d'un précurseur diazonium. A l'image de l'étude des SAMs, ce contrôle facilite la compréhension des différentes propriétés des couches organiques en les corrélant à des structures définies. Dans le cas du TEMPO, cette étude a pu mettre en évidence des différences d'homogénéité entre des monocouches et des multicouches induisant une amélioration de l'activité interfaciale, certes peu marquée, mais évidente.

3. Electrodes à fonctionnalité porphyrine

A. Introduction

Les porphyrines sont une famille de macrocycles aromatiques constitués de quatre cycles pyrroliques liés par des ponts méthyléniques, présentant un site pouvant coordonner quatre fois un métal, tel que le fer, le zinc, le magnésium, etc, tout en laissant deux positions axiales inoccupées (Schéma IV-6).¹⁷² Ces macrocycles peuvent être fonctionnalisés sur les positions β des unités pyrrole, ou en position méso des ponts méthyléniques. Les porphyrines non métallées sont appelées « porphyrine base libre » et les porphyrines métallées sont appelées métalloporphyrines.

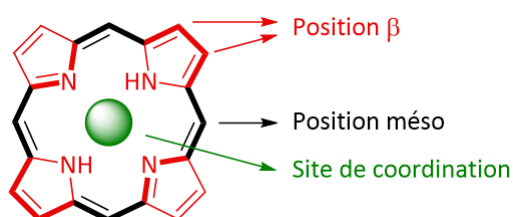


Schéma IV-6 : Noyau porphyrinique. Les unités pyrroles sont représentées en rouge, les ponts méthyléniques sont représentés en noir et le site de coordination est représenté en vert. Les liaisons symbolisées en gras constituent le cycle aromatique.

Ces structures moléculaires sont largement représentées dans les milieux vivants et sont impliquées dans de nombreux processus biologiques. Par exemple, l'hème, est un cofacteur basé sur une porphyrine de fer jouant des rôles clé dans diverses protéines et enzymes : il assure le transport et le stockage de l'oxygène (hémoglobine et myoglobine), le transfert d'électrons (cytochrome b et c), l'activation et l'utilisation de l'oxygène (cytochrome oxydase et cytochrome P450). C'est pourquoi elles ont fait l'objet de très nombreuses études visant à comprendre leurs multiples propriétés (optique, électrochimique, catalytique...)¹⁷³

Les porphyrines possèdent 18 électrons participant à l'aromaticité du macrocycle, ce qui leur confère des propriétés optiques typiques. Une première bande d'absorbance fine et instance appelée bande B ou bande de Soret, se situe entre 400 et 500 nm et a un coefficient d'extinction molaire avoisinant les $2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. S'agissant des porphyrines base libre, quatre bandes moins intenses ($\epsilon = 2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), appelées bandes Q, sont localisées à des longueurs d'onde légèrement plus grandes que la bande de Soret (entre 500 et 700 nm). Du fait d'une plus grande symétrie, les métalloporphyrines ne présentent généralement que deux bandes Q.¹⁷⁴

D'un point de vue électrochimique, les porphyrines peuvent être oxydées deux fois et réduites deux fois. Ces réactions redox sont liées au système π -conjugué, et leur réversibilité dépend des conditions d'étude. Les deux potentiels d'oxydation se trouvent autour de 0,8 V et 1,1 V vs ECS, et les

deux potentiels de réduction autour de -1,3 V et -1,7 V vs ECS. Les ions métalliques peuvent ajouter leurs propriétés redox à celles des porphyrines lorsqu'ils sont complexés en leur centre.¹⁷²

Comme énoncé plus haut, les porphyrines forment les centres actifs d'un grand nombre d'enzymes et de protéines. Elles sont notamment capables d'activer des réactions de réduction de l'oxygène (ORR), et peuvent également catalyser la formation du dioxygène et du dihydrogène lors de l'électrolyse de l'eau.¹⁷⁵ De nombreuses équipes de recherche ont travaillé sur l'immobilisation de porphyrines de fer ou de cobalt sur des substrats conducteurs dans le but de réaliser la réduction de l'oxygène en eau.¹⁷⁶⁻¹⁷⁸ Ces réactions catalytiques ont lieu grâce à la chélation des substrats sur les positions axiales des métalloporphyrines. L'une des principales limitations de ces électrodes fonctionnalisées réside dans l'efficacité de la réduction à 4 électrons formant la molécule d'eau. En effet, une fraction de l'oxygène peut subir une réduction partielle à deux électrons, conduisant au peroxyde d'hydrogène, suffisamment réactif pour dégrader les porphyrines.¹⁷⁵ De nombreux travaux ont visé à substituer les porphyrines afin d'optimiser la géométrie du site catalytique et ainsi favoriser la réduction de l'oxygène à 4 électrons.¹⁷⁵ Certaines équipes ont réussi à favoriser cette réduction à 4 électrons en ajoutant des groupements donneurs aux porphyrines, ce qui résulte en l'accélération du transfert de charge entre le fer de la porphyrine et l'oxygène.^{179,180}

L'objectif de cette partie est d'initier l'exploitation des plateformes azoture présentées dans le Chapitre III pour immobiliser des porphyrines de fer à la surface d'électrodes, et ainsi de pouvoir étudier leur réactivité lorsqu'elles sont co-immobilisées avec une espèce chimique donneuse d'électrons telle que le ferrocène. L'étude préliminaire présentée dans cette partie se concentre sur quatre points :

- Sur la synthèse des porphyrines fonctionnalisées avec un groupement éthylnyle
- Sur leur immobilisation et leur co-immobilisation avec l'éthylnylbenzène par une CuAAC sur la plateforme **N₃-Multi**. Deux voies de métallations ont été explorées : une métallation avant le couplage et une après. Cela permet de voir l'impact du cuivre présent dans la solution de post-fonctionnalisation sur le métal présent dans la porphyrine.
- Sur des études spectroélectrochimiques des surfaces modifiées
- Sur des essais préliminaires de réduction électrochimique de l'oxygène catalysée par des porphyrines de fer immobilisées à la surface des électrodes.

B. Synthèse et caractérisation des porphyrines cibles

La porphyrine cible est une tétrahydroporphyrine (TPP), où l'un des groupes phényle est substitué par un groupement éthynyle, nécessaire au couplage chimique de la porphyrine aux plateformes azoture.

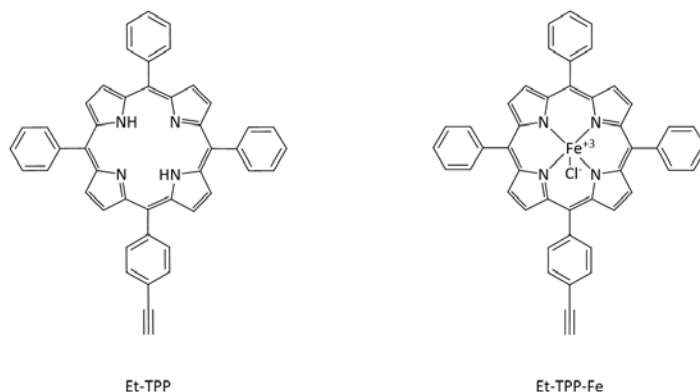


Schéma IV-7 : Porphyrine cibles : *Et-TPP* et *Et-TPP-Fe*.

La stratégie de synthèse adoptée ici se divise en deux étapes, et a été développée par Jonathan S. Lindsey. La première est une condensation entre 4 pyrroles et 4 aldéhydes, en présence d'un catalyseur acide (BF_3EtO_2) permettant de former l'intermédiaire porphyrinogène non aromatique. Cette étape se fait dans le dichlorométhane à température ambiante en absence de lumière et sous atmosphère inerte. La seconde étape consiste en une oxydation de l'intermédiaire pour rendre le cycle aromatique. Pour ceci, la chloranile est ajoutée au mélange réactionnel qui est chauffé à reflux durant 2h30. Cette stratégie de synthèse permet d'atteindre des rendements de 40 % lorsque qu'un seul dérivé aldéhyde est utilisé. L'utilisation de deux aldéhydes différents lors de la synthèse permet de substituer différemment les positions meso d'une même porphyrine. Du fait des différentes combinaisons possibles entre les deux aldéhydes, ces mélanges forment cinq molécules différentes substituées entre 0 et 4 fois. Pour obtenir majoritairement le dérivé substitué une seule fois (42,2 % des porphyrines), il faut introduire les différents aldéhydes dans des quantités stœchiométriques. Le rendement total peut alors atteindre 16 %.

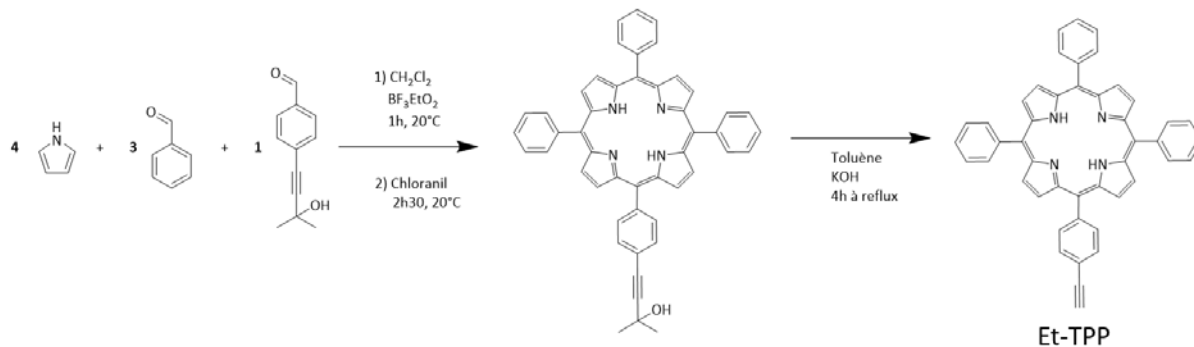


Schéma IV-8 : Synthèse de la porphyrine monosubstituée.

L'aldéhyde utilisé pour introduire le groupement éthyne dans la porphyrine a été choisi pour son groupement protecteur polaire permettant une séparation par colonne chromatographique simple des porphyrines substituées différemment. Il a ainsi été possible d'isoler les porphyrines non substituées ($r = 12\%$) et monosubstituées ($r = 9\%$). La déprotection du groupement éthyne se fait dans le toluène à reflux en milieu basique, et est quasi-quantitative ($r = 93\%$). La métallation des porphyrines a été réalisée dans le N, N-diméthylformamide à reflux sous atmosphère ambiante et en présence de trois équivalents de chlorure de fer(III) ($r = 82\%$).

Toutes les études réalisées sur les porphyrines **Et-TPP** et **Et-TPP-Fe** ont préalablement été réalisées sur des porphyrines non fonctionnalisées équivalentes, qui ont fourni des résultats identiques.

La Figure IV-14 présente les spectres d'absorption UV-visible des porphyrines **Et-TPP** et **Et-TPP-Fe** mesurés dans le dichlorométhane.

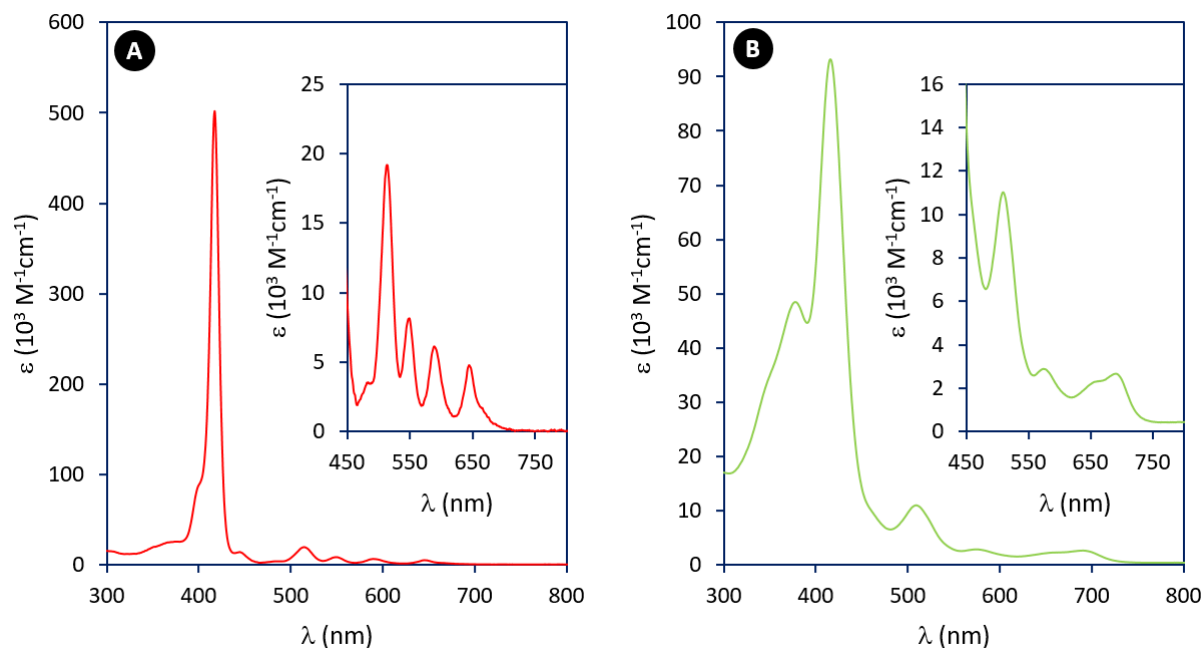


Figure IV-14 : Spectres UV-visible réalisés dans le dichlorométhane de **Et-TPP** (A) et de **Et-TPP-Fe** (B) à une concentration de 10^{-6} M (l'encart correspond à un zoom du spectre).

Les deux porphyrines présentent une bande de Soret intense, respectivement à 417 nm pour **Et-TPP** ($\epsilon = 50,2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) et à 416 nm pour **Et-TPP-Fe** ($\epsilon = 9,32 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). La porphyrine base libre présente 4 autres bandes Q fines (à 514 nm $\epsilon = 19,1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, à 548 nm $\epsilon = 8,09 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, à 589 nm $\epsilon = 6,12 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ et à 645 nm $\epsilon = 4,77 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). La porphyrine de fer présente 4 bandes moins bien définies (à 509 nm $\epsilon = 11,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, à 574 nm $\epsilon = 2,89 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, à 656 nm $\epsilon = 2,29 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ et à 691 nm $\epsilon = 2,67 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Ces spectres UV-visibles correspondent bien à ce qui est rapporté dans la littérature.¹⁸¹

Chacune des deux porphyrines a été étudiée par voltampérométrie cyclique en solution à une concentration de 1 mM dans le dichlorométhane / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M sous atmosphère inerte pour exclure la présence d'eau et d'oxygène. La Figure IV-15 présente le voltampérogramme cyclique enregistré dans une solution contenant la porphyrine non métallée **Et-TPP**.

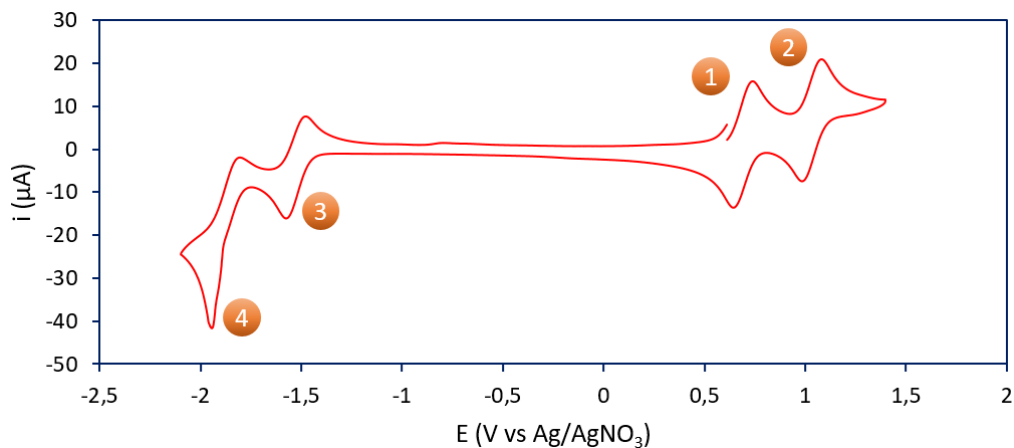


Figure IV-15: Voltampérogramme cyclique enregistré à 100 mV/s dans le dichlorométhane / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M sous atmosphère inerte en présence de la porphyrine **Et-TPP** à 1 mM (—).

Les deux vagues d'oxydation sont réversibles (0,70 V et 1,02 V vs Ag/AgNO_3), mais seule la première vague de réduction l'est (-1,53 V vs Ag/AgNO_3). La vague correspondant à la seconde réduction est plus intense que la vague d'oxydation retour et que les autres vagues.

La Figure IV-16 présente le voltampérogramme cyclique enregistré dans une solution contenant la porphyrine **Et-TPP-Fe**.

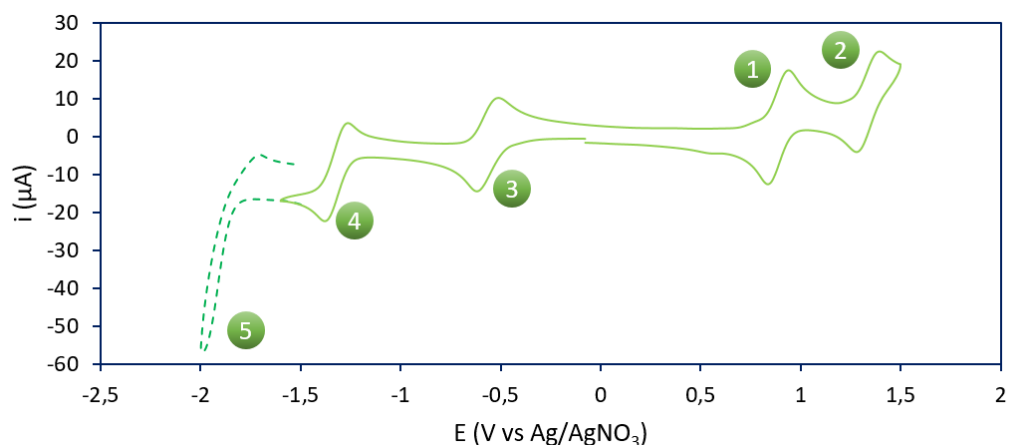


Figure IV-16: Voltampérogramme cyclique enregistré à 100 mV/s dans le dichlorométhane / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M sous atmosphère inerte en présence de la porphyrine **Et-TPP-Fe** à 1 mM, (—) balayage de 1,5 V à -1,6 V vs Ag/AgNO_3 , (- -) balayage jusqu'à -2 V vs Ag/AgNO_3 .

Ce voltampérogramme montre deux vagues d'oxydation réversibles (0,89 V et 1,34 V vs Ag/AgNO_3), deux réductions réversibles (-0,56 V et -1,32 V vs Ag/AgNO_3), et une réduction irréversible (-2 V vs Ag/AgNO_3). Les deux oxydations (1 et 2), et les deux dernières réductions (4 et 5)

correspondent aux réactions redox du macrocycle. Comparativement aux potentiels mesurés pour la porphyrine base libre, les oxydations sont décalées anodiquement. La présence du fer III dans la porphyrine ajoute également un système redox réversible (3) correspondant à la réduction du fer III en fer II.

Cette porphyrine de fer a pu être analysée par spectroélectrochimie pour mesurer les variations de son spectre d'absorption UV-visible au cours d'une voltampérométrie cyclique (Chapitre V.H, page 151). Pour cela, du dichlorométhane contenant 0,1 M de $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ et 1 mM de **Et-TPP-Fe** a été placé dans la cellule de spectroélectrochimie sous atmosphère inerte (Figure V-8, page 152), et deux mesures ont été réalisées. La première, centrée sur la première réduction, correspond à l'étude du centre métallique, et la seconde, centrée sur la première oxydation, correspond à l'oxydation du macrocycle.

La Figure IV-17 représente la mesure de spectroélectrochimie réalisée en condition de couche mince. A gauche est représentée la variation d'absorption obtenue lors de l'enregistrement des 2 cycles du voltampérogramme représenté à droite. Les bandes d'absorption rouges correspondent à une augmentation d'absorbance alors que les bandes d'absorption bleues correspondent à une diminution d'absorbance par rapport à l'état initial (où le système est à l'équilibre).

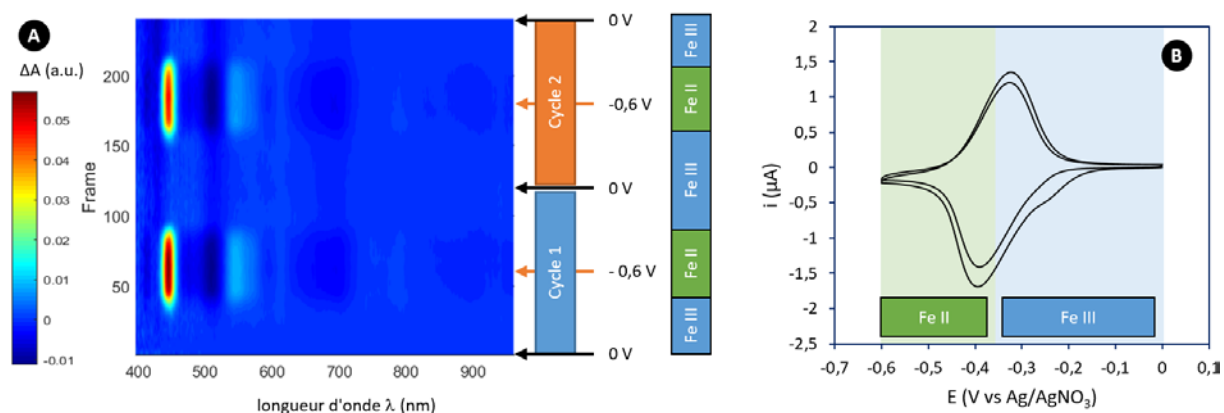


Figure IV-17 : Mesure de spectroélectrochimie réalisée en couche mince à 10 mV/s dans du dichlorométhane contenant 0,1 M de $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ et 1 mM de **Et-TPP-Fe**, sous atmosphère inerte. (A) Projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés à une fréquence de 1 Hz au cours de la voltampérométrie cyclique (B) voltampérométrie cyclique.

Le voltampérogramme cyclique montre une réduction réversible du fer III en fer II. Pour chacun des deux cycles enregistrés, ce phénomène est associé à l'apparition d'une bande vers 450 nm et 550 nm et à la disparition d'une bande vers 510 nm. Afin de mieux visualiser cette variation, le spectre obtenu à -0,6 V a été représenté à la Figure IV-18-A et comparé au spectre d'absorption UV-visible de la forme neutre (Figure IV-18-B).

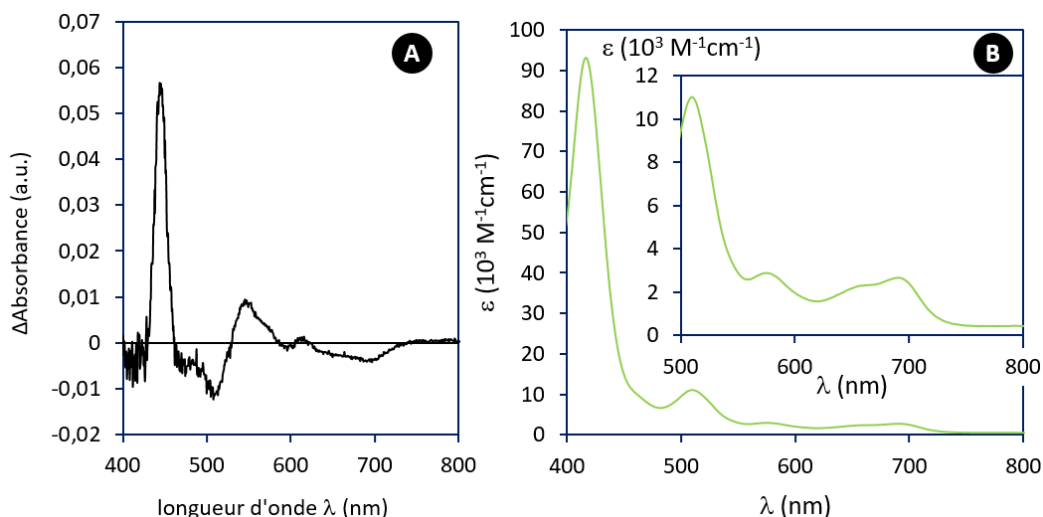


Figure IV-18 : (A) Spectre correspondant à la variation d'absorption UV-visible d'une solution contenant 0,1 M de nBu_4NPF_6 et 1 mM de **Et-TPP-Fe** dans du dichlorométhane sous atmosphère inerte à un potentiel de -0,6 V (B) Spectre UV-visible réalisé dans le dichlorométhane de **Et-TPP-Fe** (10^{-6} M).

En comparant la bande d'absorption positive liée à la réduction du Fer III (à 443 nm, Figure IV-18-A), avec la bande de Soret enregistrée à 416 nm sur le spectre de la porphyrine neutre, il est possible de constater un décalage de cette bande vers le rouge. La réduction du Fer III provoque également un décalage vers le rouge des bandes Q (50 nm).

Une seconde mesure de spectroélectrochimie, centrée sur la première oxydation de la porphyrine de fer, est présentée à la Figure IV-19

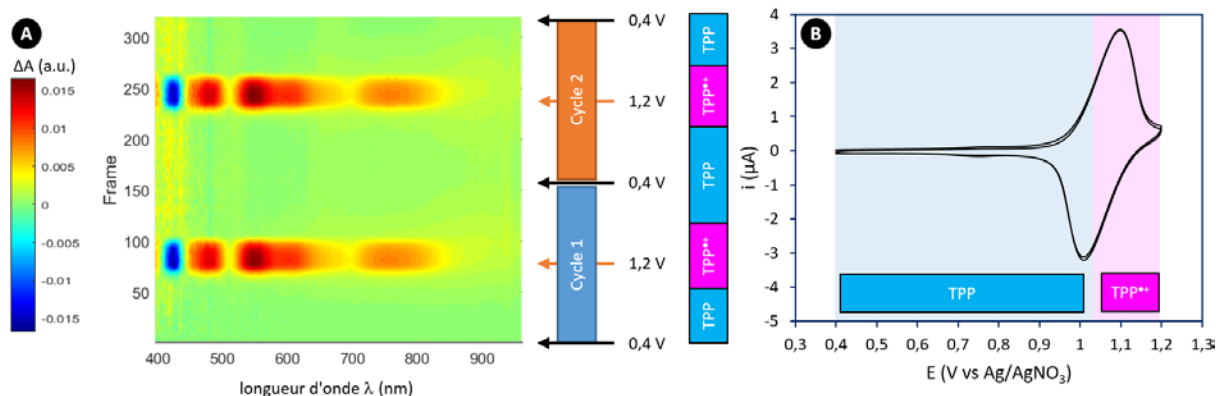


Figure IV-19 : : Mesure de spectroélectrochimie réalisée en couche mine à 10 mV/s dans du dichlorométhane contenant 0,1 M de nBu_4NPF_6 et 1 mM de **Et-TPP-Fe**, sous atmosphère inerte. (A) Projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés à une fréquence de 1 Hz au cours de la voltampérométrie cyclique (B) voltampérométrie cyclique.

Le voltampérogramme cyclique montre une oxydation réversible de TPP-Fe en TPP⁺-Fe. La projection selon l'axe Z (absorbance) des spectres d'absorption UV-visible met en évidence la disparition d'une bande à 423 nm et l'apparition de bandes localisées à 480, 548, 608 et 758 nm. La Figure IV-20 présente le spectre UV-visible enregistrés concomitamment aux voltampérogrammes cycliques.

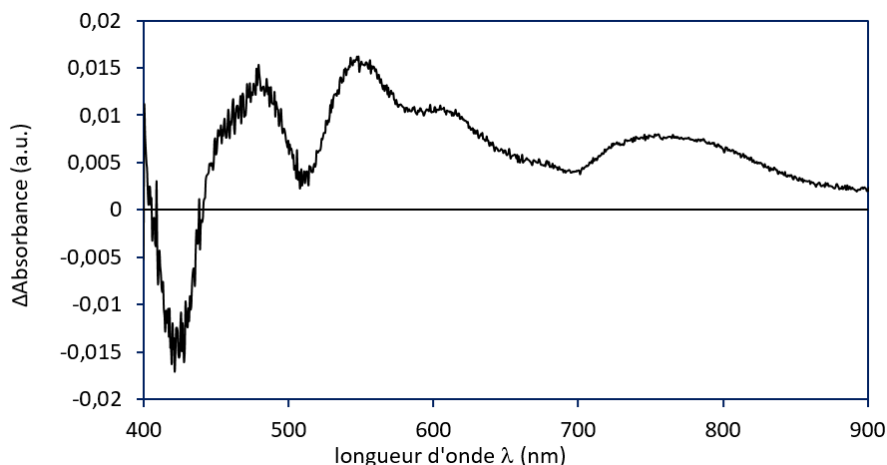


Figure IV-20 : Spectre correspondant à la variation d'absorption UV-visible d'une solution contenant 0,1 M de $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ et 1 mM de **Et-TPP-Fe** dans du dichlorométhane sous atmosphère inerte à un potentiel de 1,2 V.

La bande négative à 423 nm correspond à la disparition de la forme neutre **Et-TPP-Fe** (bande de Soret). Les bandes positives correspondent quant à elles à la formation de l'espèce oxydée.

Les autres degrés d'oxydation de la porphyrine n'ont pas pu être analysés par spectroélectrochimie du fait du montage qui n'est pas totalement étanche à l'air, ce qui rend les processus redox irréversibles.

C. Immobilisation des porphyrines sur la plateforme **N₃-Multi**

Dans cette partie, seules les plateformes **N₃-Multi** ont été utilisées pour immobiliser les porphyrines par post-fonctionnalisation. Dans un premier temps, des couches mixtes ont été obtenues en post-fonctionnalisant ces plateformes à l'aide de mélanges contenant **Et-TPP** et l'éthynylbenzène (ϕ). Les conditions de post-fonctionnalisation ont été adaptées aux porphyrines qui ne sont pas solubles dans l'acétonitrile. Le couplage chimique a donc été réalisé dans le N,N-diméthylformamide sous atmosphère inerte durant 15 heures en présence de 10 mM de dérivés éthyne, et de 100 mM de $[\text{Cu}(\text{PMDETA})]\text{I}$.

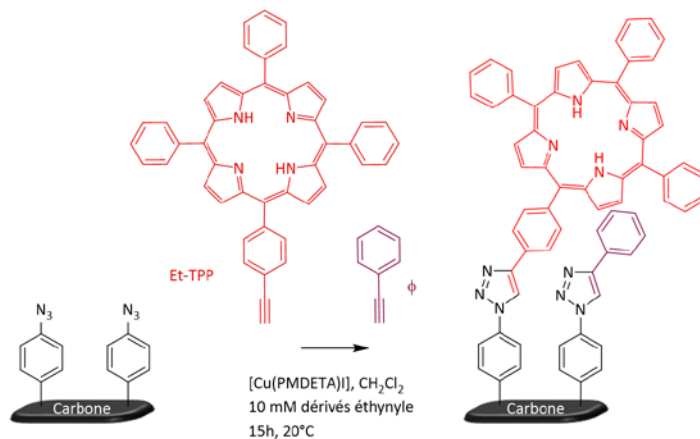


Schéma IV-9 : Synthèse d'une couche mixte porphyrine/phényl.

Après post-fonctionnalisation, les électrodes ont été rincées et passées aux ultrasons dans du N,N-diméthylformamide en présence d'EDTA pour éliminer le cuivre et les espèces physisorbées. Par la suite, une voltampérométrie cyclique des électrodes dans le dichlorométhane sous atmosphère inerte a permis de mesurer le signal électrochimique des porphyrines immobilisées.

La Figure IV-21 présente la réponse voltampérométrique d'une électrode post-fonctionnalisée uniquement avec la porphyrine **Et-TPP**.

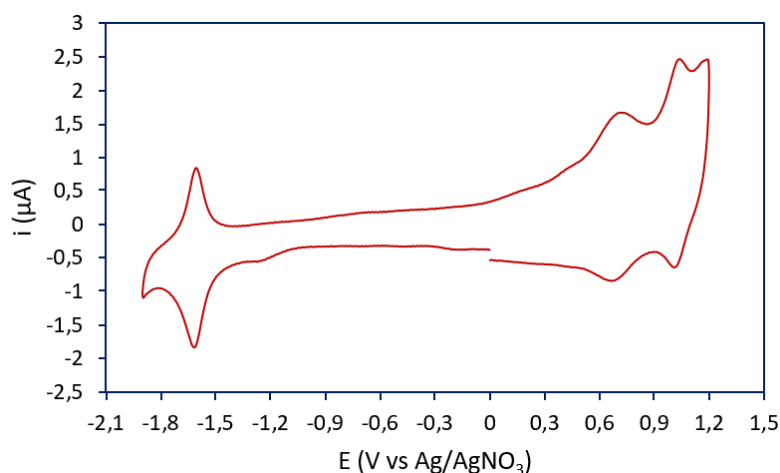


Figure IV-21: Voltampérogramme cyclique enregistré à 100 mV/s dans le dichlorométhane / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M sous atmosphère inerte sur une électrode modifiée par une plateforme réactive **N₃-Multi** et post-fonctionnalisée avec 10 mM de **Et-TPP** durant 15 h dans le N,N-diméthylformamide en présence de 100 mM de $[\text{Cu}(\text{PMDETA})]\text{I}$.

Cet enregistrement montre une vague de réduction réversible centrée à -1,62 V vs Ag/AgNO₃, et deux vagues d'oxydation centrées à 0,69 V et 1,1 V vs Ag/AgNO₃. Les écarts de potentiels pic à pic de ces trois systèmes sont compris entre 13 et 15 mV. Ces vagues correspondent bien aux systèmes redox des porphyrines **Et-TPP** mesurées en solution. La seconde réduction n'est pas réversible et provoque la disparition des signaux redox, ce qui est le signe de la détérioration de la couche organique.

La Figure IV-22 présente la variation du signal électrochimique de la première réduction des porphyrines, enregistrée sur des électrodes post-fonctionnalisées par une proportion variable de **Et-TPP** diluée par l'éthylnylbenzène (ϕ). Cette réduction est ciblée pour évaluer le taux de recouvrement en porphyrine car elle correspond au système redox le plus stable du matériau électroactif.

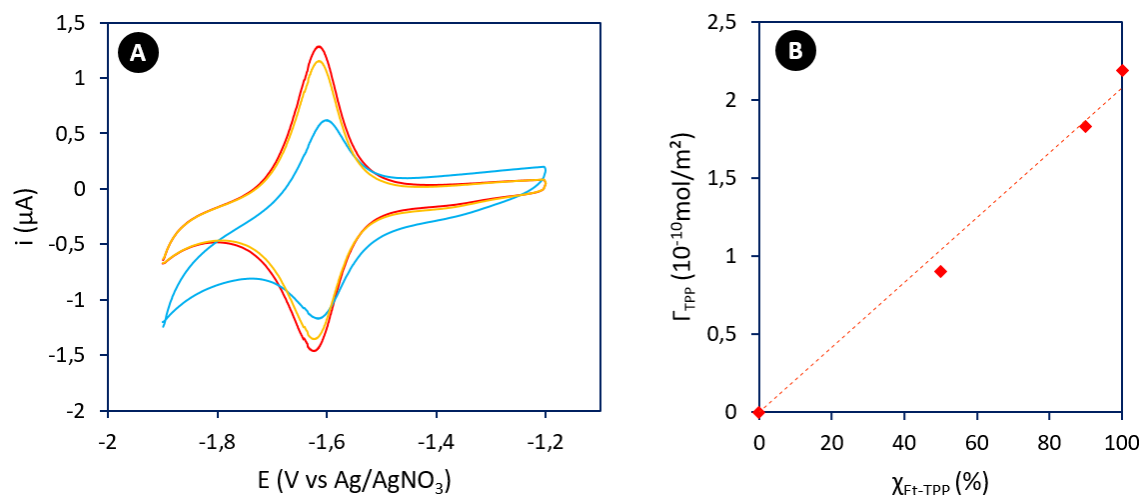


Figure IV-22 : (A) Voltampérométries cycliques enregistrées à 100 mV/s dans le dichlorométhane / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M sous atmosphère inerte sur une électrode modifiée par une plateforme réactive **N₃-Multi** et post-fonctionnalisée avec : (red) 10 mM de **Et-TPP**, (blue) 9 mM de **Et-TPP** et 1 mM de ϕ , (green) 5 mM de **Et-TPP** et 5 mM de ϕ , durant 15 h dans le *N,N*-diméthylformamide en présence de 100 mM de $[\text{Cu}(\text{PMDETA})]\text{I}$. (B) Evolution du taux de recouvrement en porphyrine calculé par intégration du signal redox présenté sur la Figure IV-22 A en fonction de la proportion de porphyrine présente dans la solution de couplage.

Les voltampérométries montrent tous un signal de réduction typique des porphyrines immobilisées. Malgré un nombre d'expériences restreint, on observe que la variation du taux de recouvrement en porphyrine suit les proportions de précurseurs éthyne utilisées, ce qui tend à montrer que les deux réactifs ont une aptitude similaire à se coupler avec la plateforme azoture.

La porphyrine utilisée ici n'étant pas métallée, il est possible que les ions cuivre utilisés lors de la post-fonctionnalisation soit complexés durant la réaction de couplage. Pour vérifier ceci, les porphyrines contenues dans la solution de post-fonctionnalisation ont été séparées et analysées par spectrométrie de masse, et par spectroscopie UV-Visible. Ces mesures ont montré la disparition totale de la porphyrine base libre au profit d'une porphyrine cuivrée. Des mesures XPS réalisées sur des surfaces modifiées ont révélé la présence du cuivre sur ces surfaces, ce qui confirme que la post-fonctionnalisation provoque la métallation des porphyrines. Plusieurs tentatives de démétallation, comme par exemple l'immersion des électrodes dans une solution d'acide trifluoroacétique¹⁸² ont été mises en œuvre pour extraire le cuivre, sans y parvenir. La métallation de ces porphyrines immobilisées avec des ions Fe^{3+} semble donc compromise.

En parallèle de l'étude réalisée sur l'immobilisation des porphyrines **Et-TPP**, une étude équivalente a été réalisée sur la co-immobilisation des porphyrines de fer **Et-TPP-Fe** et de l'éthylnylbenzène sur les plateformes **N₃-Multi**. Les post-fonctionnalisations ont été réalisées dans le *N,N*-diméthylformamide sous atmosphère inerte durant 15 heures en présence de 10 mM de dérivés éthyne, et de 100 mM de $[\text{Cu}(\text{PMDETA})]\text{I}$. Les électrodes fonctionnalisées ont été étudiées par voltampérométrie cyclique dans le dichlorométhane sous atmosphère inerte (Figure IV-23).

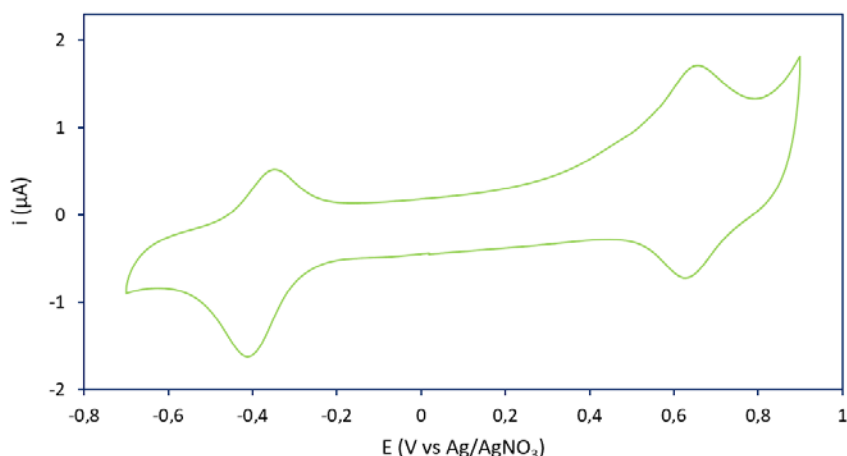


Figure IV-23 : Voltampérométrie cyclique enregistrée à 100 mV/s dans le dichlorométhane / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M sous atmosphère inerte sur une électrode modifiée par une plateforme réactive **N₃-Multi** et post-fonctionnalisée avec 10 mM de **Et-TPP-Fe** durant 15 h dans le *N,N*-diméthylformamide en présence de 100 mM de $[\text{Cu}(\text{PMDTA})]\text{I}$.

Cet enregistrement montre une vague de réduction réversible centrée à -0,39 V vs Ag/AgNO₃ (écart pic à pic = 64 mV), et une vague d'oxydation réversible centrée à 0,64 V vs Ag/AgNO₃ (écart pic à pic = 25 mV). Une seconde oxydation à 1,14 V et une seconde réduction à -1,3 V vs Ag/AgNO₃ peuvent être observées, mais une fois ces systèmes redox sollicités, la couche résultante ne présente plus aucun signal redox, signe d'une dégradation totale des porphyrines. L'enchaînement de ces différentes vagues correspond aux systèmes redox des porphyrines de fer mesurés en solution, avec un décalage de +170 mV pour la réduction du fer III et de -260 mV pour la première oxydation du macrocycle. Pour vérifier que le cuivre ne se substitue pas au fer présent dans les porphyrines, les porphyrines présentes dans la solution de couplage ont été extraites et analysées par spectrométrie de masse, et par spectroscopie UV-Visible. Les résultats montrent la présence exclusive de la porphyrine de fer. Les mesures XPS réalisées sur ces surfaces modifiées confirment ce résultat et démontrent donc que le fer présent dans les porphyrines ne subit pas de substitution lors du couplage par une CuAAC.

La modulation du taux de recouvrement en porphyrine de fer a également été étudiée en diluant le dérivé **Et-TPP-Fe** avec l'éthynylbenzène (tout en maintenant la concentration totale en éthynyle à 10 mM). La première réduction réversible des porphyrines de fer a été étudiée par voltampérométrie cyclique pour quantifier le taux de recouvrement en fonction de la proportion de porphyrine présente dans la solution de couplage (Figure IV-24).

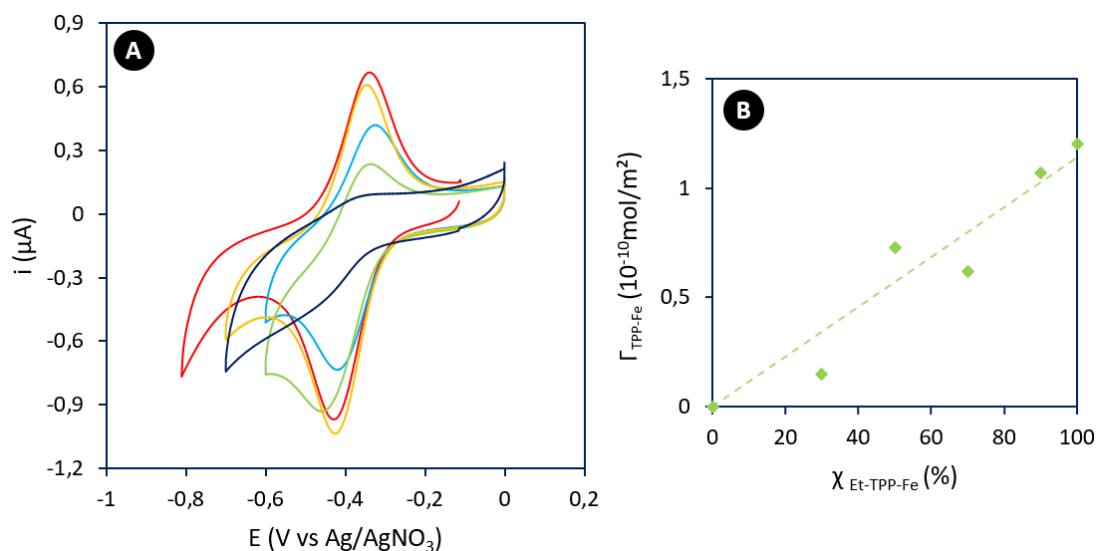


Figure IV-24 : (A) Voltampérommes cycliques enregistrés à 100 mV/s dans le dichlorométhane / $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M sous atmosphère inerte sur une électrode modifiée par une plateforme réactive $\text{N}_3\text{-Multi}$ et post-fonctionnalisée avec : (■) 10 mM de **Et-TPP-Fe**, (■) 9 mM de **Et-TPP-Fe** et 1 mM de Φ , (■) 7 mM de **Et-TPP-Fe** et 3 mM de Φ , (■) 5 mM de **Et-TPP-Fe** et 5 mM de Φ , (■) 3 mM de **Et-TPP-Fe** et 7 mM de Φ , durant 15 h dans le N,N -diméthylformamide en présence de 100 mM de $[\text{Cu}(\text{PMDETA})]\text{I}$. (B) Evolution du taux de recouvrement en porphyrine estimé par intégration du signal redox présenté sur la Figure IV-24-A en fonction de la proportion de porphyrine présente dans la solution de couplage.

Ces mesures montrent un signal redox correspondant aux porphyrines de fer, quelle que soit la proportion de **Et-TPP-Fe** utilisée lors de la post-fonctionnalisation. La dilution de ce dérivé entraîne une diminution du taux de recouvrement en porphyrine qui semble être linéaire, en accord avec une réactivité similaire des deux entités du binaire. Après réaction, l'analyse de la solution de couplage par spectrométrie de masse a montré que seule la porphyrine de fer était présente en solution et qu'aucune transmétallation avec le cuivre n'avait lieu en solution. Des mesures XPS des surfaces post-fonctionnalisées ont ensuite permis de confirmer l'absence de transmétallation sur les motifs immobilisés.

La réaction de couplage par une CuAAC d'un mélange entre la porphyrine de fer et l'éthylinylbenzène semble être efficace pour immobiliser une quantité plus ou moins importante de porphyrine à la surface des électrodes. En revanche, la présence de cuivre dans la solution de couplage oblige à réaliser la post-fonctionnalisation avec une porphyrine métallée du fait de la chélation du cuivre par les porphyrines base libre.

D. Réduction électrochimique de l'oxygène catalysée par des porphyrines de fer

Une fois la porphyrine de fer immobilisée à la surface des électrodes de carbone, des études de réduction de l'oxygène ont été menées en milieu aqueux acide (HClO_4 0,1 M). La Figure IV-25 présente les voltampérommes cycliques enregistrés sur des électrodes natives ou fonctionnalisées avec les porphyrines de fer en présence ou en absence d'oxygène.

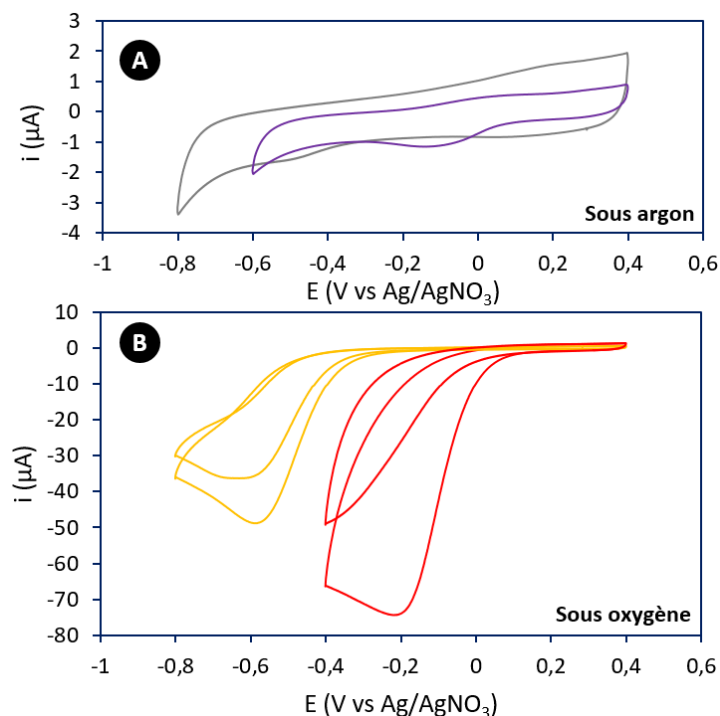


Figure IV-25 : Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s dans de l'eau désoxygénée (A) ou saturée en oxygène (B) contenant 0,1 M de HClO_4 : en utilisant une électrode de carbone vitreux non modifiée (■ et □), ou une électrode fonctionnalisée avec une plateforme **N₃-Multi** et post-fonctionnalisée en utilisant 10 mM de **Et-TPP-Fe** durant 15 h dans le *N,N*-diméthylformamide en présence de 100 mM de $[\text{Cu}(\text{PMDETA})]^{+1}$ (■ et □).

La mesure réalisée en milieu désoxygéné, en utilisant l'électrode fonctionnalisée avec les porphyrines de fer, montre un signe redox réversible très faible, centré à un potentiel de -0,06 V vs ECS. Après avoir fait buller de l'oxygène durant 10 min dans la solution électrolytique afin de la saturer, une vague irréversible 75 fois plus intense apparaît à un potentiel de -0,2 V vs ECS. Selon la littérature, cette vague correspond à la réduction de l'oxygène catalysée par les porphyrines.¹⁷⁸ L'intensité de cette vague est 1,5 fois plus intense que celle mesurée en utilisant des électrodes de carbone vitreux, et est décalée anodiquement de 400 mV. Les porphyrines de fer immobilisées sur les électrodes catalysent donc bien la réduction de l'oxygène. On note qu'une fois le premier cycle effectué, l'intensité de la vague de réduction chute, et que, par ailleurs, le signal redox des porphyrines immobilisées n'est plus visible, que ce soit en milieu aqueux ou en milieu organique. Les couches sont donc très instables en régime de catalyse réductrice et se dégradent très rapidement. Cette instabilité est probablement due à la formation de composés très réactifs, comme les radicaux hydroxyles ou le peroxyde d'hydrogène, issus de la réduction incomplète de l'oxygène. Pour confirmer cette hypothèse, des études supplémentaires utilisant des électrodes disques anneaux seront réalisées et devraient permettre de mesurer la proportion d'oxygène partiellement réduit (mécanisme à moins de 4 électrons).¹⁸³

En conclusion, ces études préliminaires ont permis d'immobiliser des porphyrines de fer sur une plateforme azoture, ce qui ouvre la perspective de former des couches mixtes composées de

porphyrine et d'un centre actif supplémentaire pouvant favoriser la réduction à 4 électrons de l'oxygène. Du fait des propriétés optiques de ces entités chimiques, il est également possible d'envisager d'utiliser les porphyrines comme photosensibilisateur pour activer des réactions redox.^{104,184}

Conclusion générale

L'objectif général de ce travail de thèse était la formation de couches organiques mixtes structurellement contrôlées, à la fois en épaisseur et en composition, à partir de la réduction électrochimique de précurseurs diazonium. Le contrôle de l'épaisseur des couches a été initié par l'utilisation de l'inhibiteur redox DPPH qui a prouvé son efficacité au cours d'études précédentes. Concernant le contrôle de la composition, deux stratégies ont été développées. La première, la plus couramment utilisée dans la littérature, consiste à co-réduire simultanément deux précurseurs diazonium par voie électrochimique. Bien qu'expérimentalement pratique, cette stratégie présente de lourdes limitations liées au contrôle structural des couches. En effet, la réactivité des différents précurseurs favorise généralement l'immobilisation de celui qui se réduit aux potentiels les plus hauts. Pour limiter cet effet, l'étude de la co-réduction de deux diazoniums en fonction de différentes procédures de réduction électrochimique a été réalisée. L'analyse des couches obtenues a montré pour la première fois que des greffages par chronoampérométrie permettent de limiter l'effet lié à la différence de réactivité des précurseurs. Cependant, la réactivité des diazoniums génère une variabilité très importante dans la composition de ces couches fines. Une seconde stratégie se divisant en deux étapes a donc été étudiée pour permettre un contrôle plus fin de la structure des couches mixtes. La première étape consiste à réaliser une plateforme fonctionnalisée avec des motifs azotures, dont l'épaisseur est contrôlée, en utilisant ou non un inhibiteur redox. La seconde étape consiste à post-fonctionnaliser cette plateforme avec des mélanges de dérivés éthylnyles cibles. Cette étude a montré que les proportions de molécules immobilisées lors de la post-fonctionnalisation étaient liées à la proportion de dérivés éthylnyle contenue dans la solution de couplage. Ce lien entre proportion en solution et sur surface permet de contrôler aisément la proportion de molécules immobilisées. En contrôlant initialement l'épaisseur des plateformes réactives, cette seconde stratégie permet de contrôler à la fois l'épaisseur et la composition des couches mixtes. Grâce à la mise en compétition des précurseurs éthylnyles, nous avons pu démontrer que la cinétique de couplage par une CuAAC était dépendante des effets électroniques portés sur l'éthylnyle. Ainsi, des substituants induisant un effet électronique attracteur accélèrent la cinétique alors qu'un effet électronique donneur la ralentit. À l'aide des constantes de Hammett, qui caractérisent les effets électroniques de différents groupements, cette règle permet de prédire assez précisément la réactivité des différents dérivés éthylnyle avec la surface. Finalement, la stratégie de contrôle des couches mixtes en deux étapes a été mise en application pour contrôler la structure de couches mixtes fonctionnelles possédant un motif actif et un motifs neutre. Deux motifs cibles ont alors pu être immobilisés (TEMPO et porphyrine de fer) sur des couches organiques structurellement contrôlées. En faisant varier les structures des couches mixtes (épaisseur et composition), nous avons pu mettre, pour la première fois, en évidence l'impact de la structure sur les propriétés des couches réalisées à partir de précurseurs diazonium. Ces études ouvrent la voie à

des fonctionnalisations d'électrodes contrôlées constituées de plusieurs centres actifs immobilisés à la surface d'une même électrode et pouvant interagir ensemble, ou encore pouvant conférer des propriétés complémentaires aux électrodes. Ce contrôle devrait permettre des avancées notables dans la compréhension des interactions entre les différents sites actifs immobilisés à la surface des électrodes.

Chapitre V. Partie expérimentale

A. Electrochimie

Les études électrochimiques ont été réalisées à l'aide de potentiostats Bio-logic® : un SP-150 et un SP-300 ayant chacun un module bas courant et un VSP. Les potentiostats sont contrôlés par ordinateur *via* le logiciel EC-Lab®. Les expériences ont été réalisées dans une cellule électrochimique cylindrique avec trois électrodes (Figure V-1) :

- Une électrode de référence : une électrode au calomel saturé pour les milieux aqueux, ou une électrode d'argent, Ag/AgNO₃ (0,01 M AgNO₃ dans l'acétonitrile) pour les milieux organiques (les potentiels mesurés avec l'électrode de référence Ag/AgNO₃ ont été recalés en mesurant le signal redox du ferrocène en fin d'expériences (Fc⁺/Fc)).
- Une contre électrode en platine.
- Une électrode de travail en carbone vitreux (Bioanalytical Systems Inc. Model MF-2012; diamètre 3 mm).

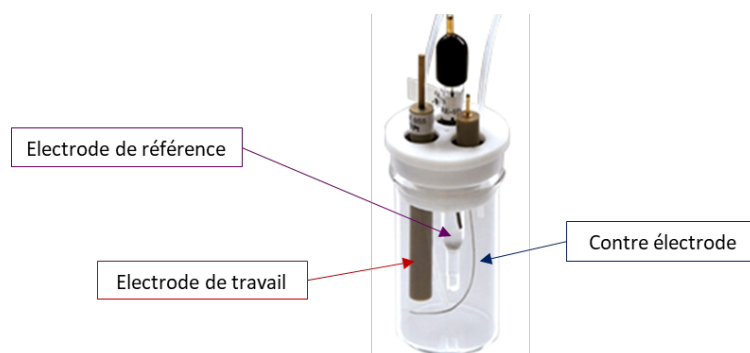


Figure V-1 : Photographie du montage de cellule électrochimique à trois électrodes.

Avant chaque expérience, les électrodes de travail ont été polies sur un feutre à l'aide d'une suspension abrasive d'alumine de 0,04 µm (de type gamma de chez presi) puis rincées et mises dans un bain d'eau ultra pure (18,2 MΩ·cm) aux ultrasons durant 1 min. Les solvants d'électrolytes (acétonitrile, dichlorométhane, N, N-diméthylformamide) sont de grade HPLC (Carlo Erba®). Les sels de fond utilisés (hexafluorophosphate de tétrabutylammonium, chlorure de potassium) ont un grade d'électrochimie (Sigma-Aldrich®).

Les taux de recouvrement (Γ en mol/cm²) ont été calculés à partir de l'estimation de la charge (Q en coulombs) obtenue lors de l'enregistrement des voltampérogrammes cycliques réalisés sur les électrodes modifiées (1).

$$\Gamma = \frac{Q}{nFS} \quad (1)$$

(F : constante de Faraday 96 485,3329 C/mol, S : surface de l'électrode en cm²)

B. Elaboration d'électrodes de carbone PPF (Pyrolysed Photoresist Film)

Les électrodes qui ont été utilisées lors des études électrochimiques et XPS présentées dans ce manuscrit sont en carbone vitreux. Pour caractériser la structure des couches formées sur ces électrodes, il est intéressant d'imager leurs surfaces à l'échelle du sub-nanométrique. Pour cela, le groupe de McCreery a développé une technique permettant d'obtenir un film de carbone possédant des propriétés électrochimiques similaires à celle du carbone vitreux et ayant une rugosité inférieure à 0,5 nm.¹⁸⁵ Une fois modifiées, ces électrodes planes peuvent être étudiées par microscopie à champ proche.²⁶

Les films de PPF sont obtenus par pyrolyse d'une résine photosensible déposée sur un wafer de silicium (toutes les étapes sont réalisées en salle noire pour éviter la réticulation de la résine non pyrolysée) selon le mode opératoire suivant :

- Sur un wafer de silicium (Si (100)), trois couches de résine photosensible négative (Clariant© AZ-4620) sont successivement déposées à l'aide d'une tournette (60 s – 4000 tr/min) (POLOS© Spin150i) puis recuites 20 min à 90 °C dans une l'étuve.
- Le wafer est ensuite découpé en plaquettes de 1,5 cm x 1,5 cm à l'aide d'une pointe diamant.
- Enfin ces plaquettes sont pyrolysées dans un four tubulaire (Nabertherm© R80/750/12-C40) en présence d'un flux d'argon/hydrogène (95/5) de 2500 cm³/min selon la rampe décrite Figure V-2.
- Les échantillons sont finalement stockés dans le noir et sous argon jusqu'à leur utilisation.

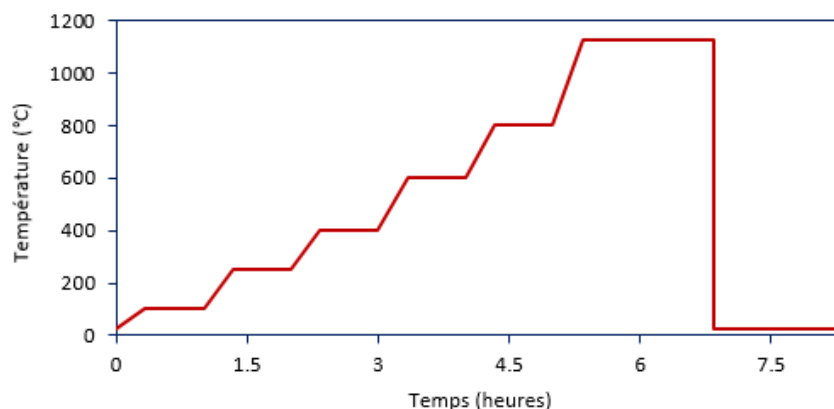


Figure V-2 : Rampe de température appliquée lors de la pyrolyse de la résine.

C. Microscopie à force atomique (AFM)

Les mesures de microscopie à force atomique, utilisées pour imager les couches organiques greffées sur électrodes PPF (à rugosité faible) et mesurer leur rugosité et leur épaisseur, ont été réalisées avec un AFM Nano-Observer CSInstruments©.

Cette technique est basée sur la mesure des forces d'interactions (attraction/répulsion) à courte distance (> 100 nm) entre la surface étudiée et une pointe fixée à l'extrémité d'un levier. La variation de ces forces, lors d'un balayage de la surface, est mesurée grâce à la déformation du levier.

Deux modes sont utilisés ici :

- Le mode contact : la pointe est au contact de l'échantillon ($d = 0,3 \text{ nm}$). Les forces en jeu sont répulsives (forces de Born/Pauli).
- Le mode tapping : la pointe oscille au-dessus de l'échantillon en venant l'effleurer à chaque passage bas ($0,3 \text{ nm} < d < 100 \text{ nm}$). Les forces en jeu sont répulsives et attractives (forces de Born/Pauli, Van Der Waals, magnétique et électrostatique).

La rugosité moyenne (Ra) est calculée selon un écart moyen arithmétique :

$$Ra = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j| \quad (2)$$

L'épaisseur de la couche organique est déterminée par « scratching – AFM ». Cette méthode consiste à retirer la couche organique puis à mesurer la marche résultante. Ces deux étapes sont réalisées à l'aide d'un AFM (Figure V-3).

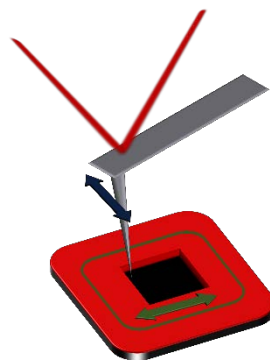


Figure V-3: Schéma d'un scratch-AFM : partie rouge : couche organique, partie noire : zone de scratch (PPF nu), zone verte : zone à imager.

1. « Le scratch » consiste à réaliser trois balayages en mode contact, ce qui permet de retirer la couche organique sur une zone de quelque μm de large sans modifier le substrat.
2. « L'image » de cette zone est réalisée en faisant un balayage perpendiculaire en mode tapping. Ceci permet de mesurer la profondeur du scratch, et donc l'épaisseur de la couche organique.

Les scratches ont été réalisés à l'aide de triples pointes de silicium NSC 12 Ultrasharp® (28-21-41 Hz) en focalisant sur la pointe la plus courte de manière à imposer une force suffisante pour retirer tout le film organique. Les images ont été collectées avec une résolution de 512 lignes et une vitesse de scan de 0,5 ligne par seconde à l'aide de pointes silicium NSC 14 Ultrasharp® (150-200 kHz) et ont été traitées avec le logiciel Gwyddion®. Chaque mesure a été répétée plusieurs fois pour s'assurer de la reproductibilité.

D. Microbalance à cristal de quartz (QCM)

La microbalance utilisée est une QCA 922 (Seiko EG&G, Princeton Applied Research), couplée à un potentiostat SP300, Bio-Logic®. Il s'agit d'une méthode microgravimétrique qui utilise les propriétés piézo-électriques d'un quartz pour déterminer des variations de masse de quelques nanogrammes. Cette technique permet de suivre in situ la formation de dépôts minces sur la surface du quartz.

La variation de masse d'un quartz (Δm) se traduit par la variation de sa fréquence de résonance (Δf_m). Sauerbrey a établi la relation (3) reliant ces deux paramètres en admettant que l'ensemble quartz-dépôt se comporte comme un seul et même matériau (pour des variations inférieures à 2 %) (Figure V-4).^{186,187}

$$\Delta f_m = -N \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{S} \quad (3)$$

S : aire de l'électrode (en cm^2).

N : rang de l'harmonique (avec $N = 1, 3, 5, 7$).

ρ_q : masse volumique du quartz (en g.cm^{-3}).

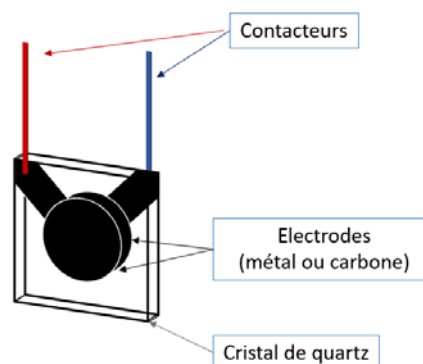


Figure V-4 : Equation reliant la variation de masse avec la variation de fréquence du quartz. Schéma d'une électrode déposée sur un quartz.

Un potentiel alternatif, imposé aux deux électrodes circulaires situées de part et d'autre de la lame de quartz, permet de maintenir le quartz en vibration ($\sim 9\text{MHz}$). Pour mener les mesures électrochimiques couplées à la microbalance, des quartz commerciaux recouverts d'un dépôt de carbone (SE-9C-M, Bio-Logic®) sont utilisés comme électrode de travail. Il a ainsi été possible de suivre les variations de masse concomitamment aux perturbations électrochimiques et d'en déduire la masse des films déposés électrochimiquement.

E. Détermination de la constante de transfert de charge

Le modèle de Laviron permet de déterminer le coefficient de transfert α et la constante de vitesse du transfert électronique k'° associée.¹⁶⁹ Ces valeurs permettent de quantifier la cinétique de transfert de charge entre une monocouche de molécules électroactives et l'électrode sur laquelle elle est déposée. Laviron a démontré les équations (4) et (5) pour des couches possédant un caractère électrochimique quasi réversible et obéissant à une isotherme de Langmuir :

$$E_a = E'^{\circ} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{(1-\alpha)nFv}{RTk_s'^{\circ}} \quad (4)$$

$$E_c = E'^{\circ} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{\alpha nFv}{RTk_s'^{\circ}} \quad (5)$$

T : Température 293,15 K

R : Constante des gaz parfaits 8,31 J·mol⁻¹·K⁻¹

F : Constante de Faraday 96485,33 C/mol

n : Nombre d'électrons échangés

E_a, E_c : Potentiels anodique et cathodique en V

E'° : Potentiel formel = $\frac{E_a + E_c}{2}$ en V (mesuré lorsque la réaction est réversible)

v : Vitesse de balayage en V/s

En traçant l'évolution des potentiels anodique E_a et cathodique E_c (rapportés à E'°) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage $\log(v)$ Figure V-5 il apparaît que :

- Pour une vitesse de balayage lente (ici $\log(v) < 0$), les potentiels des pics anodique et cathodique sont quasi indépendants de v.
- Pour une vitesse de balayage supérieure (ici $\log(v) > 1,5$), les potentiels des pics varient linéairement avec $\ln(v)$.

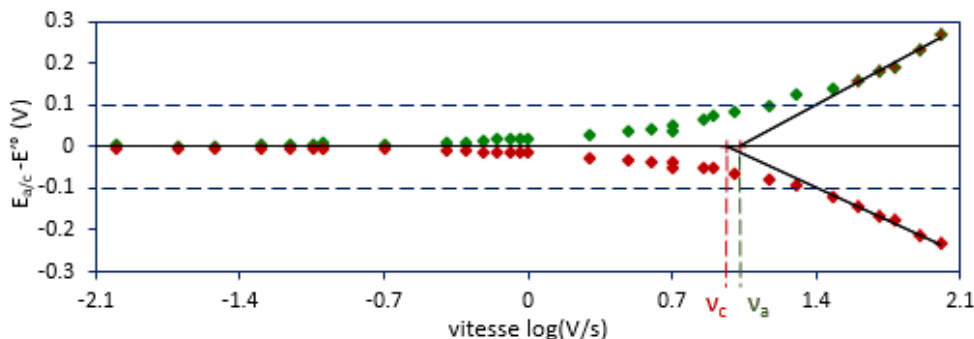


Figure V-5 : Evolution de (♦) $E_a - E'^{\circ}$ et (♦) $E_c - E'^{\circ}$ en fonction de la vitesse d'étude.

Ainsi, lorsque l'écart en potentiel de pic à pic, donné en mV, devient supérieur à $200/n$ (système irréversible), la valeur α peut être déterminée à partir des valeurs de v_a et v_c (6).

$$\frac{v_a}{v_c} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad \text{ou} \quad \alpha = \frac{v_a}{v_a + v_c} \quad (6)$$

v_a et v_c correspondent aux valeurs de vitesses de balayage limites et elles sont déterminées graphiquement par la projection de l'intersection des droites $(E_{a,c} - E^0) = f(\ln v)$ sur l'axe des abscisses.

Finalement, la constante de vitesse apparente de transfert d'électrons de surface ($k_s'^o$) est obtenue à partir des valeurs de v_a , v_c et α selon l'équation 7 :

$$k_s'^o = \frac{\alpha n F v_c}{RT} = \frac{(1 - \alpha) n F v_a}{RT} \quad (7)$$

F. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Dans le cadre de cette thèse, la spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour déterminer la résistance au transfert de charge générée par les couches organiques immobilisées à la surface des électrodes.¹⁴¹ Cette mesure consiste à appliquer un potentiel alternatif $E(\omega)$, et à mesurer l'amplitude et le déphasage du courant réponse $I(\omega)$. A partir de ces données il est possible de déterminer l'impédance complexe Z pour chaque fréquence. Un diagramme de Nyquist est une représentation graphique de l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance ($-\text{Im}(Z)$) en fonction de la partie réelle ($\text{Re}(Z)$). Chaque point du graphique est enregistré à une fréquence donnée (entre 200 kHz et 100 mHz). L'allure de ces spectres peut être modélisée par un circuit électrique équivalent représentant les différents comportements électroniques de la mesure. Le modèle de Randles a été appliqué pour les mesures présentées dans ce manuscrit. Ce modèle prend en compte la résistance de chute ohmique R_Ω , la résistance au transfert de charge R_{tc} , une capacité de double couche C_{dl} et un module d'impédance de Warburg W permettant de modéliser la diffusion (Figure V-6).

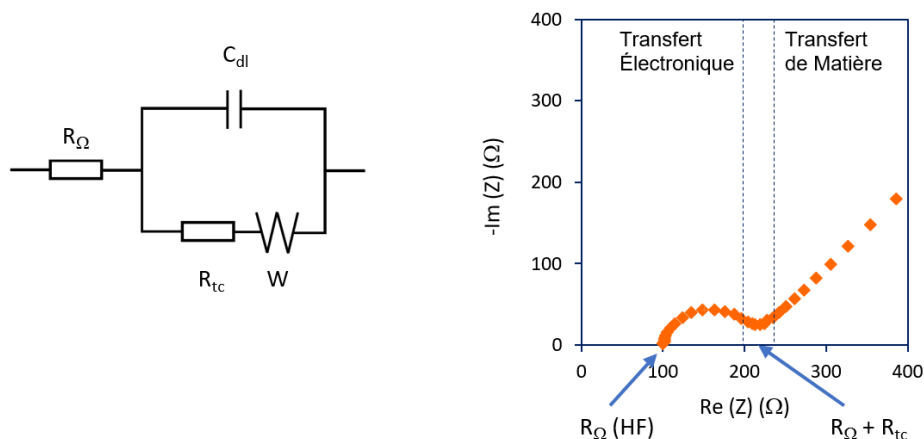


Figure V-6 : (Gauche) Circuit équivalent (modèle de Randles). (Droite) Diagramme de Nyquist correspondant au modèle de Randles.

Ainsi, après ajustement du modèle pour les différents diagrammes obtenus expérimentalement, il est possible de déterminer la résistance au transfert de charge. Les mesures ont été réalisées au potentiel d'abandon mesuré en présence de la sonde redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3/4-}$ (mélange équimolaire de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, à 5 mM). L'amplitude de la surtension appliquée est de 10 mV (± 5 mV), les fréquences utilisées varient de 200 kHz à 100 MHz et chaque point correspond à la moyenne de deux mesures d'impédance électrochimique.

G. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique X est une technique de caractérisation de surface (0 à 10 nm de profondeur). Elle utilise l'effet photoélectrique pour déterminer la composition chimique des matériaux. Lors de l'absorption des photons X monochromatiques ($h\nu$), les atomes s'ionisent et émettent des électrons photoinduits. Ces électrons possèdent une énergie cinétique mesurable (E_c) différente selon l'énergie de liaison de l'électron avant ionisation de l'atome (E_L).

$$E_L = h\nu - E_c$$

Ces énergies peuvent être reliées aux éléments constitutifs de la surface modifiée (carbone, azote, oxygène, fer ...) et à leurs environnements directs. Les différentes liaisons chimiques entre atomes de surface (liaisons N-O / O-N-O / H-N-H ...) donnent lieu à des pics caractéristiques et isolables permettant leur quantification.

Les études XPS ont été réalisées sur un appareil KRATOS AXIS NOVA®, à l'IMN de Nantes. La source de rayon X émet la $K\alpha$ de l'aluminium (1486,6 eV). Les spectres ont été réalisés à un angle de 90° , en utilisant un spot de $0,7 \times 0,3$ mm à une pression inférieure à 10^{-8} mbar. Les spectres de haute résolution ont été réalisés avec un pas de 0,1 eV et une énergie de 20 eV. L'ensemble des spectres a été calibré à partir de la composante graphitique du signal C1s en fixant l'énergie du C1s à 284,5 eV. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel Casa XPS®. Une ligne de base de type Shirley a été

utilisée. Pour chaque élément, les facteurs de sensibilité sont de 19,1 pour Cu2p, 10,6 pour Fe2p, 2,93 pour O1s, 1,78 pour N1s, 1 pour C1s, 4,43 pour F1s, et 1,69 Cl2s.

H. Spectroélectrochimie d'absorption UV-Visible.

La spectroélectrochimie permet de sonder in situ des variations d'absorbance dues à un stimulus électrochimique à l'interface électrolyte/électrode. Les espèces redox mises en jeu lors des processus électrochimiques sondés peuvent être soit en solution, soit immobilisées sur la surface de l'électrode.¹⁸⁸ La Figure V-7 schématise le banc de spectroélectrochimie conçu au laboratoire.

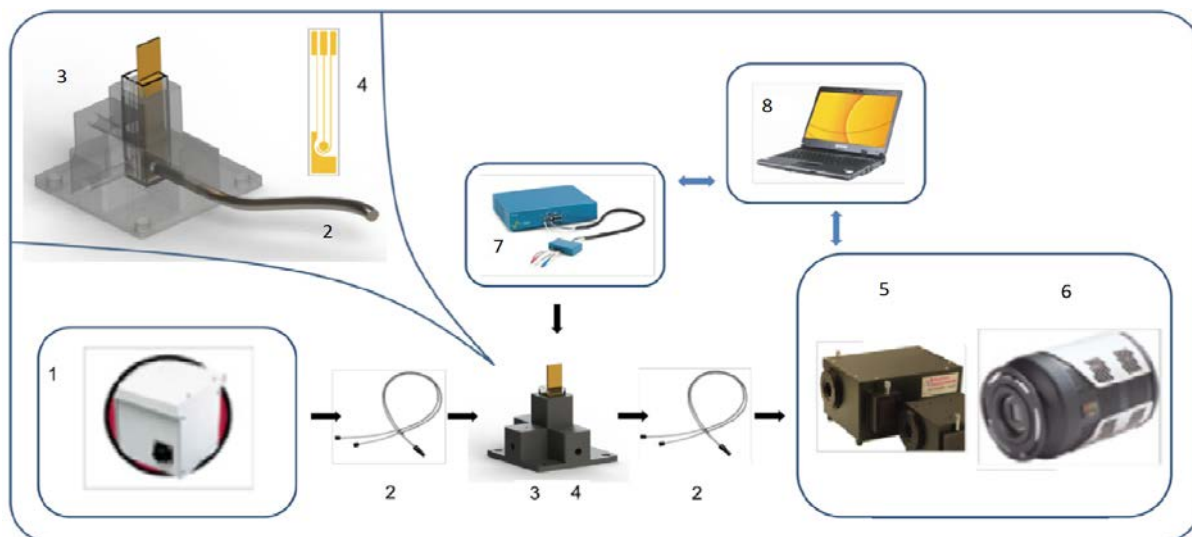


Figure V-7 : Banc de spectroélectrochimie (1) Source UV (lampe de tungstène) (2) Toron de fibres optiques (3) Cellule d'analyse pour étude sur surface (4) Electrode modifiée (5) Monochromateur (ACTON SP2155) (6) Détecteur pour le domaine visible (PIXIS-100B-eXcelon) (7) Potentiostat (SP150, Bio-Logic) (8) Acquisition et traitement des données.

La source (lampe à filament de tungstène) (1) produit une lumière allant de 300 nm à 1000 nm. Cette lumière est collectée et acheminée vers la cellule électrochimique (3) *via* 18 fibres optiques d'un toron de fibres monté en Y (2). La lumière est projetée orthogonalement sur l'électrode (4). Les 19 autres fibres du toron collectent la lumière réfléchie et l'envoient sur un monochromateur (ACTONS SP2155) (5). Ce monochromateur permet d'éclater le spectre et de le focaliser sur le détecteur CCD (PIXIS-100B-eXcelon) (6). Ce détecteur permet l'acquisition du spectre complet à une fréquence allant jusqu'à 2 MHz. En parallèle des mesures de spectroscopie UV-Visible, un potentiostat (Bio-Logic SP150) (7) permet de réaliser une voltampérométrie cyclique sur l'électrode sondée. Les données spectroscopiques et électrochimiques sont collectées et traitées par le programme *SEC Plot*, développé sous MatLab par Olivier Alévêque, Yohann Morille et Eric Levillain. Ces données correspondent à un ensemble de spectres d'absorbance, acquis avec un intervalle de temps régulier et synchronisés avec le voltampérogramme cyclique enregistré. Un spectre de référence (moyenne des 5 premiers spectres) correspond au spectre de l'espèce à son potentiel d'équilibre. Ce spectre sert de banc et il est soustrait aux autres spectres. Le spectre final est un spectre en trois dimensions (ΔAbs , λ en nm, t en s) montrant la différence d'absorption (de 300 à 1000 nm) entre l'espèce à l'équilibre t_0 et l'espèce à un potentiel imposé. Afin d'éliminer le bruit et

d'améliorer la lisibilité des spectres, un traitement algorithmique de lissage est appliqué (avec parcimonie pour ne pas dénaturer les spectres (Savitsky et Golay)).

La Figure V-8 présente le schéma d'une cellule électrochimique utilisée lors de nos études. C'est un montage à 3 électrodes : une électrode de référence constituée d'un fil d'argent, une électrode auxiliaire en platine et une électrode de travail montée sur une vis micrométrique. L'électrode travail est positionnée en face d'une fenêtre de quartz par laquelle passent les faisceaux incidents et réfléchis. Lors d'un travail en solution, la vis micrométrique permet de moduler l'épaisseur de la couche de diffusion. Ainsi, il est possible de travailler aussi bien en couche mince (quelques μm), qu'en diffusion plane semi-infinie (quelques mm). Ici, il est préférable de travailler en couche mince pour cantonner la mesure spectroscopique aux espèces impactées par la voltampérométrie cyclique. Les travaux effectués sur surface sont réalisés à l'aide d'embouts d'électrodes fonctionnalisées.

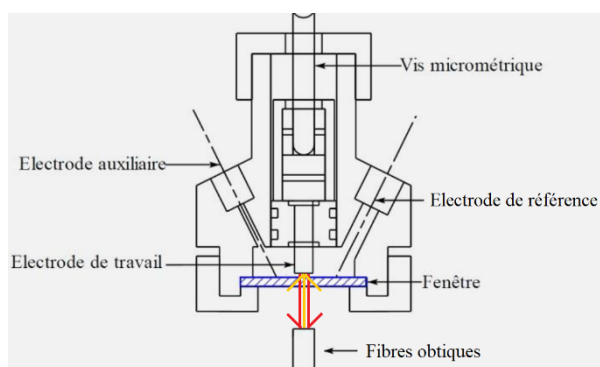


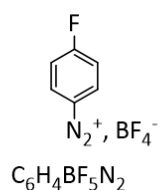
Figure V-8 : Schéma de la cellule de spectroélectrochimie sur embout d'électrodes tournantes.

I. Synthèse des molécules cibles

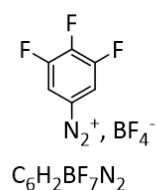
1. Diazoniums

Le **tétrafluoroborate de 4-Fluorobenzènediazonium (D-F)**, et le **tétrafluoroborate de 3,4,5-trifluorobenzènediazonium (D-345-F₃)** ont été synthétisés à partir des anilines équivalentes selon le mode opératoire suivant:¹⁸⁹

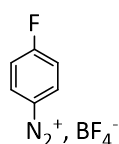
D-F
4-Fluorobenzènediazonium
tétrafluoroborate



D-345-F₃
3,4,5-trifluorobenzènediazonium
tétrafluoroborate



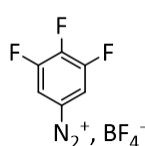
L'aniline correspondante (17 mmol – 1 éq) est dissoute dans 11 mL d'acide tétrafluoroborique, dilué à 50 % dans l'eau. La solution est refroidie à -3 °C par un bain de glace salé, et mise sous agitation. Le nitrite de sodium (34 mmol – 2 éq.), préalablement dissout dans un minimum d'eau, est refroidi à -3 °C puis ajouté lentement à la solution. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 15 min à -3 °C. Les précipités sont filtrés, lavés par l'éther diéthylique et séchés sous pression réduite.



$m_{D-F} = 2,7 \text{ g} - r = 76 \%$ poudre violette

MS_{D-F} (MALDI-TOF, ionisation positive): calculée pour $C_6H_4FN_2^+$: 123,04 ;
trouvée 123,14 [M]⁺

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ 8,51 (m, 2H), 7,58 (m, 2H).

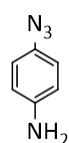


$m_{D-345-F3} = 3,2 \text{ g} - r = 76 \%$ poudre marron

MS_{D-345-F3} (MALDI-TOF, ionisation positive): calculée pour $C_6H_2F_3N_2^+$: 159,02 ;
trouvée 159,1 [M]⁺

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ 8,87 (m, 2H).

4-azidoaniline



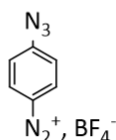
La 4-iodoaniline (4,48 g – 20 mmol), l'azoture de sodium (2,6 g – 40 mmol) et l'ascorbate de sodium (198,1 mg – 1 mmol), sont solubilisés dans 40 mL d'un mélange 1/5 eau/N,N-diméthylformamide. Le milieu réactionnel est mis sous argon pendant 5 min avant d'ajouter l'iodure de cuivre (380,9 mg – 2 mmol), et le N,N'-diméthyléthylénediamine (0,32 mL – 3 mmol). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 2 heures. 150 mL d'eau sont ajoutés et, le produit est extrait avec 3 lavages de 150 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée 3 fois avec 50 mL de saumure et séchée sur MgSO₄ avant d'être évaporée. Le produit résultant est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice avec pour éluant un mélange 20/80 d'éther de pétrole et de dichlorométhane.

$m_{4\text{-azidoaniline}} = 2,68 \text{ g} - r = 93 \%$ poudre beige

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ 6,83 (m, 2H), 6,68 (m, 2H), 3,63 (s, 2H).

Le **tétrafluoroborate de 4-azidobenzènediazonium (D-N₃)** a été synthétisé à partir de la 4-azidoaniline selon le mode opératoire suivant :

D-N₃
4-azidobenzènediazonium
tétrafluoroborate



$C_6H_4BF_4N_5$

La réaction est réalisée sous argon à -15 °C. La 4-azidoaniline (7,5 mmol – 1 éq) est dissoute dans 5 mL d'éther diéthylique, puis une solution de trifluorure de bore étherate à 47 % dans l'éther diéthylique (11,3 mmol -

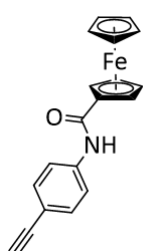
1,5 éq) est ajoutée au milieu réactionnel sous agitation. Le t-butylnitrite (9 mmol - 1,2 éq.) est ajouté goutte à goutte en 10 min. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 10 min à -15 °C puis 20 min à 5 °C. 40 mL de pentane sont ajoutés pour faire précipiter le diazonium qui est ensuite filtré, lavé à l'aide d'un minimum d'éther diéthylique et séché sous pression réduite.

$m_{D-N_3} = 1,7 \text{ g} - r = 88 \%$ poudre marron

$^1\text{H RMN (300 MHz, CDCl}_3)$: δ 8,37 (m, 2H), 7,47 (m, 2H).

2. Dérivés éthyne

((4-éthynylphényl)carbamoyl)ferrocène (ϕ -Fc)

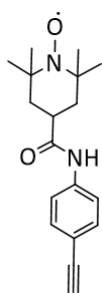


Un mélange de carboxyferrocène (1 g – 4,3 mmol), 4-éthynylaniline (1 g - 8,6 mmol), 4-(Diméthylamino)pyridine (1,3 g - 8,6 mmol), et N-(3-Diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide (1,5 mL – 8,6 mmol) est agité dans 100 mL de dichlorométhane à température ambiante durant une nuit. Une partie du solvant est retirée par évaporation. La phase organique est lavée avec une solution d'acide chlorhydrique à 4 % (3 x 50 mL), séchée sur MgSO_4 , et évaporée sous pression réduite. Le produit résultant est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice avec pour éluant du dichlorométhane.

$m_{\phi-Fc} = 719 \text{ mg} - r = 50 \%$ poudre jaune

MS $_{\phi-Fc}$ (**FAB, ionisation positive**) : calculée pour $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{FeNO}$: 329,0503 ; trouvée 329,0494 $[\text{M}]^+$

$^1\text{H RMN (300 MHz, CDCl}_3)$: δ 3,06 (s, 1H), δ 4,26 (s, 5H), δ 4,44 (m, 2H), δ 4,77 (m, 2H), δ 7,39 (s, 1H), δ 7,49 (m, 2 H), δ 7,58 (m, 2 H).

((4-éthynylphényl)carbamoyl)TEMPO (ϕ -TEMPO)

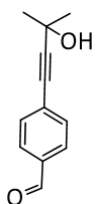
Un mélange de carboxyTEMPO (245 g – 1,2 mmol), 4-éthynylaniline (313 mg - 2,6 mmol), 4-(diméthylamino)pyridine (305 mg - 2,4 mmol), et N-(3-diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide (877 μ L - 2,4 mmol) est agité dans 30 mL de dichlorométhane à température ambiante, durant une nuit. Une partie du solvant est retirée par évaporation. La phase organique est lavée avec une solution d'acide chlorhydrique à 4 % (3 \times 50 mL), séchée sur MgSO_4 , et évaporée sous pression réduite.

Le produit résultant est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice avec pour éluant un mélange de dichlorométhane et d'acétate d'éthyle (9/1) afin d'obtenir ((4-éthynylphényl)carbamoyl)TEMPO.

M ϕ -TEMPO = 180 mg – r = 49 % poudre rouge

MS ϕ -TEMPO (FAB, ionisation positive) : calculée pour $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$: 299,1759 ; trouvée 299,1758 [M]⁺

3. Porphirines¹⁹⁰

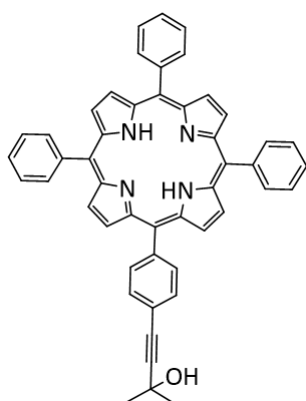
4-(3-Hydroxy-3-méthylbut-1-yn-1-yl)benzaldéhyde

Un mélange de dichlorobis(triphénylphosphine)palladium(II) (440 mg - 0,6 mmol), de CuI (100 mg - 0,5 mmol), de 4-bromobenzaldéhyde (12,04 g – 65 mmol) et de 2-méthyl-3-butyn-2-ol (7,6 mL – 78 mmol) est dégazé à l'argon puis est chauffé sous agitation à 70 °C durant 4 h dans 150 mL de triéthylamine. Le milieu réactionnel est évaporé sous pression réduite, puis dissous dans 150 mL de dichlorométhane et lavé 3 fois à l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO_4 puis évaporée à l'évaporateur rotatif (Huile marron). Le produit est enfin filtré sur un tapis de gel de silice avec un mélange hexane 9/1 acétate d'éthyle.

m = 10,22 g – r = 83 % huile beige

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 1,63 (s, 6H), δ 2,28 (s, 1H), δ 7,55 (d, 2H, J=8,3 Hz), δ 7,80 (d, 2H, J=8,3 Hz), δ 9,98 (s, 1H)

MS (MALDI-TOF, ionisation positive) : calculée pour $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$: 188,08 ; trouvée 188 [M]⁺

2-Méthyl-4-[4-(10,15,20-triphényl-21H,23H-porphin-5-yl)phényl]-3-butyn-2-ol

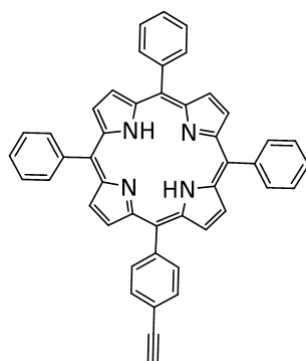
Selon la méthode de Lindsey, un mélange de 4-(3-hydroxy-3-méthylbut-1-yn-1-yl)benzaldéhyde (5,53 g – 29 mmol), de benzaldéhyde (10 mL – 87 mmol) et de pyrrole fraîchement distillé (8 mL, 117 mmol) est agité dans 1,5 L de chloroforme au grade HPLC. Le mélange réactionnel est mis à l'abri de la lumière et est dégazé à l'argon durant 20 min avant l'introduction du trifluorure de bore étherate dans l'éther diéthylique (3,25 mL – 26 mmol). Après 1 h sous agitation à température ambiante, la chloranile (22 g) est ajoutée au mélange réactionnel. L'agitation est

maintenue 1h30 puis le chloroforme est évaporé. Le produit est solubilisé dans le dichlorométhane et filtré sur un tapis de gel de silice. Le filtrat est évaporé et purifié par colonne chromatographique sur gel de silice avec pour éluant le dichlorométhane (fraction 1 : porphyrine non substituée, fraction 2 : porphyrine monosubstituée)

m = 1,8 g – **r** = 9 % poudre violette

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ -2,76 (s, 2H), δ 1,76 (s, 6H), δ 2,15 (s,H), δ 7,74–7,79(m, 9H), δ 7,82 (d, 2H,J=7,6 Hz), δ 8,15 (d, 2H,J=7,6 Hz), δ 8,20–8,22 (m, H), δ 8,80–8,84 (m, 8H)

MS (MALDI-TOF, ionisation positive) : calculée pour C₄₉H₃₆N₄O : 696,3 ; trouvée 697,3 [M+H]⁺

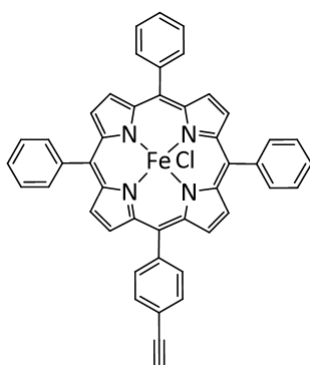
21H,23H-Porphine, 5-(4-éthynylphényl)-10,15,20-triphényl

Le 2-méthyl-4-[4-(10,15,20-triphényl-21H,23H-porphin-5-yl)phényl]-3-butyn-2-ol (600 g – 0,8 mmol) est solubilisé dans 50 mL de toluène. De l'hydroxyde de potassium (0,59 g – 10 mmol) finement broyé est ajouté au mélange. Le mélange est maintenu sous argon, sous agitation et à reflux durant 4 h. Le toluène est évaporé et le produit résultant est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice avec pour éluant un mélange 60/40 d'éther de pétrole et de dichlorométhane.

m_{Et-TPP} = 276 mg – **r** = 50 % poudre violette

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ -2,76 (s, 2H), δ 1,76 (s, 6H), δ 2,15 (s,H), δ 7,74–7,79(m, 9H), δ 7,82 (d, 2H,J=7,6 Hz), δ 8,15 (d, 2H,J=7,6 Hz), δ 8,20–8,22 (m, H), δ 8,80–8,84 (m, 8H)

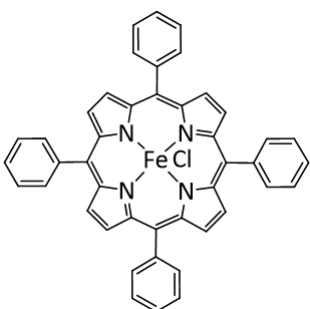
MS_{Et-TPP} (MALDI-TOF, ionisation positive) : calculée pour C₄₉H₃₀N₄ : 638,2 ; trouvée 638,1 [M]⁺

5-(4-éthynylphényl)-10,15,20-triphénylporphyrinato chloro Fe³⁺

Le 21H,23H-porphine, 5-(4-éthynylphényl)-10,15,20-triphényl (250 mg - 0,34 mmol) et le chlorure de fer hexahydraté (329 mg - 1,2 mmol) sont dissous dans 12 mL de N, N-diméthylformamide. Le mélange est porté à reflux sous agitation. Après 2 h de réaction, le mélange est refroidi. L'ajout de 50 mL d'eau permet de précipiter la porphyrine. Celle-ci est filtrée et rincée à l'eau.

$m_{\text{Et-TPP-Fe}} = 171 \text{ mg} - r = 61 \%$ poudre violette

MS_{Et-TPP-Fe} (MALDI-TOF, ionisation positive) : calculée pour C₄₉H₂₈N₄FeCl : 727,1 ; trouvée 727,2 [M]⁺

5,10,15,20-tétraphénylporphyrinato chloro Fe³⁺

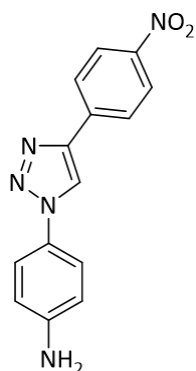
Le 21H,23H-porphine, 5,10,15,20-tétraphényl (250 mg - 0,35 mmol) et le chlorure de fer hexahydraté (329 mg - 1,2 mmol) sont dissous dans 12 mL de N, N-diméthylformamide. Le mélange est porté à reflux sous agitation. Après 2 h de réaction, le mélange est refroidi. L'ajout de 50 mL d'eau permet de précipiter la porphyrine qui est filtrée et rincée à l'eau.

$m_{\text{TPP-Fe}} = 150 \text{ mg} - r = 55 \%$ poudre violette

MS_{TPP-Fe} (MALDI-TOF, ionisation positive) : calculée pour C₄₄H₂₈N₄FeCl : 703,1 ; trouvée 703,1 [M]⁺

4. Réactions de CuAAC en solution

4-[4-(4-nitrophényl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl]



d'éthyle (9/1).

La 4-azidoaniline (100 mg – 0,7 mmol), le 1-amino-4-éthynylbenzène (120 mg – 0,8 mmol), le 1,1,4,7,7-pentaméthyl-diéthylén-triamine (77 μ L - 0,4 mmol), et l'iodure de cuivre (70 mg - 0,4 mmol) sont dissous dans 16,4 mL de dichlorométhane sous argon. Une suspension se forme. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation durant une nuit. Le milieu réactionnel est filtré et lavé au dichlorométhane. Le produit résultant est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice avec pour éluant un mélange de dichlorométhane et d'acétate

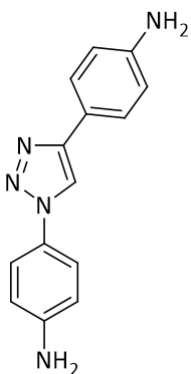
m = 75 mg, **r** = 35 % poudre jaune

^1H RMN (300 MHz, DMSO) δ 5,57 (s, 2H), 6,71 (m, 2H), 7,53 (m, 2H), 8,18 (m, 2H), 8,36 (m, 2H), 9,29 (s, 1H).

^{13}C RMN (76 MHz, DMSO) δ 149,70 , 146,63 , 144,80 , 137,06 , 125,94 , 125,57 , 124,43 , 121,66 , 121,23 , 113,81.

MS (FAB, ionisation positive) : calculée pour $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2$: 281,2750 ; trouvée 281,0912 [M]⁺

4,4'-(1H-1,2,3-triazole-1,4-diyl)dianiline



La 4-azidoaniline (200 mg - 1,5 mmol), le 1-amino-4-éthynylbenzène (198 mg - 1,7 mmol), le 1,1,4,7,7-pentaméthyl-diéthylén-triamine (77 μ L - 0,4 mmol), et l'iodure de cuivre (70 mg - 0,4 mmol) sont dissous dans 16,4 mL de dichlorométhane sous argon. Une suspension se forme. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation durant une nuit, puis il est filtré et lavé au dichlorométhane.

m = 156 mg, **r** = 41 % poudre noire beige

^1H RMN (300 MHz, DMSO) δ 5,25 (s, 2H), δ 5,46 (s, 2H), δ 6,61 (d, J = 8,5 Hz, 1H), δ 6,68 (d, J = 8,8 Hz, 1H), δ 7,54 (d, J = 8,4 Hz, 1H), δ 7,48 (d, J = 8,7 Hz, 1H), δ 8,68 (s, 1H).

^{13}C RMN (76 MHz, DMSO-d₆) δ 149,17 , 148,71 , 147,71 , 126,25 , 126,19 , 121,33 , 118,18 , 116,88 , 113,91 , 113,82 , 139,09.

MS (FAB, ionisation positive) : calculée pour $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_5$: 251,2930 ; trouvée 251,1169 [M]⁺

J. Instruments d'analyse pour la synthèse organique

Analyse résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un Bruker AVANCE III 300© (^1H , 300 MHz et ^{13}C , 75 MHz). Le signal du solvant non deutéré a été utilisé comme référence interne. Le déplacement chimique δ est donné en ppm par rapport au tétraméthylsilane et les constantes de couplage J sont données en Hz. Les multiplets sont nommés avec les abréviations suivantes : s : singulet, d : doublet, dd : doublet de doublets, dt : doublet de triplets, t : triplet, q : quart, m : multiplet.

Désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI)

Les analyses de spectrométrie de masse ont été réalisées par le Dr Ingrid Freuze et Sonia Ouledkraim du service commun de la SFR avec un MALDI-TOF MS BIFLEX III Bruker Daltonics© utilisant le dithranol DCTB comme matrice.

Tous les réactifs et solvants commerciaux (SIGMA Aldrich©, TCI©, Acros-Fischer©) sont utilisés sans purification (sauf indication contraire). Les colonnes chromatographiques sont réalisées avec la silice SIGMA Aldrich Chemistry SiO₂© (pore size 60 Å, 40-63 μm technical grades). Des plaques flexibles ALUGRAM® Xtra SIL G UV254 de MACHEREY-NAGEL© sont utilisées pour les chromatographies sur couches minces. Les produits sont révélés par une lampe UV à 254 ou 365 nm (Bioblock Scientific©).

Les spectres UV-visible ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer Lambda 19©. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nm.

Références

1. Ulman, A. ;*Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
2. Garrell, R. L.; Chadwick, J. E.; Severance, D. L.; McDonald, N. A.; Myles, D. C. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11563.
3. Schoenfish, M. H.; Pemberton, J. E. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4502.
4. Delamarche, E.; Michel, B.; Kang, H.; Gerber, Ch. ;*Langmuir* **1994**, *10*, 4103.
5. Bélanger, D.; Pinson, J. ;*Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3995.
6. Heines, S. V. ;*J. Chem. Educ.* **1958**, *35*, 187.
7. Zollinger, H. *Diazo Chemistry*; Wiley, 2004.
8. Canning, P. S. J.; McCrudden, K.; Maskill, H.; Sexton, B. ;*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 2735.
9. Elofson, R. M.; Gadallah, F. F.; Schulz, K. F.; Laidler, J. K. ;*Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 1772.
10. Elofson, R. M.; Gadallah, F. F.; Cantú, A. A.; Schulz, K. F. ;*Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 2430.
11. Ahlberg, E.; Helgee, B.; Parker, V. D. ;*Acta Chem Scand B* **1980**, *34*, 181.
12. Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Saveant, J. M. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5883.
13. Pinson, J.; Podvorica, F. ;*Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 429.
14. Mahouche-Chergui, S.; Gam-Derouich, S.; Mangeney, C.; Chehimi, M. M. ;*Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4143.
15. Randriamahazaka, H.; Ghilane, J. ;*Electroanalysis* **2016**, *28*, 13.
16. Abdellaoui, S.; Corgier, B. C.; Mandon, C. A.; Doumèche, B.; Marquette, C. A.; Blum, L. J. ;*Electroanalysis* **2013**, *25*, 671.
17. Gooding, J. J. ;*Electroanalysis* **2008**, *20*, 573.
18. Lee, L.; Brooksby, P. A.; Hapiot, P.; Downard, A. J. ;*Langmuir* **2016**, *32*, 468.
19. Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. ;*Langmuir* **2005**, *21*, 280.
20. Supur, M.; Smith, S. R.; McCreery, R. L. ;*Anal. Chem.* **2017**, *89*, 6463.
21. Doppelt, P.; Hallais, G.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Verneyre, S. ;*Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4570.
22. Gui, A. L.; Liu, G.; Chockalingam, M.; Saux, G. L.; Luais, E.; Harper, J. B.; Gooding, J. J. ;*Electroanalysis* **2010**, *22*, 1824.
23. Abiman, P.; Wildgoose, G. G.; Compton, R. G. ;*J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 433.
24. Kocak, I.; Ghanem, M. A.; Al-Mayouf, A.; Alhoshan, M.; Bartlett, P. N. ;*J. Electroanal. Chem.* **2013**, *706*, 25.
25. Natsui, K.; Yamamoto, T.; Akahori, M.; Einaga, Y. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 887.
26. Brooksby, P. A.; Downard, A. J. ;*Langmuir* **2004**, *20*, 5038.

27. Bernard, M.-C.; Chaussé, A.; Cabet-Deliry, E.; Chehimi, M. M.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Vautrin-UI, C. ;*Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3450.
28. Flavel, B. S.; Gross, A. J.; Garrett, D. J.; Nock, V.; Downard, A. J. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1184.
29. Allongue, P.; Henry de Villeneuve, C.; Pinson, J. ;*Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 3241.
30. Allongue, P.; Henry de Villeneuve, C.; Cherouvrier, G.; Cortès, R.; Bernard, M.-C. ;*J. Electroanal. Chem.* **2003**, *550–551*, 161.
31. Combellas, C.; Kanoufi, F.; Mazouzi, D.; Thiébault, A.; Bertrand, P.; Médard, N. ;*Polymer* **2003**, *44*, 19.
32. Kuo, T.-C. ;*Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 288.
33. Allongue, P.; Delamar, M.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J.-M. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 201.
34. Liu, Y.-C.; McCreery, R. L. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11254.
35. D'Amours, M.; Bélanger, D. ;*J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4811.
36. Harnisch, J. A.; Gazda, D. B.; Anderegg, J. W.; Porter, M. D. ;*Anal. Chem.* **2001**, *73*, 3954.
37. Anariba, F.; Viswanathan, U.; Bocian, D. F.; McCreery, R. L. ;*Anal. Chem.* **2006**, *78*, 3104.
38. Ceccato, M.; Bousquet, A.; Hinge, M.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. ;*Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1551.
39. Liu, Y.-C.; McCreery, R. L. ;*Anal. Chem.* **1997**, *69*, 2091.
40. Itoh, T.; McCreery, R. L. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10894.
41. Laforgue, A.; Addou, T.; Bélanger, D. ;*Langmuir* **2005**, *21*, 6855.
42. Menanteau, T.; Dias, M.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T. ;*J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 4423.
43. Brooksby, P. A.; Downard, A. J. ;*J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8791.
44. Combellas, C.; Jiang, D.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. ;*Langmuir* **2009**, *25*, 286.
45. Jayasundara, D. R.; Cullen, R. J.; Colavita, P. E. ;*Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1144.
46. Haccoun, J.; Vautrin-UI, C.; Chaussé, A.; Adenier, A. ;*Prog. Org. Coat.* **2008**, *63*, 18.
47. Saby, C.; Ortiz, B.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D. ;*Langmuir* **1997**, *13*, 6805.
48. Adenier, A.; Barré, N.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C. ;*Surf. Sci.* **2006**, *600*, 4801.
49. Lehr, J.; Williamson, B. E.; Downard, A. J. ;*J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6629.
50. Adenier, A.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C. ;*Chem. Mater.* **2005**, *17*, 491.
51. Touzé, E.; Gohier, F.; Daffos, B.; Taberna, P.-L.; Cougnon, C. ;*Electrochimica Acta* **2018**, *265*, 121.

52. Greenwood, J.; Phan, T. H.; Fujita, Y.; Li, Z.; Ivasenko, O.; Vanderlinden, W.; Van Gorp, H.; Frederickx, W.; Lu, G.; Tahara, K.; Tobe, Y.; Uji-i, H.; Mertens, S. F. L.; De Feyter, S. ;*ACS Nano* **2015**, *9*, 5520.
53. Mitchell, C. A.; Bahr, J. L.; Arepalli, S.; Tour, J. M.; Krishnamoorti, R. ;*Macromolecules* **2002**, *35*, 8825.
54. Lehr, J.; Williamson, B. E.; Flavel, B. S.; Downard, A. J. ;*Langmuir* **2009**, *25*, 13503.
55. Canning, P. S. J.; McCrudden, K.; Maskill, H.; Sexton, B. ;*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, *0*, 2735.
56. Mesnage, A.; Lefèvre, X.; Jégou, P.; Deniau, G.; Palacin, S. ;*Langmuir* **2012**, *28*, 11767.
57. Pandurangappa, M.; S. Lawrence, N.; G. Compton, R. ;*Analyst* **2002**, *127*, 1568.
58. Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds - Chemistry of Materials (ACS Publications) <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cm0109903> (accessed Feb 19, 2019).
59. Zhao, W.; Tong, B.; Pan, Y.; Shen, J.; Zhi, J.; Shi, J.; Dong, Y. ;*Langmuir* **2009**, *25*, 11796.
60. Mangeney, C.; Qin, Z.; Dahoumane, S. A.; Adenier, A.; Herbst, F.; Boudou, J.-P.; Pinson, J.; Chehimi, M. M. ;*Diam. Relat. Mater.* **2008**, *17*, 1881.
61. Pandurangappa, M.; Ramakrishnappa, T.; Compton, R. G. ;*Carbon* **2009**, *47*, 2186.
62. Merson, A.; Dittrich, Th.; Zidon, Y.; Rappich, J.; Shapira, Y. ;*Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1075.
63. Bergren, A. J.; Zeer-Wanklyn, L.; Semple, M.; Pekas, N.; Szeto, B.; McCreery, R. L. ;*J. Phys. Condens. Matter* **2016**, *28*, 094011.
64. Polsky, R.; Harper, J. C.; Dirk, S. M.; Arango, D. C.; Wheeler, D. R.; Brozik, S. M. ;*Langmuir* **2007**, *23*, 364.
65. Breton, T.; Downard, A. J. ;*Aust. J. Chem.* **2017**, *70*, 960.
66. Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8576.
67. Tahara, K.; Kubo, Y.; Lindner, B.; Hashimoto, S.; Hirose, S.; Brown, A.; Hirsch, B.; Daukiya, L.; De Feyter, S.; Tobe, Y. ;*Langmuir* **2019**, *35*, 2089.
68. Nguyen, V. Q.; Sun, X.; Lafalet, F.; Audibert, J.-F.; Miomandre, F.; Lemerrier, G.; Loiseau, F.; Lacroix, J.-C. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9381.
69. Mattiuzzi, A.; Jabin, I.; Mangeney, C.; Roux, C.; Reinaud, O.; Santos, L.; Bergamini, J.-F.; Hapiot, P.; Lagrost, C. ;*Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1130.
70. Antonello, S.; Daasbjerg, K.; Jensen, H.; Taddei, F.; Maran, F. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14905.
71. Nielsen, L. T.; Vase, K. H.; Dong, M.; Besenbacher, F.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1888.
72. Peng, Z.; Holm, A. H.; Nielsen, L. T.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. ;*Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6068.
73. Malmos, K.; Dong, M.; Pillai, S.; Kingshott, P.; Besenbacher, F.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4928.

74. Leroux, Y. R.; Fei, H.; Noël, J.-M.; Roux, C.; Hapiot, P. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14039.
75. Leroux, Y. R.; Hapiot, P. ;*Chem. Mater.* **2013**, *25*, 489.
76. Gietter, A. A. S.; Pupillo, R. C.; Yap, G. P. A.; Beebe, T. P.; Rosenthal, J.; Watson, D. A. ;*Chem. Sci.* **2012**, *4*, 437.
77. Jalkh, J.; Thiery, S.; Bergamini, J.-F.; Hapiot, P.; Poriel, C.; Leroux, Y. R. ;*J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 14228.
78. Sayed, S. Y.; Bayat, A.; Kondratenko, M.; Leroux, Y.; Hapiot, P.; McCreery, R. L. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12972.
79. Jalkh, J.; Leroux, Y. R.; Vacher, A.; Lorcy, D.; Hapiot, P.; Lagrost, C. ;*J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 28021.
80. Wang, R.-C.; Yin, T.-L.; Wei, P.-J.; Liu, J.-G. ;*RSC Adv.* **2015**, *5*, 66487.
81. Xi, Y.-T.; Wei, P.-J.; Wang, R.-C.; Liu, J.-G. ;*Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7455.
82. Wei, P.-J.; Yu, G.-Q.; Naruta, Y.; Liu, J.-G. ;*Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6659.
83. Matsubara, T.; Ujie, M.; Yamamoto, T.; Akahori, M.; Einaga, Y.; Sato, T. ;*Proc. Natl. Acad. Sci.* **2016**, *113*, 8981.
84. Hayat, A.; Marty, J.-L.; Radi, A.-E. ;*Electroanalysis* **2012**, *24*, 1446.
85. Chrétien, J.-M.; Ghanem, M. A.; Bartlett, P. N.; Kilburn, J. D. ;*Chem. – Eur. J.* **2008**, *14*, 2548.
86. Lee, L.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J. ;*Langmuir* **2015**, *31*, 5071.
87. Liu, W.; Tilley, T. D. ;*Langmuir* **2015**, *31*, 1189.
88. Lee, L.; Ma, H.; Brooksby, P. A.; Brown, S. A.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J. ;*Langmuir* **2014**, *30*, 7104.
89. Kongsfelt, M.; Vinther, J.; Malmos, K.; Ceccato, M.; Torbensen, K.; Knudsen, C. S.; Gothelf, K. V.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3788.
90. Actis, P.; Caulliez, G.; Shul, G.; Opallo, M.; Mermoux, M.; Marcus, B.; Boukherroub, R.; Szunerits, S. ;*Langmuir* **2008**, *24*, 6327.
91. Ghilane, J.; Martin, P.; Fontaine, O.; Lacroix, J.-C.; Randriamahazaka, H. ;*Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1060.
92. Fontaine, O.; Ghilane, J.; Martin, P.; Lacroix, J.-C.; Randriamahazaka, H. ;*Langmuir* **2010**, *26*, 18542.
93. Shul, G.; Ruiz, C. A. C.; Rochefort, D.; Brooksby, P. A.; Bélanger, D. ;*Electrochimica Acta* **2013**, *106*, 378.
94. Carvalho Padilha, J.; Noël, J.-M.; Bergamini, J.-F.; Rault -Berthelot, J.
; *ChemElectroChem* **2016**, *3*, 572.
95. Menanteau, T.; Levillain, E.; J. Downard, A.; Breton, T. ;*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13137.
96. Menanteau, T.; Levillain, E.; Breton, T. ;*Langmuir* **2014**, *30*, 7913.
97. López Isidoro; Cesbron Marius; Levillain Eric; Breton Tony ;*ChemElectroChem* **2018**, *5*, 1197.

98. Pichereau, L.; López, I.; Cesbron, M.; Dabos-Seignon, S.; Gautier, C.; Breton, T. ;*Chem. Commun.* **2019**, 55, 455.
99. Santos, L.; Ghilane, J.; Lacroix, J. C. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5476.
100. Jiang, C.; Alam, M. T.; Parker, S. G.; Darwish, N.; Gooding, J. J. ;*Langmuir* **2016**, 32, 2509.
101. Liu, G.; Paddon-Row, M. N.; Gooding, J. J. ;*Chem. Commun.* **2008**, 0, 3870.
102. Folkers, J. P.; Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M. ;*Langmuir* **1992**, 8, 1330.
103. Blanchard, P.-Y.; Boisard, S.; Dias, M.; Breton, T.; Gautier, C.; Levillain, E. ;*Langmuir* **2012**, 28, 12067.
104. Uosaki, K.; Kondo, T.; Zhang, X.-Q.; Yanagida, M. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8367.
105. Ruffien, A.; Dequaire, M.; Brossier, P. ;*Chem. Commun.* **2003**, 0, 912.
106. Louault, C.; D'Amours, M.; Bélanger, D. ;*ChemPhysChem* **2008**, 9, 1164.
107. Liu, G.; Chockalingham, M.; Khor, S. M.; Gui, A. L.; Gooding, J. J. ;*Electroanalysis* **2010**, 22, 918.
108. Zhang, L.; Vilà, N.; Walcarius, A.; Etienne, M. ;*ChemElectroChem* **2018**, 5, 2208.
109. Khor, S. M.; Liu, G.; Fairman, C.; Iyengar, S. G.; Gooding, J. J. ;*Biosens. Bioelectron.* **2011**, 26, 2038.
110. Santos, L.; Mattiuzzi, A.; Jabin, I.; Vandencastele, N.; Reniers, F.; Reinaud, O.; Hapiot, P.; Lhenry, S.; Leroux, Y.; Lagrost, C. ;*J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 15919.
111. Gui, A. L.; Yau, H. M.; Thomas, D. S.; Chockalingam, M.; Harper, J. B.; Gooding, J. J. ;*Langmuir* **2013**, 29, 4772.
112. Hetemi, D.; Kanoufi, F.; Combellas, C.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. ;*Langmuir* **2014**, 30, 13907.
113. Hetemi, D.; Hazimeh, H.; Decorse, P.; Galtayries, A.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. ;*Langmuir* **2015**, 31, 5406.
114. Ceccato, M.; Nielsen, L. T.; Iruthayaraj, J.; Hinge, M.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. ;*Langmuir* **2010**, 26, 10812.
115. Leroux, Y. R.; Hui, F.; Noël, J.-M.; Roux, C.; Downard, A. J.; Hapiot, P. ;*Langmuir* **2011**, 27, 11222.
116. Lee, L.; Brooksby, P. A.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J. ;*Langmuir* **2013**, 29, 3133.
117. Lee, L.; Gunby, N. R.; Crittenden, D. L.; Downard, A. J. ;*Langmuir* **2016**, 32, 2626.
118. Downard, A. J.; Garrett, D. J.; Tan, E. S. Q. ;*Langmuir* **2006**, 22, 10739.
119. Corgier, B. P.; Bélanger, D. ;*Langmuir* **2010**, 26, 5991.
120. Polsky, R.; Harper, J. C.; Wheeler, D. R.; Brozik, S. M. ;*Electroanalysis* **2008**, 20, 671.
121. Shedge, H. Y.; Creager, S. E. ;*Anal. Chim. Acta* **2010**, 657, 154.
122. Bartolome, J. P.; Echegoyen, L.; Fragoso, A. ;*Anal. Chem.* **2015**, 87, 6744.
123. Tuci, G.; Vinattieri, C.; Luconi, L.; Ceppatelli, M.; Cicchi, S.; Brandi, A.; Filippi, J.; Melucci, M.; Giambastiani, G. ;*Chem. – Eur. J.* **2012**, 18, 8454.

124. Tuci, G.; Mosconi, D.; Rossin, A.; Luconi, L.; Agnoli, S.; Righetto, M.; Pham-Huu, C.; Ba, H.; Cicchi, S.; Granozzi, G.; Giambastiani, G. ;*Chem. Mater.* **2018**, *30*, 8257.
125. Kamamoto, Y.; Nitta, Y.; Kubo, K.; Mizuta, T.; Kume, S. ;*Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10486.
126. Belmont, J. A. Process for preparing carbon materials with diazonium salts and resultant carbon products **1996**.
127. Bureau, C.; HAROUN, F.; Henault, E. Drug eluting stent with a biodegradable release layer attached with an electro-grafted primer coating **2014**.
128. Binding, S. C.; Pernik, I.; Gonçalves, V. R.; Wong, C. M.; Webster, R. F.; Cheong, S.; Tilley, R. D.; Garcia-Bennett, A. E.; Gooding, J. J.; Messerle, B. A. ;*Organometallics* **2019**, *38*, 780.
129. Kuo, T.-M.; Shen, M.-Y.; Huang, S.-Y.; Li, Y.-K.; Chuang, M.-C. ;*ACS Sens.* **2016**, *1*, 124.
130. Darwish, N. T.; Alias, Y.; Khor, S. M. ;*Appl. Surf. Sci.* **2015**, *325*, 91.
131. Khor, S. M.; Liu, G.; Peterson, J. R.; Iyengar, S. G.; Gooding, J. J. ;*Electroanalysis* **2011**, *23*, 1797.
132. Liu, G.; Khor, S. M.; Iyengar, S. G.; Gooding, J. J. ;*Analyst* **2012**, *137*, 829.
133. Jiang, C.; Alam, M. T.; Silva, S. M.; Taufik, S.; Fan, S.; Gooding, J. J. ;*ACS Sens.* **2016**, *1*, 1432.
134. Liu; Gooding, J. J. ;*Langmuir* **2006**, *22*, 7421.
135. Hayat, A.; Sassolas, A.; Marty, J.-L.; Radi, A.-E. ;*Talanta* **2013**, *103*, 14.
136. Hai, L. V.; Reisberg, S.; Chevillot-Biraud, A.; Noel, V.; Pham, M. C.; Piro, B. ;*Electrochimica Acta* **2014**, *140*, 49.
137. Strzemińska, I.; Sainte Rose Fanchine, S.; Anquetin, G.; Reisberg, S.; Noël, V.; Pham, M. C.; Piro, B. ;*Biosens. Bioelectron.* **2016**, *81*, 131.
138. Menanteau, T.; Levillain, E.; Breton, T. ;*Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2905.
139. Brooksby, P. A.; Shields, J. D.; Farquhar, A. K.; Downard, A. J. ;*ChemElectroChem* **2016**, *3*, 2021.
140. Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France; Richard, W. ;*Int. J. Electrochem. Sci.* **2019**, 453.
141. Control of Electron Transfer Kinetics at Glassy Carbon Electrodes by Specific Surface Modification - Analytical Chemistry (ACS Publications) <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ac960492r> (accessed Jul 17, 2017).
142. Solak, A. O.; Eichorst, L. R.; Clark, W. J.; McCreery, R. L. ;*Anal. Chem.* **2003**, *75*, 296.
143. McCreery - 2008 - Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular .pdf.
144. Moulder, J. F. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*; Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
145. López, I.; Dabos-Seignon, S.; Breton, T. ;*Langmuir* **2019**, *35*, 11048.
146. Studer, K.; Decker, C.; Beck, E.; Schwalm, R. ;*Prog. Org. Coat.* **2003**, *48*, 101.

147. Yáñez-Sedeño, P.; González-Cortés, A.; Campuzano, S.; Pingarrón, J. M. ;*Sensors* **2019**, *19*, 2379.
148. Evrard, D.; Lambert, F.; Policar, C.; Balland, V.; Limoges, B. ;*Chem. – Eur. J.* **2008**, *14*, 9286.
149. Bock, V. D.; Hiemstra, H.; Maarseveen, J. H. van ;*Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 51.
150. Coates, M.; Elamari, H.; Girard, C.; Griveau, S.; Nyokong, T.; Bedioui, F. ;*J. Electroanal. Chem.* **2012**, *670*, 79.
151. Zorn, G.; Liu, L.-H.; Árnadóttir, L.; Wang, H.; Gamble, L. J.; Castner, D. G.; Yan, M. ;*J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 376.
152. Yeap, W. S.; Murib, M. S.; Cuypers, W.; Liu, X.; van Grinsven, B.; Ameloot, M.; Fahlman, M.; Wagner, P.; Maes, W.; Haenen, K. ;*ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1145.
153. Chidsey et al. - 1990 - Coadsorption of ferrocene-terminated and unsubstit.pdf.
154. Meldal, M.; Tornøe, C. W. ;*Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952.
155. Hansch, Corwin.; Leo, A.; Taft, R. W. ;*Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165.
156. Keana, J. F. W. ;*Chem. Rev.* **1978**, *78*, 37.
157. Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gignes, D.; Charleux, B. ;*Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 63.
158. Vogler, T.; Studer, A. ;*Synth.-Stuttg.* **2008**, *2008*, 1979.
159. Sheldon, R. A. ;*Catal. Today* **2015**, *247*, 4.
160. Megiel, E. ;*Adv. Colloid Interface Sci.* **2017**, *250*, 158.
161. Beejapur, H. A.; Zhang, Q.; Hu, K.; Zhu, L.; Wang, J.; Ye, Z. ;*ACS Catal.* **2019**, 2777.
162. Nutting, J. E.; Rafiee, M.; Stahl, S. S. ;*Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4834.
163. Das, A.; Stahl, S. S. ;*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8892.
164. Blanchard, P.-Y.; Alévêque, O.; Breton, T.; Levillain, E. ;*Langmuir* **2012**, *28*, 13741.
165. Alévêque, O.; Breton, T.; Levillain, E. ;*Soft Matter* **2012**, *8*, 3875.
166. Geneste, F.; Moinet, C. ;*New J. Chem.* **2005**, *29*, 269.
167. Geneste, F.; Moinet, C.; Ababou-Girard, S.; Solal, F. ;*New J. Chem.* **2005**, *29*, 1520.
168. Menanteau, T.; Dabos-Seignon, S.; Levillain, E.; Breton, T. ;*ChemElectroChem* **2017**, *4*, 278.
169. Laviron, E. ;*J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1979**, *101*, 19.
170. Alévêque, O.; Blanchard, P.-Y.; Breton, T.; Dias, M.; Gautier, C.; Levillain, E.; Seladji, F. ;*Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1776.
171. Chidsey, C. E. D.; Bertozzi, C. R.; Putvinski, T. M.; Mujisce, A. M. ;*J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4301.
172. Kadish, K. M.; Caemelbecke, E. V. ;*J. Solid State Electrochem.* **2003**, *7*, 254.
173. Kadish, K. M.; Guillard, R.; Smith, K. M. *Handbook of Porphyrin Science: With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine*; World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 2010.

174. Wahab, A.; Bhattacharya, M.; Ghosh, S.; Samuelson, A. G.; Das, P. K. ;*J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 2842.
175. Zhang, W.; Lai, W.; Cao, R. ;*Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3717.
176. Kim, S. K.; Jeon, S. ;*Electrochem. Commun.* **2012**, *22*, 141.
177. Sengupta, K.; Chatterjee, S.; Samanta, S.; Bandyopadhyay, S.; Dey, A. ;*Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2000.
178. A. Harris, T. G. A.; Götz, R.; Wrzolek, P.; Davis, V.; E. Knapp, C.; Ly, K.; Hildebrandt, P.; Schwalbe, M.; Weidinger, I.; Zebger, I.; Fischer, A. ;*J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 15200.
179. Samanta, S.; Sengupta, K.; Mitra, K.; Bandyopadhyay, S.; Dey, A. ;*Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7631.
180. Bucher, C.; Devillers, C. H.; Moutet, J.-C.; Royal, G.; Saint-Aman, E. ;*Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 21.
181. Manso, C. M. C. P.; Neri, C. R.; Vidoto, E. A.; Sacco, H. C.; Ciuffi, K. J.; Iwamoto, L. S.; Iamamoto, Y.; Nascimento, O. R.; Serra, O. A. ;*J. Inorg. Biochem.* **1999**, *73*, 85.
182. Konev, D. V.; Lizgina, K. V.; Khairullina, D. K.; Shamraeva, M. A.; Devillers, C. H.; Vorotyntsev, M. A. ;*Russ. J. Electrochem.* **2016**, *52*, 778.
183. Morozan, A.; Campidelli, S.; Filoramo, A.; Jousset, B.; Palacin, S. ;*Carbon* **2011**, *49*, 4839.
184. Lvova, L.; Galloni, P.; Floris, B.; Lundström, I.; Paolesse, R.; Di Natale, C. ;*Sensors* **2013**, *13*, 5841.
185. Ranganathan, S.; McCreery, R.; Majji, S. M.; Madou, M. ;*J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 277.
186. Ward, M. D.; Buttry, D. A. ;*Science* **1990**, *249*, 1000.
187. Sauerbrey, G. Z. ;*Physik* **1959**, *155*, 206.
188. Alévêque, O.; Levillain, E.; Sanguinet, L. ;*Electrochem. Commun.* **2015**, *51*, 108.
189. Baranton, S. ;*J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24401.
190. Nomoto, A.; Shiino, G.; Ogawa, A. ;*Res. Chem. Intermed.* **2009**, *35*, 965.

Titre : Vers l'élaboration de surfaces modifiées par des monocouches organiques mixtes issues de la réduction de précurseurs diazonium

Mots clés : Electrochimie, modification de surface, sel de diazonium, monocouche, couche mixte

Résumés : L'immobilisation de couches organiques mixtes (contenant plusieurs espèces) sur des électrodes permet de conférer à ces dernières les propriétés des différentes espèces. La réduction électro induite de sels de diazonium est une technique de choix permettant la formation de couches mixtes robustes. Cependant cette approche présente ne permet pas un contrôle simple de la structure et de la constitution des couches formées, ce qui est pourtant essentiel à l'élaboration et l'optimisation d'électrodes fonctionnelles à visée applicative. Ces limitations sont dues aux mécanismes réactionnels radicalaires mis en jeu et aux différences de potentiels de réduction des précurseurs générant des couches épaisses dont la composition est dominée par le précurseur se réduisant le plus facilement. Dans ce contexte, nous avons cherché à maîtriser l'élaboration de ces couches mixtes. Pour cela deux stratégies ont été adoptées. La première a consisté à réaliser la co-réduction de deux diazoniums par

chronoampérométrie en présence d'un inhibiteur redox. La chronoampérométrie permet de limiter l'influence des potentiels de réduction des précurseurs sur la composition de la couche et l'inhibiteur devrait redox limiter le greffage à une monocouche. La seconde stratégie s'est divisé en deux étapes : la génération d'une plateforme azoture par électro-réduction du 4-azidobenzènediazonium en présence d'un inhibiteur redox, puis une CuAAC hétérogène impliquant la plateforme réactive et un mélange de 2 alcynes en solution. Une couche mixte dont la composition dépend des concentrations des alcynes en solution a alors été obtenue. Le contrôle des structures et des compositions des couches mixtes a finalement permis des études préliminaires sur les molécules d'intérêt TEMPO et porphyrine et a permis d'établir des relations de type structure/propriétés et structure/réactivité sur ces couches fonctionnelles.

Title : Elaboration of modified surfaces by mixed organic monolayers from the reduction of diazonium precursors

Keywords : Electrochemistry, surface modification, diazonium salt, monolayer, mixed layer

Abstract : The immobilization of mixed organic layers (containing several species) on electrodes allows to confer on the latter the properties of the different species. The electroinduced reduction of diazonium salts is a powerful grafting method for the formation of robust mixed layers. However, the control of the grafted functionalities ratio, and the thickness of the layers, remain challenging. These limitations are due to the radical reaction mechanisms involved and the difference between the reduction potentials of both diazoniums, generating thick layers which composition is dominated by the most easily reduced precursor. In this context, we tried to control the grafting of these mixed layers. For this two strategies have been developed. The first was to carry out the co-reduction of two diazoniums by chronoamperometry with a redox inhibitor. The chronoamperometry allows to limit the influence of the

precursors reduction potentials on the layer composition and the inhibitor limits the grafting to a monolayer. The second strategy was divided into two steps: the generation of an azide platform by electro-reduction of 4-azidobenzènediazonium in the presence of a redox inhibitor to limit the thickness of the layers, then a heterogeneous CuAAC between the reactive platform and a mixture of 2 alkynes to form a mixed layer whose composition depends on the alkynes concentrations. The second method was used to form controlled binary organic films. Preliminary studies on TEMPO and porphyrin based layers was allowed to establish structure-properties and structure-reactivity relationships.