



**HAL**  
open science

# Préparation contrôlée de nanofilms organiques par réduction de sels de diazonium : vers une meilleure compréhension de leur formation

Laure Pichereau

► **To cite this version:**

Laure Pichereau. Préparation contrôlée de nanofilms organiques par réduction de sels de diazonium : vers une meilleure compréhension de leur formation. Matériaux. Université d'Angers, 2021. Français. NNT : 2021ANGE0040 . tel-03682872

**HAL Id: tel-03682872**

**<https://theses.hal.science/tel-03682872v1>**

Submitted on 31 May 2022

**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

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux*

Spécialité : « *Chimie-Physique* »

Par

**Laure PICHEREAU**

**Préparation contrôlée de nanofilms organiques par réduction de sels de diazonium : vers une meilleure compréhension de leur formation**

Thèse présentée et soutenue à Angers, le 15 décembre 2021

Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou – CNRS UMR 6200

Thèse N° : 211 747

## Rapporteurs avant soutenance :

Alan LE GOFF Directeur de Recherche, CNRS, Université de Grenoble Alpes

Jalal GHILANE Directeur de Recherche, CNRS, Université de Paris

## Composition du Jury :

Examineurs :

Laure FILLAUD

Maître de Conférences, Sorbonne Université

Nicolas LE POUL

Chargé de Recherche, CNRS, Université de Bretagne Occidentale

Directeur de thèse :

Tony BRETON

Professeur, Université d'Angers

Co-directrice de thèse :

Christelle GAUTIER

Chargée de Recherche, CNRS, Université d'Angers

# Table des matières

<b>Remerciements .....</b>	<b>5</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre I. Etude bibliographique .....</b>	<b>9</b>
1. Formation et propriétés des films formés par réduction de sel de diazonium.....	9
1.1. Impact du substrat sur le greffage .....	9
1.2. Concentration surfacique des monocouches .....	13
1.3. Propriétés physico-chimiques des films .....	15
1.4. Comportement des couches vis à vis de sondes externes.....	20
2. Stratégies de contrôle du greffage .....	26
2.1. Modification du motif organique. ....	27
2.2. Limitation de la concentration d'espèces diazotées à l'électrode .....	36
3. Bilan .....	40
<b>Chapitre II. Exploitation du dioxygène activé comme médiateur de réduction.....</b>	<b>43</b>
1. Introduction .....	43
2. Etude de l'électroréduction du 4-NO <sub>2</sub> BD en présence de médiateurs redox .....	43
2.1. Electroréduction du 4-NO <sub>2</sub> BD .....	44
2.1. Etude des films formés.....	47
3. Impact de la présence du dioxygène sur le greffage .....	50
3.1. Electroréduction du 4-NO <sub>2</sub> BD par chronoampérométrie.....	50
3.2. Etude de l'électroactivité des films formés .....	52
3.3. Etude de la résistivité des films par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	53
3.4. Caractérisation des films par XPS.....	55
3.5. Caractérisation des films par AFM .....	58
3.6. Etude de la cinétique de greffage en conditions contrôlées .....	59
4. Quelle espèce est impliquée dans le contrôle ? .....	61
4.1. Impact de la présence de stabilisants.....	61
4.2. Impact de la présence de peroxyde .....	62
4.3. Impact de la présence d'eau .....	63
5. Le milieu électrolytique et le substrat ont-ils un rôle ? .....	64

5.1. Impact du solvant .....	65
5.2. Impact de l'électrolyte support.....	66
5.3. Impact du substrat .....	69
6. Bilan .....	70
<b>Chapitre III. Généralisation de la stratégie de contrôle .....</b>	<b>73</b>
1. Introduction .....	73
2. Le cas du 1-anthraquinone diazonium .....	73
2.1. Electroréduction du 1-AQD .....	73
2.2. Etude des films formés.....	75
3. Impact de la substitution du précurseur.....	81
3.1. Electroréduction des diazoniums .....	82
3.2. Etude des films formés.....	84
4. Exploitation des propriétés photo- et électroactives d'un complexe de ruthénium pour le suivi du greffage.....	89
4.1. Synthèse du précurseur.....	89
4.2. Etude du complexe de [Ru(tpy) <sub>2</sub> ] en solution .....	90
4.3. La spectroélectrochimie comme outil de suivi in situ.....	93
5. Bilan .....	101
<b>Chapitre IV. Contrôler pour mieux comprendre la nature du greffage.....</b>	<b>103</b>
1. Introduction .....	103
2. Suivi in-situ de la réduction du 4-NO <sub>2</sub> BD par spectroélectrochimie .....	103
2.1. Greffage en conditions atmosphériques .....	103
2.2. Greffage en absence d'oxygène. ....	109
2.3. Impact de la nature du substrat sur la signature spectrale.....	111
2.4. Simulation des spectres UV-visible d'espèces susceptibles de constituer le film ..	112
3. Suivi in situ de la réduction du 1-AQD par spectroélectrochimie .....	113
4. Effet de la substitution des sels de diazonium sur le comportement spectral .....	117
4.1. Greffage du 4-IBD .....	117
4.2. Greffage du 4-BrBD.....	118
4.3. Greffage du 4-Et <sub>2</sub> NBD.....	120
5. Investigation sur l'espèce électrogénérée à bas potentiel.....	121

5.1. Impact de la quantité de dioxygène dissous .....	122
5.2. Suivi in situ de la réduction chimique du 4-NO <sub>2</sub> BD par spectroscopie d'absorption UV-visible .....	123
5.3. Un premier indice apporté par la simulation des spectres d'absorption UV-Visible d'espèces à courte durée de vie .....	124
5.4. Piégeage radicalaire d'une espèce intermédiaire .....	125
5.5. Validation de la structure de l'espèce intermédiaire par voltampérométrie ultra-rapide .....	127
<b>6. Bilan .....</b>	<b>128</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>131</b>
<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>133</b>
<b>7. Matériel et méthode.....</b>	<b>133</b>
7.1. Caractérisation électrochimique .....	133
7.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	136
7.3. Caractérisation microscopique .....	137
<b>8. Synthèse des molécules .....</b>	<b>139</b>
8.1. Techniques de caractérisation .....	139
8.2. Modes opératoires des synthèses organiques .....	140
<b>Références: .....</b>	<b>144</b>



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de juger le travail réalisé. Je remercie le Dr Alan Le Goff, Directeur de recherche au CNRS à l'Université de Grenoble Alpes et le Dr Jalal Ghilane, Directeur de recherche au CNRS à l'Université de Paris, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. J'associe à ces remerciements la Dre Laure Fillaud, maître de conférences à Sorbonne Université et le Dr Nicolas Le Poul, chargé de recherche au CNRS à l'Université Bretagne Occidentale, pour avoir accepté d'être les examinateurs de ma thèse.

Je tiens à remercier le Pr Marc Sallé et le Dr Philippe Blanchard pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire MOLTECH-Anjou ainsi que l'Université d'Angers pour m'avoir donné la possibilité de réaliser cette thèse.

Ce travail de thèse n'aurait pu être possible sans la supervision et le soutien de mes directeurs de thèse. J'adresse donc mes plus sincères remerciements au Pr Tony Breton et à la Dre Christelle Gautier. Je les remercie pour leur investissement sur la thèse, leur disponibilité et leurs nombreux conseils. Merci de votre écoute et pour les échanges qui ont toujours été fait dans la bonne humeur, avec plaisanteries et rires communicatifs. Merci Christelle d'avoir accepté d'être ma partenaire de course à pieds les midis.

Je remercie également les autres membres de l'équipe ERDySS : le Dr Eric Levillain et son humour sarcastique ; la Dre Marylène Dias, le Dr Charles Cougnon et le Dr Olivier Alévêque pour leur bonne humeur et les conseils qu'ils ont pu me donner.

Je remercie Maïtena Ocafrain pour m'avoir donné l'opportunité d'exercer le rôle de moniteur à l'UFR Sciences d'Angers.

Je tiens à remercier les personnes indispensables au bon déroulement des recherches : le Dre Ingrid Freuze, Sonia Jerjir et Christian Brou pour les analyses en spectrométrie de masse. Benjamin Siegler pour son aide en RMN ; Thomas Cauchy pour son aide pour les calculs théoriques ; Magali Allain pour les analyses DRX ; Stéphane Chesné pour le soutien technique et les commandes spéciales de verrerie ainsi qu'Emilie Blanchard et Véronique Verkruysse pour leur aide administrative.

Je remercie Sylvie Dabos-Seignon pour les analyses AFM et pour les discussions qu'on a pu avoir.

Je remercie également Valérie Bonnin qui veille au bon fonctionnement du laboratoire, pour son soutien et son écoute et également les séances de course le midi avec l'équipe des filles.

Je tiens à remercier Catherine, Isidoro et Marius qui m'ont accueilli dans l'open space, et m'ont transmis leurs trucs et astuces.

Je remercie chaleureusement mes collègues d'open space : Clément, Julien et Aline. Merci beaucoup à tous les trois pour votre soutien, vos conseils, les moments de détente et de rire qu'on a pu passer autour d'une bière ou d'un déjeuner. Je n'oublie pas ce cher Slava pour ses conseils et sa bonne humeur et l'odeur de paëlla dans l'open space à l'heure du goûter.

Je tiens à remercier Elie et Rana pour leur implication au cours de leur stage et qui ont maintenant commencé une thèse. Je leur souhaite une belle réussite.

Je remercie également Amina, Simon et Yohann pour leurs conseils en synthèse ainsi que Fanny, Marie et Emmanuelle pour leur soutien et les moments de détente. Je remercie l'ensemble des thésards et les membres de MOLTECH-Anjou pour la bonne ambiance qu'ils font régner au laboratoire.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes amis de m'avoir soutenu et encouragé pendant cette thèse. Merci en particulier à mes parents pour m'avoir supporté pendant ces 3 années pas toujours faciles. Merci pour votre soutien, votre force et pour tout ce que vous avez fait pour moi.

## Introduction générale

Le travail décrit dans ce mémoire de thèse porte sur la fonctionnalisation de surface, procédé qui repose sur l'immobilisation de molécules actives sur des matériaux. Selon la nature des espèces immobilisées, des applications dans le domaine de la corrosion, des capteurs ou du stockage de l'énergie peuvent être envisagées. Parmi les nombreuses méthodes de fonctionnalisation décrites dans la littérature (électropolymérisation, monocouches auto assemblées (SAM), films de Langmuir-Blodgett, ...), notre intérêt s'est porté sur la réduction des sels de diazonium. Ce procédé popularisé par Pinson *et coll* autorise la modification d'un grand nombre de substrats (conducteur, semi-conducteur ou isolant) et conduit à la formation d'un lien covalent avec la surface. C'est ce dernier point essentiel qui confère au matériau fonctionnel sa très bonne stabilité. Le mécanisme mis en jeu lors de la réduction chimique ou électrochimique d'un sel de diazonium engendre la formation d'une espèce radicalaire très réactive capable de réagir non seulement avec la surface mais également avec les cycles aromatiques déjà immobilisés. Ce greffage non contrôlé aboutit à la formation de multicouches d'épaisseurs variables, au sein desquelles des problèmes de diffusion d'électrolyte et d'inhomogénéité des transferts électroniques apparaissent. D'un point de vue plus global et fondamental, il est évident que la maîtrise de la formation des films générés par cette méthode est une condition nécessaire pour tendre vers une meilleure compréhension des relations structure/propriétés des couches. Il est donc nécessaire de développer des stratégies pour limiter l'immobilisation des entités organiques à la monocouche.

Différentes équipes ont développé des méthodologies, reposant sur des stratégies diverses, pour limiter l'épaisseur des films formés. Certaines d'entre elles visent à bloquer les fonctions réactives du cycle benzénique, de façon à rendre impossible toute attaque radicalaire subséquente sur la première couche organique formée. Cette stratégie efficace implique néanmoins des étapes de synthèse pour atteindre la modification structurale indispensable à la méthode. D'autres méthodes, moins chronophages et plus facilement généralisables ont permis d'envisager le contrôle de la fonctionnalisation sous un angle différent, en visant la diminution de la concentration en diazoniums à l'interface électrode/solution grâce à l'utilisation de liquides ioniques ou de médiateurs redox. Cette dernière stratégie, développée récemment à Angers a fait l'objet de ce travail de thèse. Initialement mise au point avec l'ajout d'un agent chimique dans la solution de greffage, cette méthode souffre d'une faible pollution des films formés. Cette limitation a été contournée en exploitant le dioxygène dissous naturellement dans le milieu électrolytique en conditions atmosphériques pour remplir le rôle de médiateur redox.

Le premier chapitre de cette thèse n'a pas vocation à être exhaustif mais a tout d'abord pour objectif de présenter et comparer des études portées sur la compréhension des propriétés de couches obtenues par réduction de sels de diazonium. Dans un second temps, les différentes stratégies de contrôle mises au point pour limiter le greffage sont décrites.

Le second chapitre est dédié à la mise en évidence de la méthode de contrôle de croissance des films formés à partir du 4-nitrobenzène diazonium, par la réduction du dioxygène dissous. La comparaison des résultats obtenus en conditions atmosphériques avec ceux obtenus en conditions inertes sur électrode de carbone vitreux est mise à profit pour identifier le rôle du dioxygène et son efficacité dans des milieux et sur des matériaux d'électrode différents.

Le troisième chapitre se concentre sur la généralisation de la méthode à d'autres diazoniums avec en particulier l'étude de l'immobilisation d'un complexe de ruthénium, présentant un comportement différent des autres espèces étudiées.

Dans le dernier chapitre, les études se portent sur le suivi du greffage par spectroélectrochimie afin d'apporter de nouvelles pistes sur le mécanisme de formation des couches par réduction de sels diazonium.

## Chapitre I. Etude bibliographique

La fonctionnalisation de surface par réduction de sels d'aryldiazonium a fait l'objet de nombreux travaux depuis sa mise en lumière dans les années 90.<sup>1</sup> Cette méthode permet l'obtention de couches organiques robustes liées par liaisons covalentes au substrat suite à l'attaque de radicaux aryles générés lors de la réduction de diazonium (Figure 1).

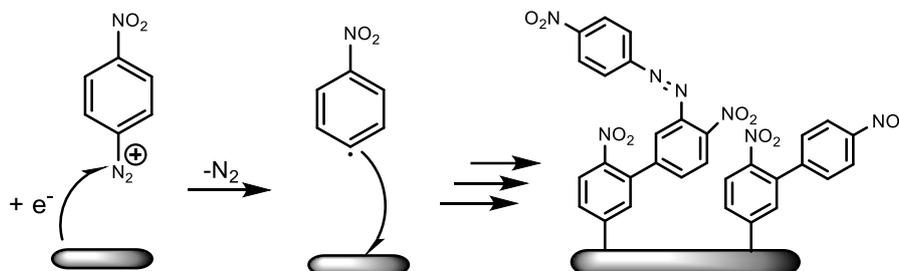


Figure 1. Modification d'une électrode par réduction électrochimique d'un diazonium

En raison de leur faible potentiel de réduction la formation des espèces radicalaires peut être réalisée par diverses méthodes : électrochimie, agent réducteur,<sup>2,3</sup> substrat intrinsèquement réducteur,<sup>4</sup> photochimie.<sup>5</sup> Cette facilité de réduction, couplée à la forte réactivité des intermédiaires radicalaires générés, permet un greffage rapide des espèces sur une large gamme de surfaces. En fonction des motifs organiques situés en para de la fonction diazonium, du substrat utilisé et des conditions expérimentales (concentration en cation aryldiazonium, méthode de réduction, potentiel de réduction...), les propriétés des films obtenus diffèrent complètement. Le premier paragraphe de ce chapitre bibliographique a pour objectif de présenter quelques études fines donnant des informations précieuses sur la structure et les propriétés des films formés par la méthode précitée.

### 1. Formation et propriétés des films formés par réduction de sel de diazonium

Lorsqu'un substrat est fonctionnalisé par des molécules organiques, il est essentiel de connaître la structure et les propriétés des films obtenus afin d'orienter leur application et de les optimiser. La modification de surface par réduction de sels de diazonium est une méthode très utilisée mais quelles propriétés possèdent les films ainsi formés ?

#### 1.1. Impact du substrat sur le greffage

Les surfaces modifiées par réduction de sels d'aryldiazonium sont très variées. En effet, l'efficacité de cette méthode permet de fonctionnaliser un grand nombre de substrats. Des études ont mis en évidence le dépôt d'une couche organique sur surfaces métalliques (cuivre,<sup>6,7</sup>

fer,<sup>8</sup> or,<sup>9,10</sup> ...), surface de silicium<sup>11</sup> ou encore surface de carbone<sup>12</sup>. Le choix du substrat est important car sa réactivité a un impact sur la croissance des films.

Les surfaces métalliques ou de silicium tendent à donner lieu à des couches uniformes et compactes en raison d'un transfert électronique uniforme sur toute la surface.<sup>11</sup>

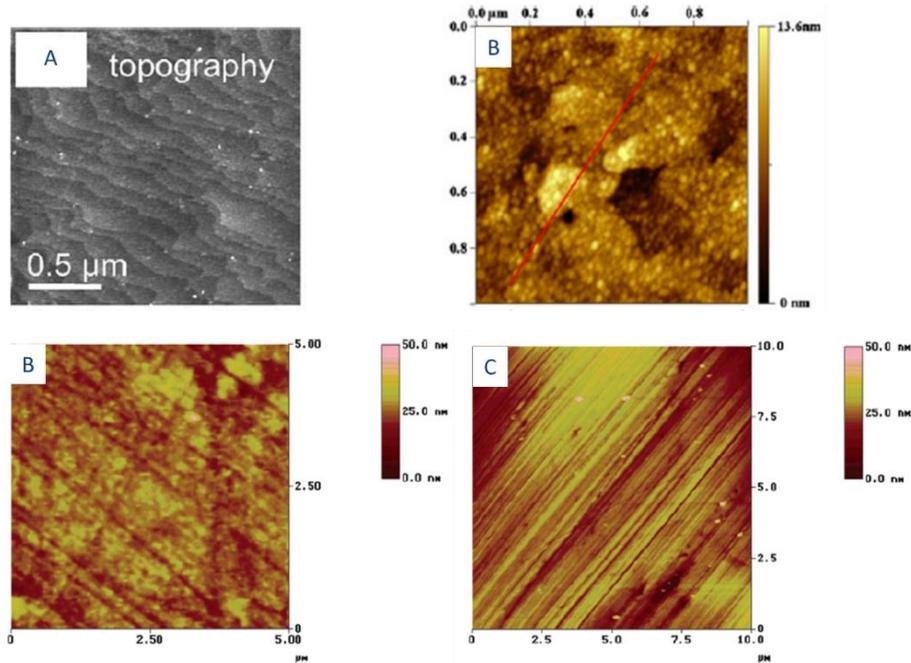


Figure 2. Images AFM : (A) Surface de silicium (111) modifiée par des bromophényles au potentiel de réduction du diazonium correspondant pour une quantité de charge  $Q=450\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Issu de la Réf. 11. (B) Surface d'or modifiée par des nitrophényles après 3 cycles voltampérométriques entre 0,6 et -0,25V. Issu de la Réf. 9. (C) Surface de cuivre et (D) de zinc modifiées par des dodécylphényles à un potentiel de 300mV inférieur au potentiel de réduction du diazonium correspondant pendant 30min. Issu de la Réf. 6.

Des surfaces de silicium ont été modifiées (Figure 2A) par des bromophényles afin de démontrer une fonctionnalisation uniforme et compacte du substrat.<sup>11</sup> La confirmation de l'existence d'un lien covalent Si—C, après attaque du radical aryle, sur la surface, a par la même occasion permis de démontrer la robustesse de ces couches. Une analyse par FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) a appuyé cette affirmation en démontrant l'absence des bandes caractéristiques de l'oxyde de silicium à  $1050\text{ cm}^{-1}$  et  $2220\text{ cm}^{-1}$  sur électrode modifiée, excluant une liaison avec les oxydes de la surface.<sup>13</sup> Bernard *et coll* ont réalisé une simulation de greffage sur surface de silicium (Figure 3) pour comprendre l'organisation des molécules.<sup>11</sup> Lorsqu'une molécule, représentée par le rectangle sur la Figure 3A, se greffe sur une surface de silicium une deuxième molécule a deux sites potentiels où s'immobiliser. Le site C présent dans leur simulation est inaccessible aux molécules en raison de gêne stérique. Les sites A et B sont donc les deux choix potentiels pour une attaque de radical aryle. En faisant varier la probabilité de greffage sur les sites choisis ( $P_A$  ou  $P_B$ ) et la concentration surfacique ( $\theta$ ), une organisation potentielle des molécules sur la surface de silicium est proposée, Figure 3B.

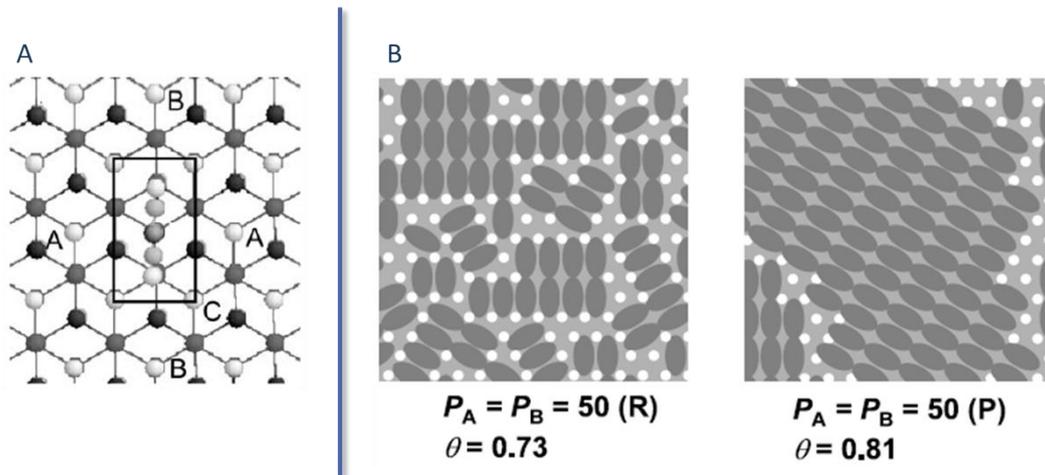


Figure 3. (A) Représentation des sites pour le greffage d'une deuxième molécule, avec le rectangle représentant la première molécule immobilisée, les boules grises et noires représentant les atomes de silicium et les blanches les atomes d'hydrogène. (B) Simulation d'une couche de phényles sur surface de silicium sous deux différentes hypothèses, avec (R) et (P) l'orientation des molécules sur le site B soit de biais ou parallèle respectivement. Issu de la Réf. 11.

Cette organisation d'espèces sur la surface peut également être proposée pour des substrats métalliques. La fonctionnalisation de métaux variés (cuivre, nickel, zinc, ...) a été menée par Vautrin-UI *et coll* et a montré une modification uniforme des surfaces (Figure 2C et D).<sup>6</sup> La mise en évidence de l'attaque préférentielle des radicaux ayles sur le métal, et non les oxydes, a également été montrée pour ces métaux. L'étude a consisté en la mesure de l'épaisseur des couches formées sur des électrodes stockées plusieurs jours en conditions atmosphériques ou fraîchement polies. Les épaisseurs relevées pour les surfaces stockées (plus riches en oxydes) sont aux alentours de 5 nm tandis que celles directement modifiées révèlent des épaisseurs de 35 à 60 nm. Le greffage sur oxyde de métal est donc défavorisé et le lien métal-phényle a été confirmé avec l'appui d'études par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). La modification de substrats d'or a aussi été explorée, notamment pour proposer des films plus stables que les SAMs. La fonctionnalisation de surface d'or par des nitrophényles<sup>9</sup> a permis l'obtention de films à l'apparence uniforme et granuleuse (Figure 2B). La taille des « grains » augmente lorsque la durée de modification est allongée (15-30 nm à 100 nm). Globalement, l'aspect des films sur or diffère des autres métaux car la fonctionnalisation dépend des propriétés cristallographiques de la surface.

Le carbone a été le premier matériau à être modifié par la réduction de sels de diazonium<sup>12</sup> et une grande variété de ses formes allotropiques ont ainsi été fonctionnalisées (carbone vitreux,<sup>14,15</sup> diamant,<sup>16,17</sup> nanotubes de carbone,<sup>18,19</sup> graphene, Highly Ordered pyrolytic Graphite (HOPG),<sup>20</sup> Pyrolised Photoresists Films (PPF),<sup>21,22</sup> ...). La différence avec les substrats métalliques est que leur réactivité de surface est inhomogène. Colavita *et coll* ont

étudié le greffage spontané de groupements nitrophényle sur trois surfaces de carbone amorphe contenant des proportions en carbone  $sp^2$  variées.<sup>23</sup> Un suivi in situ du greffage a été réalisé par ATR-FTIR (Attenuated Total Internal Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy) en suivant l'évolution de la bande d'élongation symétrique des fonctions nitro ( $1348\text{ cm}^{-1}$ ). Une absorbance plus élevée, et donc une immobilisation plus importante, a été obtenue sur les surfaces contenant des proportions élevées en carbone  $sp^2$ , mettant ainsi en évidence une réaction préférentielle entre les carbones  $sp^2$  de la surface (par rapport aux carbones  $sp^3$ ) et les radicaux aryles. (Figure 4).

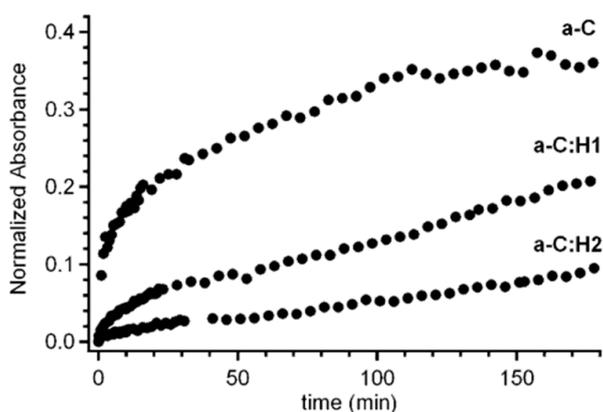


Figure 4. Evolution de l'absorbance normalisée de la bande d'élongation symétrique des fonctions  $N=O$  en fonction du temps de dépôt d'un film de nitrophényles sur une surface à 85-90 % de carbone  $sp^2$  (a-C), 55-65 % de carbone  $sp^2$  (a-C :H1) et 20-40 % de carbone  $sp^2$  (a-C :H2) dans une solution aqueuse à 0,1 mM de nitrobenzène diazonium. Issu de la Réf. 23

En fonction de la préparation du substrat de carbone on peut moduler cette inhomogénéité. La formation d'une couche uniforme a été obtenue par Downard *et coll* sur une surface de carbone préparée par pyrolyse d'un dépôt de résine photosensible, aboutissant à une surface de rugosité inférieure au carbone vitreux : le PPF (Figure 5A).<sup>21</sup>

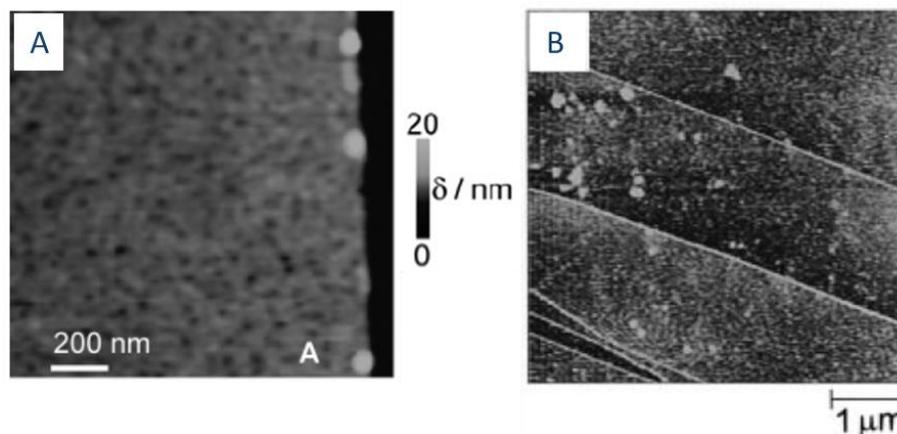


Figure 5. (A) Image AFM d'une surface de PPF modifiée par une couche de méthylphényle sur une couche de nitroazobenzène. Issu de la Réf. 21. (B) Image STM d'une surface HOPG modifiée par des fonctions diéthylaniline. Issu de la Réf. 24.

Les greffages sur surface HOPG sont quant à eux plus irréguliers et des amas sont observés (Figure 5B).<sup>24</sup> McDermott et son équipe ont expliqué cela par la présence de défauts ou plan edge (arêtes du matériau) au sein des plans basaux (zone plane) du matériau. Les études théoriques de l'équipe de Dai sur l'immobilisation de groupements phényle sur une surface graphène<sup>25</sup> ont permis d'appuyer leur propos puisqu'elles montrent que les bords de la surface, où l'énergie d'adsorption est plus grande, sont privilégiés par rapport aux plans. Des expériences supplémentaires, impliquant le greffage d'anthraquinone sur différents substrats (comportant soit uniquement des plans edge (EPPG), soit des plans basaux (BPPG) et une surface HOPG), ont été entreprises par Compton et son équipe<sup>26</sup>. Cette fois encore, les résultats ont montré une réactivité plus importante des plans edges du carbone, avec une concentration surfacique variant de  $2,7 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> pour les plans basaux à  $4,1 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> pour les plans edges. De plus, pour un greffage spontané, cette attaque préférentielle des plans edge est également visible. De récents travaux sur l'activité électrochimique des plans edge et basal ont démontré un meilleur transfert électronique pour les plans edge vis-à-vis d'une sonde redox en solution (Figure 6).<sup>27</sup> Ces études viennent appuyer les résultats des autres groupes sur la plus grande réactivité de ces plans au sein des matériaux.

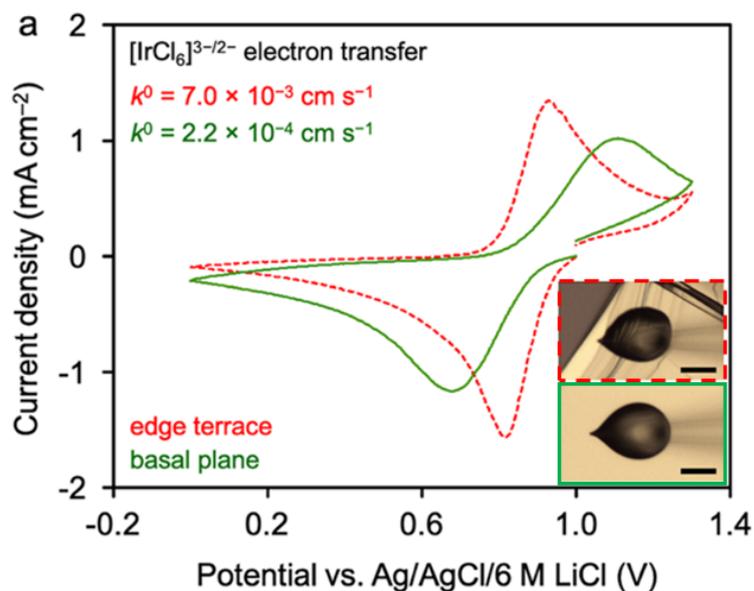


Figure 6. Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 1 V/s dans une solution LiCl 6 M en présence de 3 mM de  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$  sur une zone de plan edge (rouge) ou sur une zone de plan basal (vert). Les inserts montrent les microgouttes utilisées pour réaliser ces mesures avec une échelle à 20  $\mu\text{m}$ . Issu de la Réf. 27

### 1.2. Concentration surfacique des monocouches

L'estimation de la quantité maximale d'espèces qu'il est possible d'immobiliser sur la surface, pour aboutir à une monocouche uniforme et compacte, est une valeur importante à déterminer. La comparaison de cette estimation avec la concentration surfacique obtenue

expérimentalement permet de déterminer si la quantité de motifs organiques immobilisés est équivalente à une seule couche ou plusieurs. En considérant l'un des sels de diazonium de référence, le 4-nitrobenzène diazonium, McCreery *et coll* ont calculé théoriquement la concentration surfacique d'une couche compacte et uniforme sur une surface plane.<sup>28</sup> Une valeur de référence de  $12 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> a été obtenue. Dans un autre article publié par la même équipe, une concentration surfacique de  $6,7 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> basée sur la quantité maximale théorique de structures phényle immobilisables sur une surface plane de carbone a été proposée.<sup>16</sup> Aucune explication claire ne semble rationaliser la variation du simple au double entre ces deux valeurs mais il semble toutefois que la plus faible des deux reflète mieux la réalité expérimentale. Même si ces valeurs de référence sont utiles, il est important de souligner, comme cela a été fait au début de ce chapitre, que la quantité d'espèces immobilisées dépend de la réactivité de la surface, de la structure des précurseurs ou encore des conditions dans lesquelles ils sont greffés. Les expériences visant l'obtention de monocouches conduisent généralement à des valeurs de concentrations surfaciques inférieures à celles obtenues par les calculs et avoisinant  $4 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>. A titre d'exemple, des analyses de spectroscopies de rétrodiffusion de Rutherford alliées à des analyses de microscopie à effet tunnel (STM) ont permis d'accéder à une valeur d'environ  $6 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> pour des films de bromophényle préparés sur surface de silicium en contrôlant la charge de réduction du diazonium.<sup>11</sup> De leur côté, Downard *et coll* ont obtenu une valeur de  $3-4 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> pour une monocouche de nitrophényle sur surface d'or<sup>29</sup> grâce à l'étude de la réduction de l'oxyde d'or sur une électrode nue et modifiée. Par ce biais, il a été possible, en comparant les deux quantités de charge, de déterminer la proportion de surface d'or fonctionnalisée et de remonter à la concentration surfacique. Dans une autre étude, Downard et son équipe ont cherché à déterminer la concentration surfacique d'une monocouche de nitrophényle sur surface de carbone PPF<sup>30</sup> en corrélant la concentration surfacique de différents films à leur épaisseur (Figure 7).

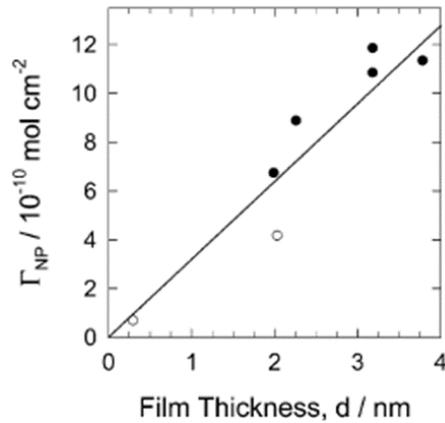


Figure 7. (A) Evolution de la concentration surfacique en nitrophényles sur surface de PPF en fonction de l'épaisseur de couche. Issu de la Réf. 30.

Une valeur de  $2,5 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  a été obtenue en considérant une taille de molécule de 0,79 nm. Il est à noter qu'une concentration surfacique plus importante a été obtenue pour des études sur carbone vitreux en raison de la rugosité plus élevée de la surface ( $6,5 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ ). Cette différence devient négligeable pour l'étude de multicouches.<sup>31</sup> Pour obtenir des monocouches, il faut généralement des conditions de greffage particulières, qui seront présentées dans la partie 2 « contrôle du greffage ». En effet, si aucune précaution n'est prise, des multicouches (10-100 nm) sont généralement obtenues.

### 1.3. Propriétés physico-chimiques des films

Dans certaines conditions, il est possible d'obtenir des couches d'épaisseurs très élevées (>1  $\mu\text{m}$ ). Podvorica et son équipe ont ainsi obtenu des couches de 1,7  $\mu\text{m}$  avec le benzène diazonium sur des surfaces métalliques (Figure 8).<sup>32</sup>

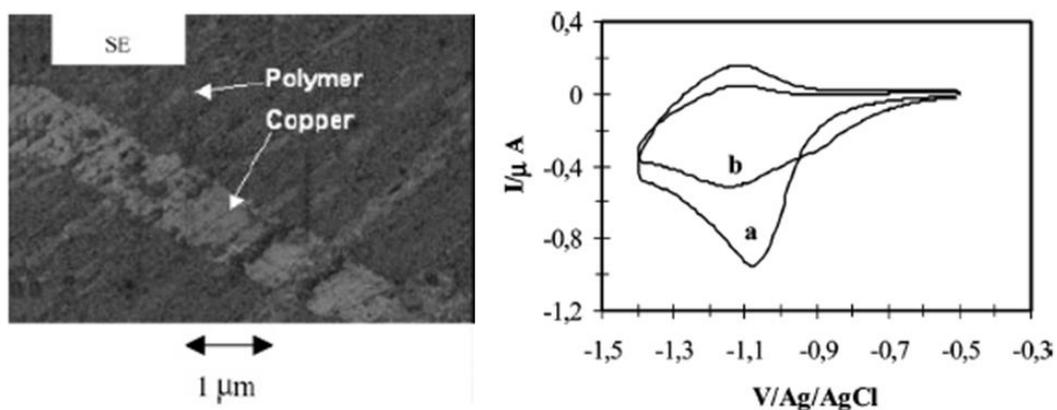


Figure 8. (Gauche) Image SEM (Scanning Electron Microscopy) d'un film de polyphénylène sur surface de cuivre et (droite) voltampérogrammes cycliques des nitrophényles greffés sur électrode nue(a) et sur une couche de polyphénylène(b). Issu de la Réf. 32.

Bien que les films décrits aient une grande épaisseur, la conductivité au sein de ces derniers a été mesurée à  $2,5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ . Cette valeur est proche de ce que McCreery et son équipe ont

déterminé<sup>33</sup> dans le cadre d'une jonction moléculaire assurée par une monocouche de phényles sur carbone (PPF) ( $2,45 \times 10^{-7}$  S/cm). Grâce à cette conductivité, le film de polyphénylène se comporte comme une électrode et il est possible d'immobiliser par voie électrochimique d'autres molécules sur la couche. Une réduction à  $-0,8$  V pendant 10 min du 4-nitrobenzène diazonium a été réalisée sur ce film et le signal redox des nitrophényles a été observé (Figure 8). D'autres études ont démontré qu'il était possible de greffer de nouvelles espèces sur une couche déjà formée, indiquant un transfert électronique au sein du film. Une couche de méthylbenzène a ainsi été déposée, après réduction au potentiel de greffage de son précurseur pendant 5 min, sur un film de nitroazobenzène.<sup>21</sup>

Afin d'étudier les propriétés électroniques des films, McCreery *et coll* ont eu recours à la spectroscopie d'absorption UV-visible. Dans une première étude,<sup>34</sup> un décalage du maximum d'absorption d'une couche de nitroazobenzène sur carbone vers les hautes longueurs d'onde (356 nm) par rapport à la molécule en solution (330 nm) a été mis en évidence (Figure 9A). Il est à noter également que cette bande d'absorption s'étend sur une plus grande gamme de longueurs d'onde (800 nm).

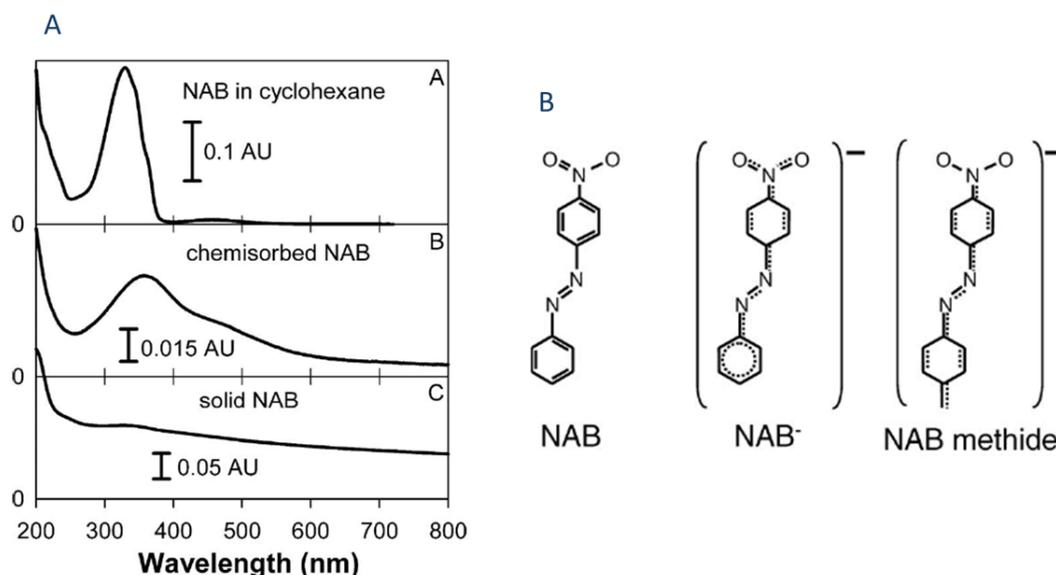


Figure 9. (A) Spectres d'absorption UV-Visible de molécules de nitroazobenzène en solution (a), immobilisées sur surface (b) ou sous forme de dépôt solide (c). (B) Représentation des formes réduites de la molécule de nitroazobenzène. Issu de la Réf. 34.

Ce décalage du maximum d'absorption vers le rouge est également observé pour deux autres diazonium immobilisés sur carbone. Il est lié à la formation du lien covalent entre les cycles aromatiques du substrat et les espèces nitroazobenzène, provoquant une délocalisation des électrons. En appliquant un potentiel réducteur sur les films, il est possible d'augmenter cet effet par modification de la structure des molécules sous une forme appelée methide (Figure 9B) et d'accentuer la délocalisation d'électrons au sein de la couche. Dans une autre étude,<sup>35</sup>

l'influence de l'épaisseur de couches de fluorène ou de nitroazobenzène sur leur spectre d'absorption UV-visible a été étudiée. Dans les deux cas l'augmentation de l'épaisseur des films ne modifie pas le maximum d'absorption mesuré sur le spectre UV-visible (Figure 10).

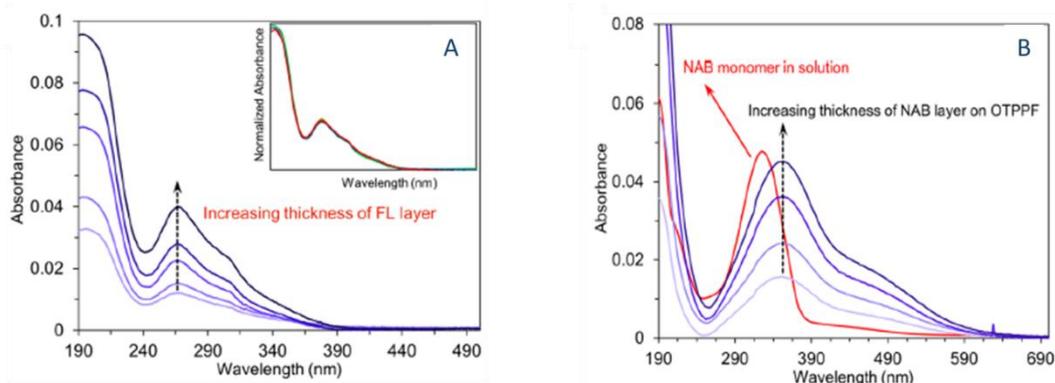


Figure 10. Spectres d'absorption UV-visible de surfaces modifiées par (A) des fluorènes et (B) des nitroazobenzènes en fonction de l'épaisseur. L'insert représente la superposition des spectres du fluorène après normalisation. Issu de la Réf. 35.

Une faible délocalisation au sein de la couche est donc supposée puisqu'un fort couplage électronique entre les molécules impliquerait un décalage vers les hautes longueurs d'onde avec l'augmentation de l'épaisseur. En associant les études de spectroscopie UV-visible avec celles de l'évolution de la densité de courant, les auteurs en concluent que le transport au sein des jonctions moléculaires s'effectue par un effet tunnel multi-étapes dont l'énergie barrière est déterminée par le gap HOMO-LUMO des espèces. Des études complémentaires en spectroscopie UV visible sur des couches d'azobenzène et de nitroazobenzène ont aussi mis en évidence une conjugaison électronique limitée au sein des films.<sup>36</sup> Des simulations théoriques portant sur l'effet de l'augmentation de l'épaisseur des films azobenzène, en considérant un greffage des molécules en para des phényles, ont été réalisées (Figure 11). Ils ont démontré un décalage progressif du maximum d'absorption vers le rouge selon le nombre de molécules immobilisés ( $n = 1$  à  $10$ ). Les résultats expérimentaux contredisent cette simulation, puisqu'aucun décalage n'a été observé en augmentant l'épaisseur, indiquant une absence de greffage en para des phényles pour les films obtenus.

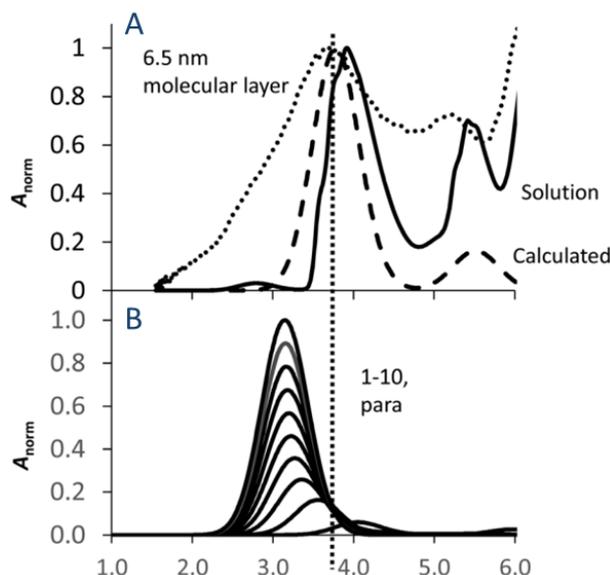


Figure 11. (A) Spectre d'absorption calculé de l'azobenzène (tiret), mesuré en solution dans le cyclohexane (trait plein) et mesuré sur un film formé sur carbone avec une épaisseur de 6,5 nm (point). (B) Spectres d'absorption calculés pour un greffage des azobenzènes en para des phényles sur carbone en augmentant le nombre de molécules immobilisées (1 à 10). Issu de la Réf. 36

L'influence de l'épaisseur des couches sur le signal redox des groupements nitrophényle a été étudiée ainsi que l'impact de la présence d'une autre couche de composition différente.<sup>37</sup> Pour ce faire, une première série d'électrodes de carbone modifiées (par réductions chronoampérométriques à des potentiels inférieurs au potentiel de réduction du diazonium sur un temps fixe) par des épaisseurs variables de nitrophényles, a été préparée. Ensuite une deuxième série d'électrodes a été préparée en associant une couche de polyphénylène, à la couche de nitrophényle (soit au-dessus, soit en dessous). L'étude du signal redox des groupements nitrophényle a ensuite été entreprise sur toutes les électrodes (Figure 12).

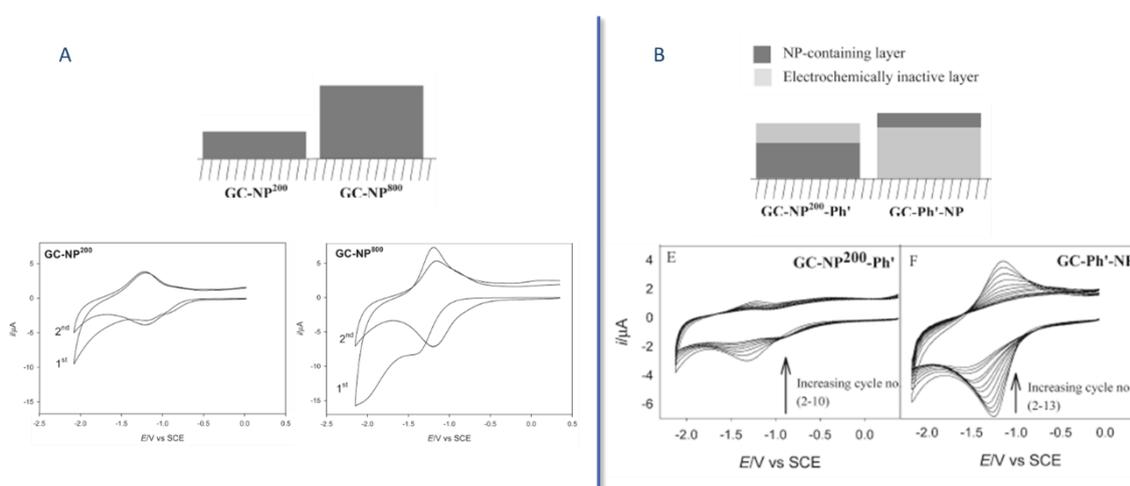


Figure 12. (A) Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des couches uniquement constituées de nitrophényles greffées à deux potentiels différents ( $E_p$ -200mV et  $E_p$ -800mV). (B) Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des couches constituées de nitrophényles et de polyphénylènes. Issu de la Réf. 37.

L'écart pic à pic du signal des groupements nitrophényle augmente jusqu'à 100 mV pour les électrodes fonctionnalisées par les deux précurseurs (Figure 12B), indiquant un ralentissement du transfert d'électron. Cette diminution est expliquée pour le film composé d'une couche de nitrophényle et d'une couche de polyphénylène (noté GC-NP<sup>200</sup>-Ph' sur la Figure 12B) par la non-polarité de cette dernière, qui diminue l'imprégnation de l'électrolyte au sein du film. Une diminution du transfert d'électrons est également obtenue en éloignant les groupements nitrophényle de l'électrode par l'intermédiaire d'une couche organique (GC-Ph'-NP). En revanche pour des films uniquement constitués de nitrophényles, et quelle que soit l'épaisseur, le signal redox des groupements nitrophényle est toujours présent avec un écart pic à pic d'environ 0 mV (Figure 12A). Cette observation indique que le transfert d'électrons est indépendant de l'épaisseur et demeure rapide et facile entre les groupements et l'électrode. Le premier balayage à des potentiels réducteurs permet de rendre le film plus poreux, en retirant les molécules physisorbées et en créant des cavités. Cette création de défauts est essentielle pour avoir un rapide transfert d'électrons au sein du film. En dépit de la détection du signal redox des nitrophényles sur des multicouches, lorsque l'épaisseur des films augmente le greffage non contrôlé des espèces permet d'aboutir à des films plus compacts rendant inaccessible une partie des espèces. Downard *et coll* ont confirmé ce fait en étudiant l'évolution de la concentration surfacique de films de nitroazobenzène en fonction de leur épaisseur.<sup>21</sup> Au-delà d'une taille de 4 nm, la concentration surfacique n'augmente plus et stagne aux environs de  $10 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> (Figure 13). De plus, les groupements azobenzène présents dans le film ne sont plus électroactifs indiquant l'obtention de couche compacte bloquant l'activité de certains groupements. La perte de corrélation entre épaisseur de couche et concentration surfacique a également été observée pour le greffage de nitrophényles sur carbone. Au-delà d'une épaisseur de 2 nm, l'électroactivité des couches commence à ralentir pour arriver au début d'une stagnation ( $15 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>) à 5 nm.<sup>31</sup> Un film complètement électroactif aurait présenté une corrélation linéaire entre concentration surfacique et épaisseur.

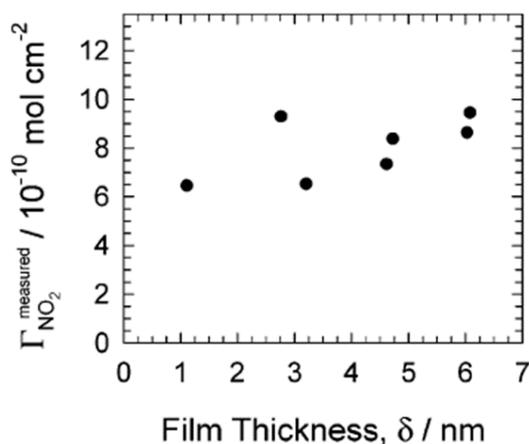


Figure 13. Evolution de la concentration surfacique en groupements nitrophényle de films de nitroazobenzènes immobilisés sur surface de carbone en fonction de leur épaisseur. Issu de la Réf. 21

#### 1.4. Comportement des couches vis à vis de sondes externes

##### 1.4.1. Porosité des films

Afin d'augmenter la compréhension de l'organisation des couches immobilisées sur surface, des études basées sur des mesures électrochimiques en présence de sondes redox externes ont été réalisées. Lagrost *et coll* ont étudiés de cette façon l'organisation de films fins et épais composés de fonctions aminophényle et acide phénylacétique en présence de plusieurs sondes redox.<sup>38</sup> Les monocouches et multicouches, obtenues par réduction à  $-0,2 \text{ V}$  et  $-1,0 \text{ V}$  respectivement pendant 300 s, ont été examinées avec des sondes de tailles différentes afin d'observer le transfert électronique. Pour une sonde de petite taille comme la tri-*p*-tolylamine, le signal redox a toujours été observé sur les films fins, supposant la formation de couches partiellement compactes ou composées de cavités. Lorsque les films épais ont été étudiés avec cette même sonde, une inhibition forte du transfert électronique a été observée pour la couche d'acide phénylacétique et partielle pour la couche d'aminophényle. La persistance du signal de la sonde pour cette surface traduit vraisemblablement la présence de pores dans la couche. Pour démontrer la formation de ces petites cavités, une sonde redox plus imposante a été utilisée (complexe de ruthénium). Contrairement aux résultats obtenus avec la tri-*p*-tolylamine, son signal est pratiquement inhibé par la couche épaisse d'aminophényles, appuyant la présence de cavités de tailles restreintes. En post-fonctionnalisant des ferrocènes sur ces films, les auteurs montrent qu'une immobilisation quatre fois plus importante est obtenue pour les couches composées de fonctions aminophényles ( $2,2 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$  au lieu de  $5,4 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  pour les couches composées de fonctions acide phénylacétique). Cette augmentation est en lien avec l'aspect plus poreux du film qui permet aux ferrocènes (molécule de petite taille) de fonctionnaliser davantage de fonctions amines.

Les sondes redox ont également été utilisées en lien avec la microscopie électrochimique à balayage SECM pour investiguer la porosité des couches à l'échelle micrométrique. Une couche de bromoethylaryle a ainsi été étudiée par SECM en présence de cinq sondes redox.<sup>39</sup> Un transfert électronique 5 à 10 fois plus élevé pour les sondes organiques que pour les sondes aqueuses a été démontré. La couche d'espèces bromoethylaryle étant hydrophobe, la pénétration des sondes aqueuses est diminuée par rapport aux sondes organiques et elles n'ont d'autres choix que de s'infiltrer dans les défauts les plus larges du film. Les auteurs ont montré que les sondes redox aqueuses passent au sein de la couche *via* les grandes cavités (50 nm) tandis que les sondes organiques peuvent s'immiscer dans des défauts 5 à 10 fois plus petits (Figure 14).

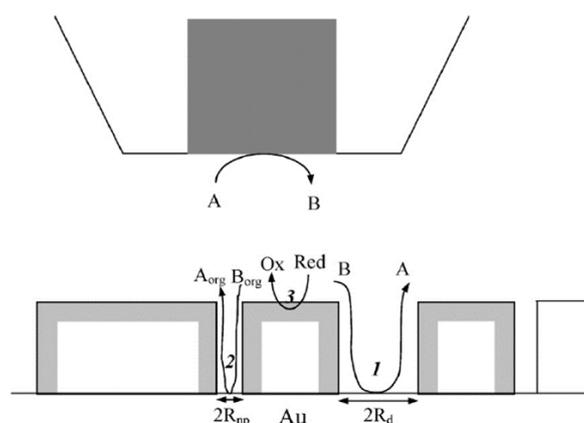


Figure 14. Représentation du transport d'une sonde redox au sein d'une couche de bromoethylaryle sur surface d'or. (1) transport de sonde organique et aqueuse dans de large pores (macropores) de rayon  $R_d$ . (2) transport des sondes organiques dans de plus petits défauts (mésopores ou nanopores) de rayon  $R_{np}$ . Issu de la Réf. 39.

Cette différence face au milieu organique et aqueux a également été observée par Downard et son équipe.<sup>29,40</sup> En modifiant le milieu dans lequel le film est passé aux ultrasons (eau, acétonitrile, éther de pétrole), puis en l'étudiant à l'aide d'une sonde redox, un changement dans ses propriétés de barrière du transfert électronique a été démontré. L'étude avec un film de méthylphényle a mis en évidence un transfert électronique moins efficace avec le ferrocyanure lorsque le film est passé aux ultrasons dans l'eau auparavant. En revanche, si le traitement de la couche se fait dans l'acétonitrile, le transfert électronique avec la sonde est amélioré (Figure 15A).

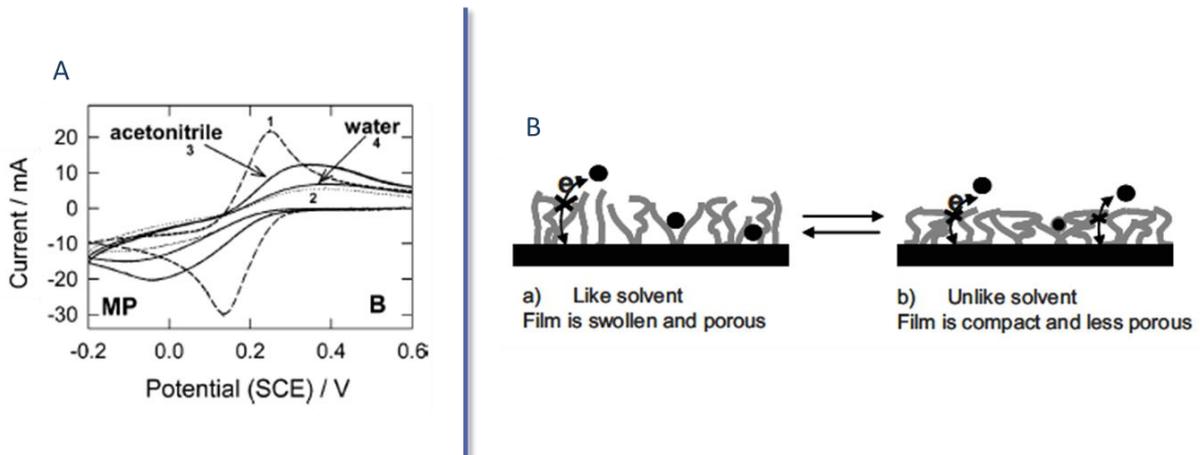


Figure 15. a) Voltampérommes cycliques enregistrés dans une solution de ferrocyanure dans 0,1 M KCl et 0,04 M de tampon phosphate ajusté à pH 7 avec NaOH concentré sur une couche de méthylphényle traitée au préalable dans l'eau ou l'acétonitrile, la courbe en pointillé représente le signal de la sonde sur électrode nue. Issu de la Réf. 29 b) Représentation du comportement d'un film face à un environnement favorable ou non. Issu de la Réf. 40.

Par des passages successifs dans les deux différents solvants il a été montré que ce comportement est réversible. Des études par microscopie à force atomique (AFM) ont permis de montrer que la masse est conservée lors de ces différents traitements. Les auteurs en concluent, dépendamment de l'espèce choisie, que la couche a tendance à se contracter dans un solvant non favorable réduisant son épaisseur ainsi que le transfert électronique. Dans un solvant favorable, celle-ci se gonfle et devient plus poreuse, augmentant son épaisseur ainsi que la facilité du transfert électronique (Figure 15B). Une autre méthode, ne faisant pas intervenir de sonde redox chimique, reposant sur la réduction de l'oxygène sur une électrode tournante, a permis de démontrer la porosité de films nitrophényles déposés sur électrode d'or.<sup>9</sup> Même si l'effet bloquant d'une couche à fonctionnalité nitrophényle a déjà été démontré en présence d'une sonde ferrocyanure, un courant de réduction a quand même pu être récolté dans le cas de l'oxygène (Figure 16).

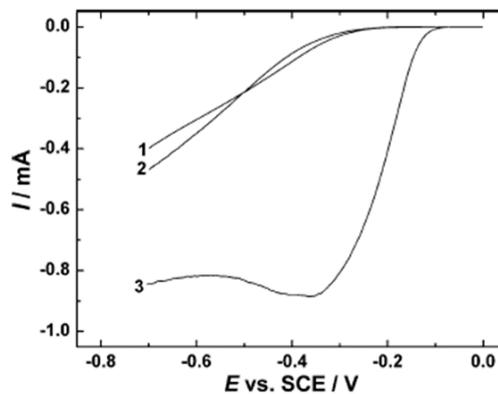


Figure 16. Courbe courant-potential de la réduction du dioxygène sur électrode d'or 1) modifiée par des nitrophényles, 2) modifiée par des décylphényles, ou 3) nue à  $\omega = 1900\text{rpm}$  et  $V = 20\text{mV/s}$ . Issu de la Réf. 9.

Les auteurs supposent que des zones actives de la surface d'or sont toujours accessibles pour la réduction du dioxygène ou qu'un transfert par effet tunnel se produit. Il est à noter que le dioxygène diffuse plus rapidement dans le milieu que les sondes redox. Des études supplémentaires sur des couches épaisses d'antraquinone immobilisées sur or ou carbone vitreux ont été réalisées et ont démontré que la présence de films épais n'empêchait pas la réduction du dioxygène.<sup>41,42</sup> En revanche ces films ont un effet bloquant face à la sonde  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ .

L'aspect poreux ou partiellement compact de ces films formés par réduction d'aryldiazonium peut être dû à plusieurs facteurs. Tout d'abord, la structure des espèces à immobiliser et la différence de réactivité des substrats jouent un rôle dans la croissance des films induisant plus ou moins de porosité. La présence de molécules physisorbées est également une source de défauts dans les couches. Le passage aux ultrasons est donc souvent utilisé pour traiter les films après leur formation. Daasbjerg et son équipe ont montré une perte de masse de 17 % lors du premier cycle d'étude d'une couche de nitrophényles non traitée aux ultrasons, suivie d'une perte de 9 % au bout des 14 cycles suivants.<sup>37</sup> Ces observations sont attribuées au départ de molécules physisorbées au sein du film. Bélanger a également supposé que les films pouvaient emprisonner des molécules de solvant, créant par la suite des cavités dans les couches.<sup>43</sup>

#### 1.4.2. Conductivité des films

Les sondes redox ont donc permis de mettre en évidence la porosité des films formés par réduction de diazonium. Elles ont également pu mettre au jour d'autres comportements intéressants de ces films. McCreery et son équipe ont ainsi démontré un phénomène de « switching » de la couche.<sup>44</sup> Lors de l'étude du transfert électronique au sein d'une couche de biphényles vis-à-vis de plusieurs sondes redox, une diminution de celui-ci a été observé. Cependant, les auteurs ont été en mesure de restaurer le transfert électronique quasiment comme sur électrode nue en effectuant un balayage à des potentiels négatifs ( $< -1,0\text{V}$ ) (Figure 17A).

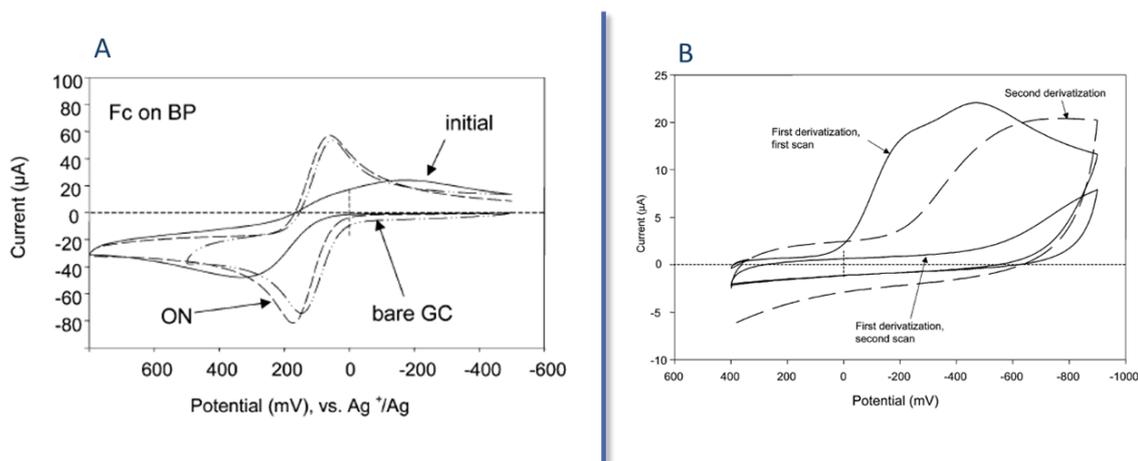


Figure 17. (A) Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans une solution de ferrocène sur électrode de carbone nue, modifiée par des biphényles « activés » (ON) ou non (initial). (B) Greffage du biphényle diazonium sur électrode nue (trait plein, 2 cycles) ou sur une couche de biphényle (trait pointillé). Issu de la Réf. 44.

Pour mettre en évidence le meilleur transfert d'électrons après réduction, un autre diazonium a été réduit par voie électrochimique sur la couche de biphényle « activée ». Sa vague de réduction a été observée (Figure 17B), confirmant l'augmentation du transfert électronique après « activation ». L'hypothèse avancée repose sur une réorganisation de la couche sous forme quinoïde induite par l'injection des électrons lors des balayages à bas potentiel et entraînant l'exaltation du transfert d'électrons. L'équipe de McDermott a par la suite étendu cette étude à un film de nitroazobenzène sur carbone en présence de sept sondes redox.<sup>45</sup> Parmi les sondes redox utilisées, la dopamine requiert la présence d'un site d'adsorption (sur la surface de carbone) pour une rapide oxydation, ce qui permet d'avoir des informations sur les cavités présentes dans la couche. L'observation du signal de la dopamine sur une couche de nitroazobenzène, a permis de mettre en évidence un blocage du transfert électronique, que la couche soit « activée » ou non. Les films ne possèdent donc pas de défauts suffisamment larges pour permettre à la sonde d'accéder à l'électrode. L'étude en présence des six autres sondes redox, choisies pour leurs différentes réactivités face à l'électrode de carbone, a montré un comportement similaire à celui décrit par McCreery : une fois que la couche de nitroazobenzène est « activée » par balayage à des potentiels bas, les signaux des sondes redox sont restaurés pratiquement comme sur électrode nue. Cependant, McDermott et McCreery ont tous deux pu noter que cette « activation » n'est pas réversible. En effet, la réorganisation structurelle sous forme quinoïde augmente l'interaction entre les molécules et l'effet de « stacking » empêche un retour à la forme d'origine.

Par la suite, l'étude de films de 1-(2-bisthiényl)-4-aminobenzène sur électrode de carbone en présence de ferrocène a permis de mettre en évidence un nouveau comportement.<sup>46</sup> Le film est totalement bloquant dans la gamme de potentiel où le signal redox de la sonde est censé être

observé. Un potentiel plus élevé doit être appliqué sur l'électrode fonctionnalisée (0,65 V au lieu de 0,4 V) pour observer le pic d'oxydation du ferrocène (qui reste stable après plusieurs cycles). Cependant, aucun signe de réduction n'est observé. Pour approfondir cette étude, des sondes redox variées ont été utilisées sur le même type de film.<sup>47</sup> Pour des sondes possédant un potentiel redox inférieur à celui des espèces composant la couche, le film bloque leur signal, se comportant comme une diode.

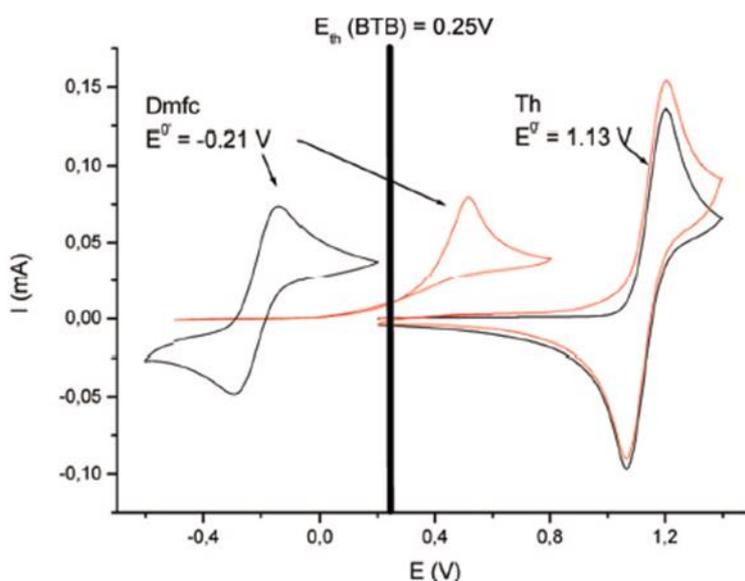


Figure 18. Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur électrode nue (noir) et électrode modifiée par des dérivés thiophène (rouge) en présence de sondes redox décaméthylferrocène et thianthrene. Issu de la Réf. 47.

Le courant ne passe au sein de la couche que dans une seule direction. En effet, sur une couche de dérivé de thiophène, le pic d'oxydation du decaméthylferrocène n'est visible qu'à un potentiel bien supérieur (0,53 V) à celui observé sur électrode nue (-0,21 V, Figure 18). Le courant est donc bloqué au niveau de la gamme de potentiel de la sonde jusqu'au potentiel redox de la couche. Le pic de réduction du decaméthylferrocène n'est pas visible au balayage retour et le courant est de nouveau bloqué par le film. En revanche, lors de l'étude d'une sonde de thianthrene possédant un potentiel redox supérieur (1,13V) à celui de la couche de thiophène (0,25V), le film se comporte comme une électrode et le courant passe dans les deux directions. Le signal de la sonde sur électrode nue et modifiée est similaire. Les auteurs ont ensuite réussi à abaisser le potentiel de transition entre couche isolante et couche conductrice (de 0,5 V à 0,4 V) en immobilisant des oligomères de 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) sur carbone vitreux.<sup>48</sup>

Pour finir, on peut également ajouter que la réduction de diazoniums a également été exploitée dans la formation de jonctions moléculaires, mettant en avant leur bonne capacité à transférer le courant entre deux électrodes.<sup>49</sup> L'étude des mécanismes de transport électronique ayant lieu

au sein de la couche a été réalisée en fonction de l'épaisseur des films. Pour des épaisseurs de 2 à 5 nm, il a été démontré qu'un transport par effet tunnel domine et ne dépend pas de la nature de l'espèce immobilisée.<sup>50</sup> Pour des épaisseurs supérieures à 5 nm, ce transport devient dépendant de la nature de l'espèce immobilisée et le transport s'effectue par effet de « hopping ».<sup>51</sup>

L'étude des couches formées par réduction de diazonium avec des sondes redox a permis de montrer qu'il est difficile d'obtenir des couches parfaitement compactes. Leur structure dépend également du milieu dans lequel elle se trouve (solvant favorable, non favorable). Selon la nature des espèces immobilisées, ces films présentent des comportements plutôt intéressants. Ils peuvent se comporter comme une diode ou même comme une électrode après « activation » de la couche, augmentant leur utilisation potentielle.

Pour franchir un pas supplémentaire vers de potentielles applications, mais également pour faciliter la compréhension du comportement des films formés et mieux maîtriser à la fois leur reproductibilité et leurs propriétés, de nombreuses méthodes permettant le contrôle de leur épaisseur ont vu le jour ces dernières années. Le paragraphe suivant a pour objectif de les présenter.

### 2. Stratégies de contrôle du greffage

Le greffage d'aryldiazonium est une méthode très efficace pour former des films robustes sur une grande variété de surfaces. L'inconvénient de cette technique est lié à la formation de radicaux aryles très réactifs produits lors de la réduction des diazoniums qui conduisent à des films d'épaisseurs variées avec des capacités de transfert électronique inhomogènes. Le contrôle de ces films à la stricte monocouche est un enjeu primordial pour offrir des surfaces fonctionnelles aux propriétés maîtrisées. L'accessibilité et la disponibilité des espèces immobilisées sont ainsi optimisées et permettent une communication efficace entre le substrat, les espèces et le milieu extérieur.

Depuis le début des années 2000, quelques techniques de contrôle du greffage ont été proposées et améliorées.<sup>52</sup> Les premières stratégies envisagées ont été de contrôler la concentration en espèces diazonium ou encore d'agir sur le temps de greffage.<sup>20,30</sup> Même si elle a permis d'agir sur l'épaisseur des couches, cette stratégie ne permet pas le contrôle des films à la monocouche stricte et nécessite de réadapter le protocole pour chaque diazonium utilisé. De nouvelles méthodes moins aléatoires ont donc ensuite vu le jour. Deux grandes voies de contrôle se dégagent de ces propositions à savoir une méthode basée sur la modification de la structure du

motif organique immobilisé et une autre sur la limitation de la concentration locale des espèces à l'interface électrode/solution.

### 2.1. Modification du motif organique.

Les différentes stratégies présentées dans ce paragraphe font intervenir la présence de groupements spécifiques dans la structure de l'espèce à immobiliser. Elles exploitent l'encombrement stérique et/ou la protection de fonctions chimiques.

#### 2.1.1. Méthode de « formation-dégradation » de la couche

L'une des premières méthodes à voir le jour est celle de l'équipe de Daasberg et Pedersen en 2007.<sup>53</sup> Elle repose sur l'immobilisation de précurseurs diazonium possédant une fonction disulfure. Une fois la couche formée, celle-ci est soumise à un potentiel réducteur qui provoque le clivage des ponts disulfures. Cette « dégradation » permet, en modulant la réduction, de contrôler l'épaisseur de la couche et d'aboutir à une monocouche de 1,5 nm aux terminaisons thiophénolates. Ce procédé de dégradation a ensuite été exploité sur des diazoniums portant des fonctions hydrazones (Figure 19).<sup>54</sup> Une fois le film formé, ces espèces ont été hydrolysées pour donner des monocouches aux terminaisons aldéhydes. Ce greffage a été reporté dans deux milieux différents, organique et aqueux. Afin de démontrer l'intérêt de cette méthode, les auteurs ont comparé la monocouche à fonctionnalité aldéhyde, obtenue après hydrolyse des hydrazones, avec une couche obtenue après réduction électrochimique du formylbenzène diazonium. La monocouche issue de la technique de « formation-dégradation » montre une réponse électrochimique proche du benzaldéhyde en solution en raison de la couche très fine obtenue qui permet un transfert électronique rapide. Le greffage électrochimique de l'aldéhyde, quant à lui, ne permet pas d'accéder à une telle réponse et ce même en limitant le temps de greffage.

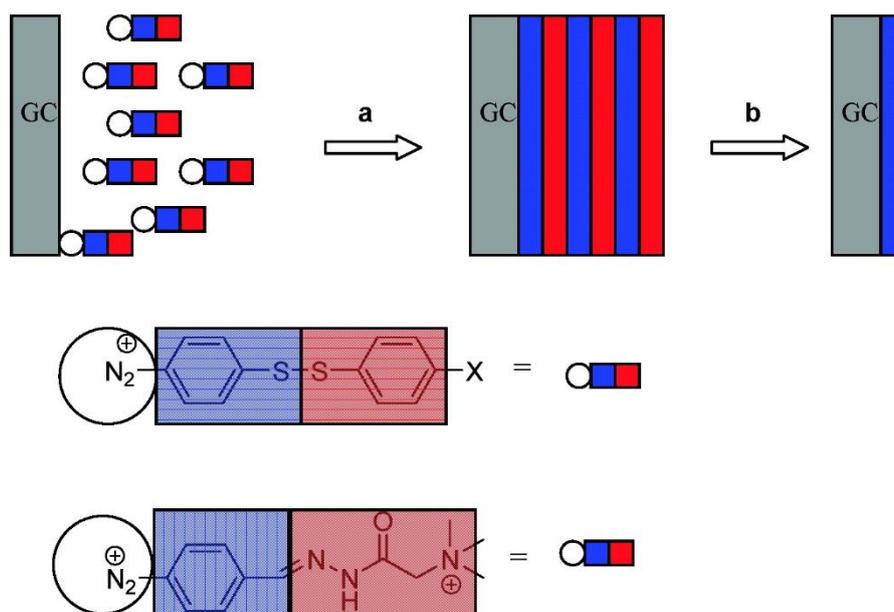


Figure 19. Représentation de la technique de "formation-dégradation". Issu de la réf. 54

### 2.1.2. Utilisation de groupements encombrants.

Une autre voie de contrôle de l'épaisseur des films consiste à limiter l'attaque des radicaux aryles sur les espèces déjà immobilisées. Pour ce faire l'équipe de Pinson a d'abord proposé l'utilisation de molécules portant des fonctions *tert*-butyle en position 3 et 5 du diazonium.<sup>55</sup> Le fait de substituer ces positions bloque les sites réactifs et empêche la formation de multicouches. Selon la nature de la surface (cuivre, or ou silicium), des couches de 1 à 1,6 nm ont été obtenues. En revanche, le 3,5-trifluorométhylbenzène diazonium à lui, conduit à des couches de 16 nm dans les mêmes conditions de greffage. Pour approfondir cette étude, différents diazoniums, portant des groupements plus ou moins imposants (méthyle, méthoxy, éthyle, *tert*-butyle) sur les différentes positions du cycle aromatique (2, 3, 4, 5 et 6), ont été réduits sur surface de cuivre.<sup>56</sup> Pour la dizaine d'espèces étudiées, une seule monocouche de 1,5 nm a été obtenue avec le 3, 5 bis *tert*-butylbenzène diazonium. Les autres molécules conduisent à des films d'épaisseurs comprises entre 12 et 47 nm tandis que la substitution en position 2 et 6 du diazonium entraîne une inhibition totale du greffage des molécules sur la surface. La limitation du greffage n'est donc possible qu'avec des groupements suffisamment encombrants et devant se trouver sur les positions 3 et 5 du cycle par rapport au diazonium. L'équipe de De Feyter a réétudié le greffage du 3,5 bis *tert*-butylbenzène diazonium en étendant les techniques d'analyses de la couche, notamment avec l'analyse Raman et STM.<sup>57</sup> Dans ces travaux, les réductions électrochimiques du 4-nitrobenzène diazonium et du 3,5 bis *tert*-butylbenzène diazonium ont été comparés sur surface de HOPG. Les études Raman ont été exploitées pour observer l'évolution de la bande D des espèces après greffage. Cette bande est

reliée à la formation de défauts à la surface, notamment l'apparition de liens covalents qui vont modifier l'hybridation des carbones concernés. Grâce à elle, il est possible de remonter à un degré de fonctionnalisation des espèces. Une plus grande intensité de bande D a été obtenue pour les espèces *tert*-butylbenzène, indiquant un greffage plus efficace qu'avec le nitrobenzène. Ces observations ont été validées par les analyses STM qui permettent de mettre en évidence les liens covalents. Le calcul du diamètre des zones fonctionnalisées par le nitrobenzène diazonium a conduit à une valeur de 1,6 à 2,7 nm, beaucoup trop large pour correspondre à une seule molécule et donc cohérent avec la formation d'amalgames alors que les résultats obtenus avec le *tert*-butylbenzène diazonium ont abouti quant à eux à une fonctionnalisation plus étendue et homogène de la surface (Figure 20), concordant avec une plus grande intensité de la bande D en Raman. Le diamètre calculé pour ces zones est constant et correspond à la taille d'une molécule.

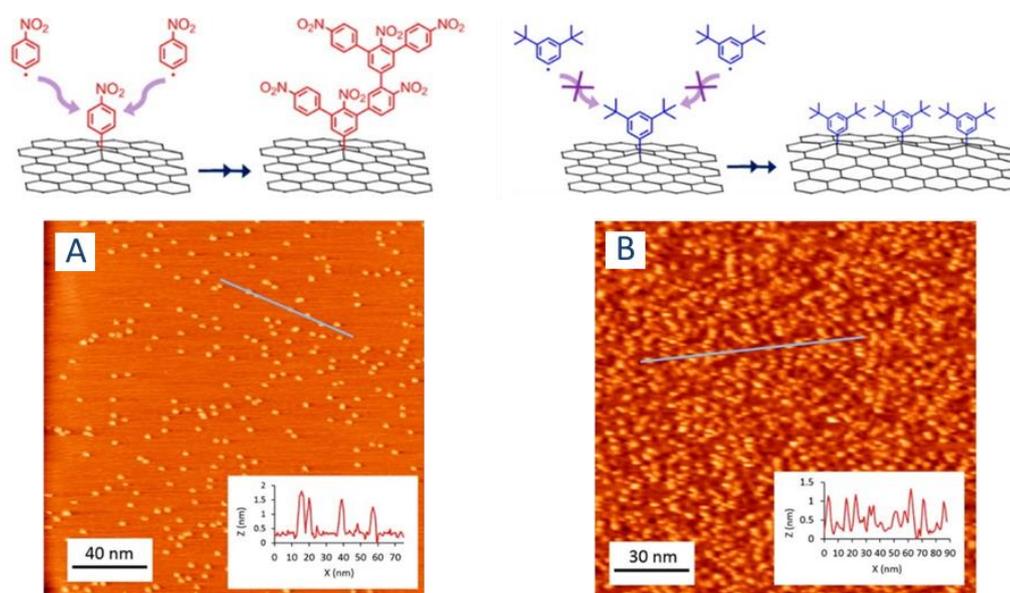


Figure 20. Représentation schématique de la formation des couches et images STM sur HOPG des films obtenus après réduction dans une solution contenant 1mM (A) du nitrobenzène diazonium et (B) du 3,5 bis *tert*-butylbenzène diazonium. Issu de la réf. 57.

Les auteurs ont, par la suite, exploité les résultats obtenus avec les films à fonctionnalité 3,5-*tert*-butylbenzène pour y former des « nano-enclos ». Des espèces greffées ont été retirées par endroit par la pointe STM, et les parties de la surface ainsi libérées ont ensuite été mises à profit pour l'immobilisation d'arrangements supramoléculaires.<sup>58</sup> Cette méthode de formation de monocouches avec le 3,5-*tert*-butylbenzène diazonium reste limitée du fait que les groupements immobilisés ne sont pas fonctionnels.

De récents travaux de l'équipe de De Feyter ont montré qu'il était possible d'immobiliser d'autres groupements en exploitant leur encombrement stérique.<sup>59</sup> Cette étude repose sur le fait de fonctionnaliser systématiquement les positions 3, 4 et 5 du cycle aromatique portant le

diazonium. La taille minimale du groupement à substituer et l'influence de la nature des substituants (donneur ou attracteur) ont été examinés. Pour cela, le greffage de cinq diazoniums portant des fonctions acide carboxylique, ester, méthoxy, méthyle ou nitro a été réalisé sur surface de HOPG. Les résultats AFM ont montré dans un premier temps l'obtention de monocouches pour tous les diazoniums (0,5 nm à 1 nm). Dans un deuxième temps les études par STM couplées aux études Raman ont pu donner une appréciation du degré de fonctionnalisation par ces espèces. Les diazoniums portant des groupements donneurs forment des films avec de hauts degrés de fonctionnalisation (Figure 21A) tandis que les groupements attracteurs limitent cette immobilisation (Figure 21B) (les zones fonctionnalisées sont peu visibles sur l'image STM de la Figure 21a du fait de leur plus grand nombre par rapport à la Figure 21b).

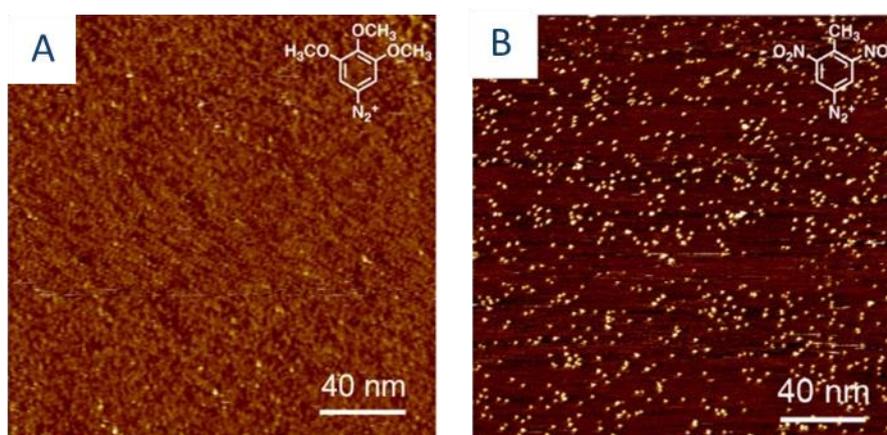


Figure 21. Images STM de surface HOPG modifiées par réduction dans une solution contenant 1mM de (A) 3,4,5-triméthoxybenzène diazonium et (B) 3,5-dinitro-4-méthylbenzène diazonium. Issu de la réf. 59.

Ces travaux montrent qu'il est donc possible d'immobiliser des groupements fonctionnels capables de bloquer l'attaque des radicaux. L'obligation de substituer trois fois le cycle aromatique demeure cependant contraignante.

En 2012, Lagrost *et coll* ont proposé une nouvelle voie d'obtention de monocouches en immobilisant des calix[4]arènes sur surfaces d'or et de carbone.<sup>60</sup> Quatre fonctions diazonium en para de phénols sont incorporées lors de la synthèse de ces macrocycles. Lors d'une première étude, les phénols ont été substitués par des chaînes n-propyle et une fonction acide carboxylique. L'étude par AFM de ces molécules greffées a mis en évidence l'obtention d'un film de 1,3 nm, cohérent avec une monocouche, puisque la taille d'un calixarène est estimée à 1 nm. L'ellipsométrie a permis de confirmer ces résultats puisqu'une épaisseur de 1,1 nm a été déterminée avec cette technique. La limitation du greffage avec ces espèces provient de la géométrie des calix[4]arènes (Figure 22A). La co-existence des quatre fonctions diazonium sur un même côté du macrocycle (face large) force la molécule à présenter au milieu extérieur les

groupes fonctionnels situés à l'opposé (face étroite). Cette orientation, combinée à la structure de cette molécule, permet de rendre impossible l'attaque de radicaux sur la monocouche déjà formée.

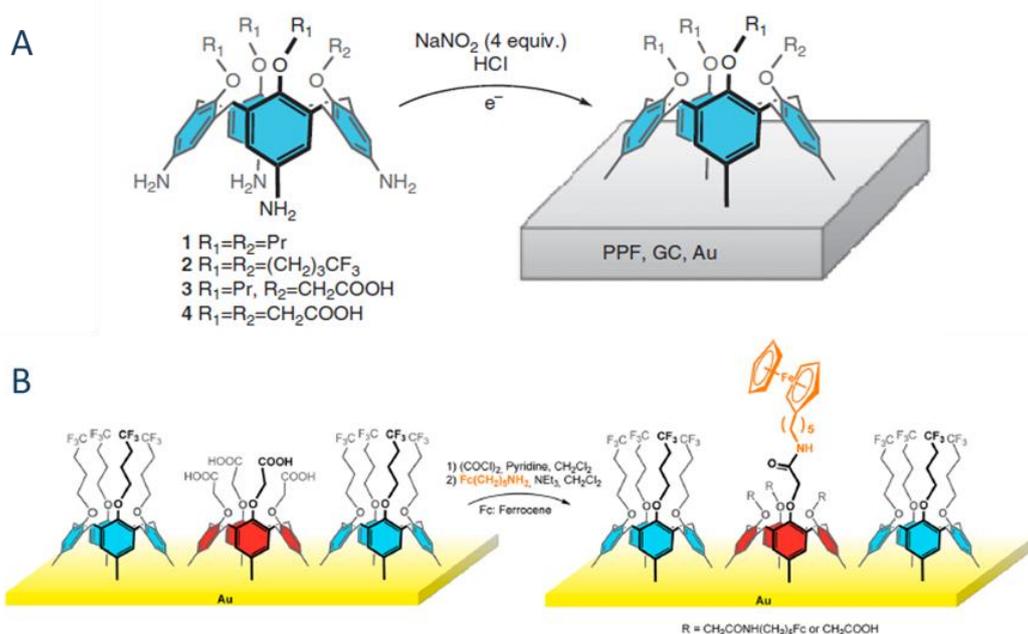


Figure 22.(Aa) Schéma du greffage des calix[4]arène diazonium. Issu de la réf. 60. (B) Représentation de couches mixtes post-fonctionnalisées. Issu de la réf. 61.

Afin d'apporter une caractérisation supplémentaire de la surface, une étape de post-fonctionnalisation avec du ferrocène a été réalisée pour accéder à une estimation de la concentration surfacique en molécules calixarènes. La concentration surfacique obtenue est de  $6,9 \pm 0,6 \times 10^{-11}$  mol/cm<sup>2</sup>. Des valeurs proches de celles-ci sont également reportées pour l'immobilisation de calixarènes en tant que SAM sur or ou sur silicium. Depuis ces travaux, de nombreuses études sur ces composés ont été entreprises. La fonctionnalisation simultanée de deux calix[4]arènes, *via* le contrôle de leur concentration, a été proposée pour générer des couches mixtes (Figure 22B).<sup>61</sup> Les mesures d'angle de contact et par XPS ont permis de confirmer le greffage de ces deux molécules dans les mêmes proportions que les quantités engagées en solution. Dans une autre étude, le greffage d'un macrocycle portant une seule fonction diazonium a démontré qu'il était possible d'aboutir à une monocouche aussi robuste et compacte que celle obtenue à partir d'un macrocycle portant quatre fonctions diazonium.<sup>62</sup> Le greffage de calix[4]arènes a ensuite été généralisé sur une grande variété de substrats. Des nanoparticules d'or<sup>63</sup> ont ainsi été modifiées puis des polymères, du verre ou encore des surfaces de germanium.<sup>64</sup> L'exploitation de ces molécules pour diverses applications a été présentée : reconnaissance d'espèces en milieu aqueux, propriétés « antifouling » de biomolécules ou formation de surfaces hydrophobes.

Une autre stratégie de greffage utilisant des espèces à fort encombrement stérique a été reportée en 2016 par l'équipe de Lacroix.<sup>65</sup> Dans leurs travaux, l'immobilisation d'un complexe de ruthénium sur surface de carbone a été présentée. Une comparaison est faite entre un complexe de ruthénium portant des bipyridines (**2**) et un autre, plus encombrant, possédant des groupements dihexylfluorene sur les bipyridines (**1**) (Figure 23A).

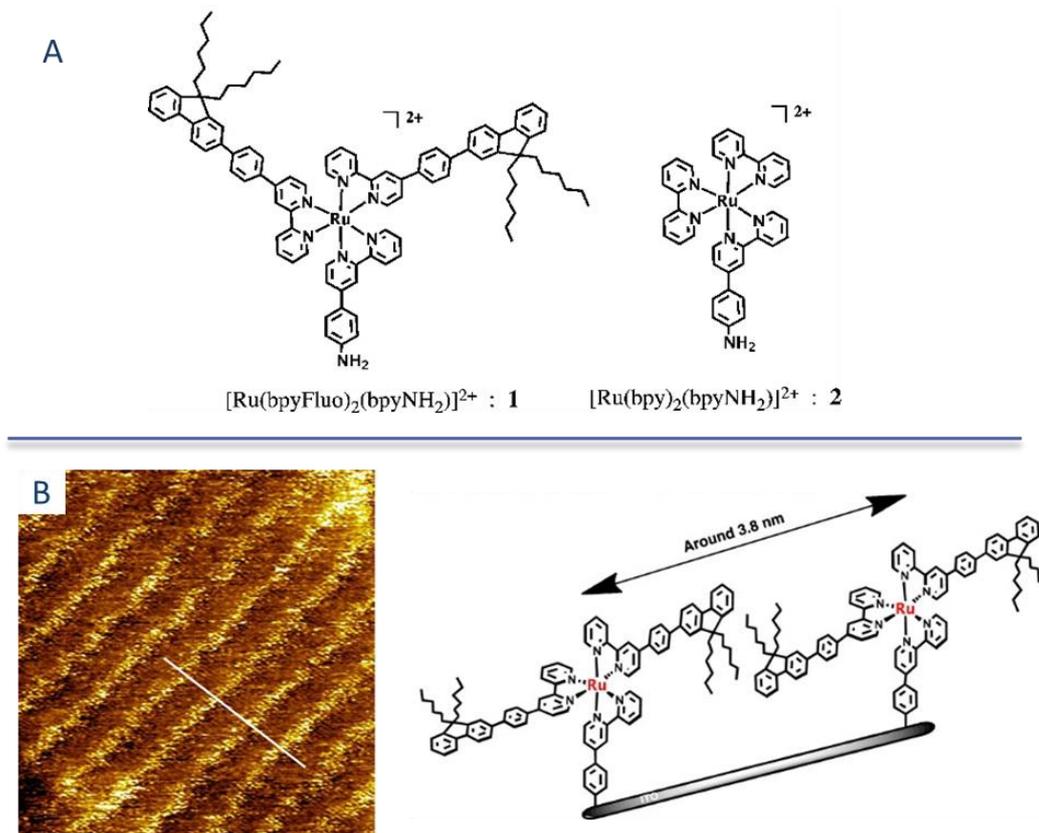


Figure 23. (A) Structure des complexes de ruthénium utilisés pour former des monocouches (complexe 1) et des multicouches (complexe 2). (B) Image STM de l'organisation d'un film obtenu à partir du complexe 1. Issu de la réf. 65.

Lors de l'immobilisation du complexe **2** sur surface HOPG, une multicouche a été obtenue tandis qu'une limitation à la monocouche a été observée avec le complexe **1**. Les analyses par scratching AFM et nanolithographie ont démontré une formation homogène et compacte de ce film, d'une épaisseur comprise entre 2 - 2,5 nm ou 2,5-3 nm respectivement, ce qui est cohérent avec la taille théorique du complexe de ruthénium **1**. De plus avec ces espèces, pour la première fois, une auto-organisation des molécules sur la surface de HOPG a été observée (Figure 23B). Les images STM montrent des rangées de molécules espacées d'une valeur de 3,8 nm, ce qui correspond à la dimension de deux ligands. Les interactions entre la molécule et le substrat ainsi que les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les ligands seraient à l'origine de cette organisation.

## 2.1.3. Méthode de « protection-déprotection »

Afin de développer des monocouches réactives, et d'offrir une plus grande variété de fonctions immobilisables, Hapiot et son équipe ont combiné les deux méthodes précédentes (clivage de fonctions immobilisées et utilisation de groupements encombrants) et proposé une nouvelle voie en 2010.<sup>66</sup> L'immobilisation d'un aryldiazonium portant une fonction éthyne protégée par un groupement encombrant, bloquant l'attaque des radicaux, a été décrite. Après formation, la couche doit être déprotégée (« dégradation ») pour laisser place à une surface réactive, à fonctionnalités éthyne. La fonction protectrice majoritairement exploitée par les auteurs est le tri(isopropyl)silyl (TIPS) qui sera dans une autre étude, comparée avec deux autres groupements protecteurs, le triéthylsilyl (TES) et le triméthylsilyl (TMS) (Figure 24).<sup>67</sup> A la suite de la déprotection, les analyses par AFM ont validé l'obtention d'une monocouche d'éthyne de 0,6 nm d'épaisseur sur surface de carbone. En comparaison, une réduction électrochimique du 4-(éthynyl)benzène diazonium a été réalisée et a abouti à la formation d'une multicouche de 6 nm d'épaisseur. L'avantage de la méthode de « protection-déprotection » est qu'elle laisse à disposition des fonctions réactives pour d'éventuelles post-fonctionnalisations. Les auteurs ont ainsi immobilisé le ferrocène par une réaction de Huisgen 1,3-dipolaire (chimie click). L'étude électrochimique de cette espèce a donné accès à la concentration surfacique en espèces électroactives soit  $4,4 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>. L'immobilisation de cette même molécule sur une multicouche d'éthyne a conduit à une valeur deux fois moins importante. Cette étude comparative met en évidence l'intérêt d'utiliser la méthode de « protection-déprotection » pour obtenir des surfaces plus réactives. Même si les valeurs qui en découlent ne sont qu'approximatives, il est à noter que la post-fonctionnalisation d'une monocouche par le ferrocène, est souvent utilisée pour estimer la quantité d'espèces immobilisées suite à la réduction du diazonium. Cependant, puisque la réaction de chimie click n'intéresse pas toutes les espèces éthyne, les valeurs obtenues ne reflètent pas la quantité réelle d'espèces greffées.

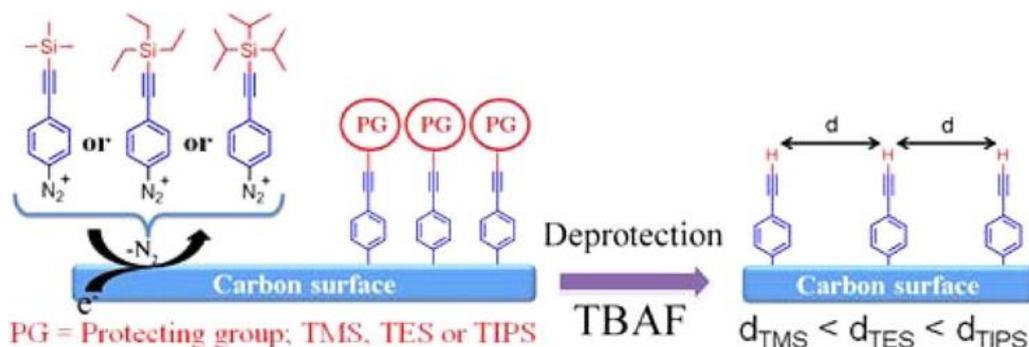


Figure 24. Représentation de la méthode "protection-déprotection". Issu de la réf. 67.

Cette technique de « protection-déprotection » est l'une des plus utilisées jusqu'à ce jour pour contrôler le greffage puisqu'elle garantit la formation de monocouches réactives avec un degré de fonctionnalisation modulable. L'équipe d'Hapiot a démontré l'efficacité de sa technique en immobilisant des groupements tetrathiafulvalene (TTF) pour former une monocouche de type donneur (Figure 25A).<sup>68</sup> Le film obtenu a ensuite été mis en présence de trois accepteurs, le tetracyanoquinodimethane (TCNQ), le 2,5-difluorotetracyanoquinodimethane (TCNQF<sub>2</sub>) ou le 2,3,5,6-tetrafluorotetracyanoquinodimethane (TCNQF<sub>4</sub>) pour former des complexes de type donneur-accepteur sur la surface. Selon la force de l'accepteur, différents types de complexes de transfert de charge sont obtenus (de neutre à totalement ionique).

L'exploitation de cette technique de « protection-déprotection » a également été mise à profit pour l'immobilisation de biomolécules (peroxydase de raifort) pour l'électrocatalyse de la réduction du peroxyde d'hydrogène sur surface de carbone (Figure 25B).<sup>69</sup>

L'équipe de Liu a, à plusieurs reprises, utilisé cette technique pour immobiliser sur nanotubes de carbone et sur graphène une porphyrine de fer<sup>70</sup> ou des complexes de cuivre pour l'électrocatalyse de la réduction du dioxygène (Figure 25C).<sup>71,72</sup> Une très bonne activité de leur dispositif vis-à-vis de l'ORR a été démontrée, rivalisant avec le platine, couramment utilisé dans les piles à combustibles.

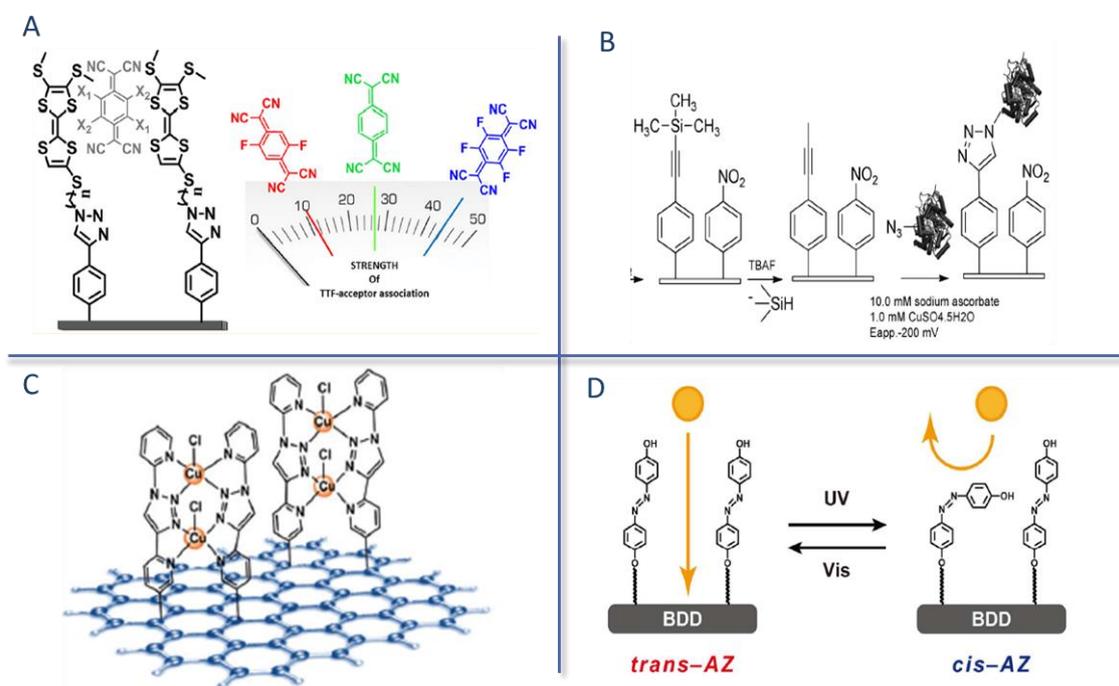


Figure 25. Post-fonctionnalisations d'une plateforme d'éthynyle, obtenue avec la méthode de protection-déprotection, pour (A) des groupements TTF, (B) la peroxydase de raifort, (C) un complexe de cuivre, (D) des fonctions azobenzène photoréversibles. Issu des refs.68, 69, 71 et 73 respectivement.

Des surfaces de diamant ont également été fonctionnalisées à l'aide de groupements protecteurs pour immobiliser par la suite des azobenzènes et proposer un matériau superconducteur photoréversible, (Figure 25D).<sup>73</sup>

Cette méthode de protection-déprotection a été étendue à d'autres fonctions. Hapiot et Downard ont ainsi proposé la protection de fonctions acides carboxyliques avec le 9-fluorenylméthyl sur surface de carbone (Figure 26A).<sup>74</sup> Le greffage, avec ce type de groupement protecteur, n'est pas limité à une monocouche et des films composés de 2 à 3 couches de molécules ont été obtenus. Cependant, à la suite de la déprotection, une épaisseur de 0,4 nm a été mesurée, cohérente avec la taille d'une molécule d'acide 4-méthylbenzoïque (0,6 nm). Ces surfaces d'acides carboxyliques peuvent ensuite être engagées dans une post-fonctionnalisation avec une amine *via* un couplage peptidique.

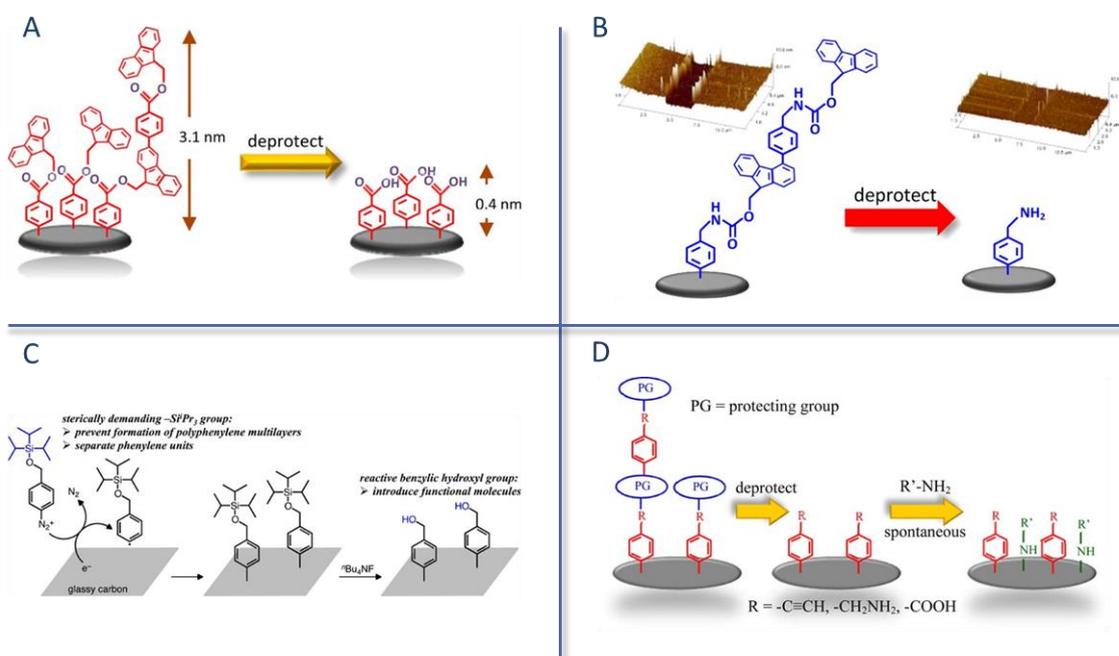


Figure 26. Préparation de monocouches à terminaison (A) acide carboxylique, (B) amine, (C) hydroxyle. Issu des réfs. 74, 75 et 76 respectivement. (D) Préparation de couches mixtes avec la méthode de protection-déprotection suivie d'une oxydation d'amine. Issu de la réf. 78.

Le procédé inverse a alors été envisagé, à savoir l'immobilisation d'une amine protégée pouvant être couplée avec un acide carboxylique après déprotection (Figure 26B).<sup>75</sup> Deux groupements protecteurs ont été étudiés le *tert*-butyloxycarbonyl (Boc) et le fluorenylméthoxyloxycarbonyl (Fmoc). Après la déprotection, une monocouche d'aminophényle (0,4 nm) a été obtenue. Une post-fonctionnalisation par couplage peptidique *via* un dérivé du ferrocène, portant un acide carboxylique, a été réalisée. Les valeurs expérimentales de concentration surfacique obtenues sont proches de celles théoriques (entre  $1,7$  et  $2,5 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> pour des valeurs théoriques entre  $0,5$  et  $1,2 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>).

Une publication de Tilley en 2015 a décrit la protection de fonctions hydroxyle avec le groupe TIPS sur surface de carbone (Figure 26C).<sup>76</sup> Pour quantifier le nombre d'espèces immobilisées, le groupe hydroxyle a été transformé en azoture afin d'y post-fonctionnaliser un dérivé du ferrocène. Une concentration surfacique de  $8 \times 10^{-11}$  mol/cm<sup>2</sup> (valeur théorique de  $1,6 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>) a été calculée. Les deux réactions chimiques nécessaires pour immobiliser le ferrocène et atteindre cette valeur impliquent cependant une quantité non négligeable d'espèces n'ayant pu réagir. Il est donc délicat de conclure sur cette valeur.

L'immobilisation de groupements aryle portant des fonctions protectrices encombrantes implique un espace important entre les espèces au sein de la monocouche formée lié à leur encombrement stérique. Après déprotection, les espèces réactives sont davantage disponibles et efficaces mais l'espace laissé entre elles peut représenter un inconvénient. Pour remédier à ce problème, une deuxième immobilisation, soit par réduction de diazonium<sup>77</sup> soit par oxydation d'amine<sup>78</sup> (Figure 26D) a été proposée, donnant ainsi accès à des couches de composition mixte.

Ces méthodes de contrôle de greffage induisent la formation de couches fines mais impliquent l'utilisation de molécules spécifiques, nécessitant de nombreuses étapes de synthèse. D'autres voies de contrôle ont donc été proposées pour s'affranchir de ces inconvénients.

## 2.2. Limitation de la concentration d'espèces diazotées à l'électrode

Ces méthodes consistent à réduire la concentration en précurseurs diazonium à l'interface électrode/solution. Elles utilisent soit l'ajout d'agent chimique capable de limiter cette concentration, soit l'influence du milieu sur la diffusion des espèces jusqu'à l'électrode.

### 2.2.1. Utilisation de liquides ioniques

Les liquides ioniques constituent un milieu intéressant puisqu'ils permettent de s'affranchir de solvant, sont réutilisables et possèdent une bonne conductivité et stabilité électrochimique. La fonctionnalisation de diazoniums dans un liquide ionique a d'abord été proposée par l'équipe de Tour.<sup>79</sup> Des nanotubes de carbone ont été fonctionnalisés en milieu liquide ionique pour remédier à l'utilisation de solvants durs comme l'acide sulfurique fumant ou l'ammoniac liquide. Divers diazoniums ont été réduits dans plusieurs liquides ioniques à base d'imidazolium, portant des chaînes alkyles de longueurs variées, à température ambiante et le degré de fonctionnalisation des nanotubes a été suivi par spectroscopie Raman. En 2006, l'équipe de Dai a proposé la synthèse d'un liquide ionique directement porté par le diazonium à immobiliser.<sup>80</sup> L'espèce a été greffée par décomposition thermique ou électrochimique, sur

carbone et des concentrations surfaciques de  $3,28 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> et  $6,07 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> ont été obtenues respectivement. Bien que cette technique ait démontré de bons résultats, elle semble difficilement généralisable.

La réduction de diazoniums dans des liquides ioniques a été approfondie par la suite par plusieurs équipes qui ont étudié l'influence de la nature et de la viscosité du liquide. L'équipe de Szunerits a démontré une fonctionnalisation sur des électrodes de carbone vitreux par du bromobenzène et du nitrophénylazobenzène diazonium dans des liquides ioniques hydrophiles ou hydrophobes.<sup>81</sup> Le calcul de la concentration surfacique en groupements nitrophényle a montré une immobilisation similaire dans ces deux milieux soit  $4,23 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> (hydrophile) et  $4,88 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> (hydrophobe). En 2013, Bélanger et son équipe ont montré qu'il était possible, dans un liquide ionique protique, de former le dérivé diazonium in situ à partir de l'amine correspondante et de le réduire pour conduire à la formation d'une couche fine (1 à 2 couches de molécules).<sup>82</sup> Que le chlorobenzène ou le nitrobenzène diazonium aient été formés in situ ou non, les couches obtenues ont présenté des résultats similaires. L'étude des couches à fonctionnalité nitrophényle a démontré la formation d'une monocouche présentant une épaisseur de 1,5 nm et une concentration surfacique de  $9 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>. Ces valeurs correspondent également à celles reportées dans les liquides ioniques aprotiques, ce qui montrent que la nature du liquide ionique n'a que peu d'influence sur le greffage. La viscosité, en revanche, est présentée comme le paramètre contrôlant l'immobilisation. Lacroix et Randriamahazaka ont ainsi ciblé leurs études sur l'impact de la viscosité sur l'immobilisation des espèces.<sup>83, 84</sup> Le 4-nitrobenzène diazonium a été greffé dans des liquides ioniques de différentes viscosités. Les études par AFM ont confirmé la formation de monocouches avec des épaisseurs de 1 nm pour les liquides ioniques et 4 nm pour un greffage dans l'acétonitrile pur (Figure 27A et B). Une étude de l'évolution de la concentration surfacique en fonction de la viscosité du milieu a également été réalisée (Figure 27C). A partir d'une valeur de 100 cP, le greffage est limité à une monocouche sur la surface et la concentration surfacique ne diminue que très légèrement jusqu'à une valeur de  $2 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> pour une viscosité de 520 cP, viscosité du [Bu<sub>3</sub>MeN][NTf<sub>2</sub>].

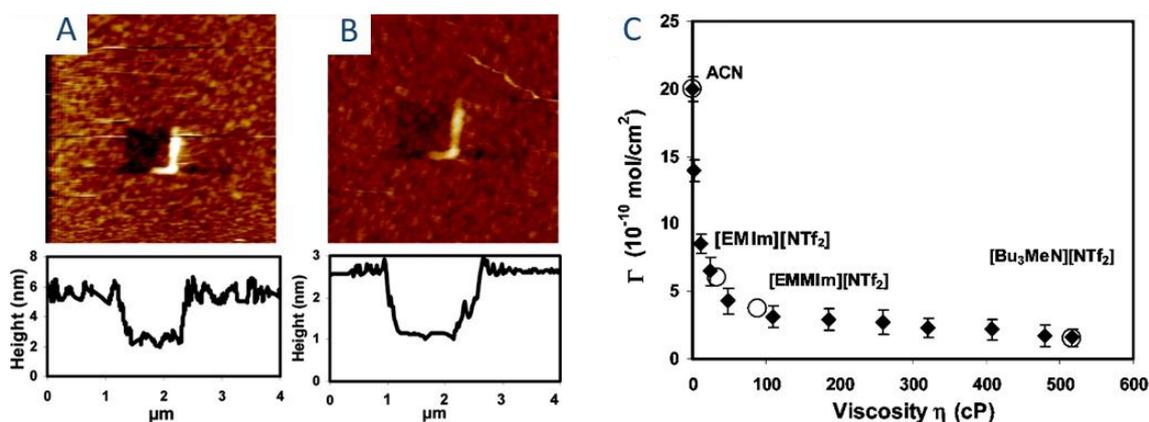


Figure 27. Images AFM et profils d'épaisseur correspondants pour le greffage du 4-nitrobenzène diazonium dans (A) l'acétonitrile et (B) le liquide ionique [Bu<sub>3</sub>MeN][NTf<sub>2</sub>]. (C) Evolution de la concentration surfacique des groupes nitrophényle en fonction de la viscosité de la solution de greffage (♦) Mélange acétonitrile/liquide ionique [Bu<sub>3</sub>MeN][NTf<sub>2</sub>], (○) solvant pur. Issu de la réf. 84.

### 2.2.2. Génération des diazoniums par voie électrochimique.

L'équipe de Daasbjerg et Pedersen a proposé en 2011 le greffage contrôlé de diazonium à l'aide d'un acide électrogénéré et d'un précurseur aryltriaziène.<sup>85</sup> Dans ces travaux, le précurseur aryltriaziène a été mis en présence de la *N, N'*-diphénylhydrazine, espèce génératrice de protons par oxydation. En milieu acide, la fonction diazonium a ensuite été générée à partir de l'aryltriazène (Figure 28). A la suite de cette étape, le diazonium a été réduit et greffé sur la surface de carbone. Le mélange a été agité pour renouveler le milieu puis les étapes d'oxydation et de réduction ont été répétées pour poursuivre la fonctionnalisation. En répétant ces étapes il a été possible de contrôler la concentration surfacique et l'épaisseur des couches, de la submonocouche à 4-5 couches de molécules.

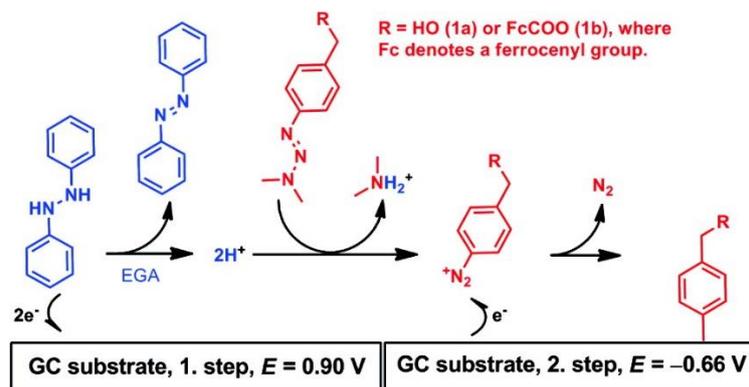


Figure 28. Mécanisme de formation des films sur surface de carbone à partir de diazoniums formés in situ par la réaction d'aryltriazène avec un acide électrogénéré. Issu de la réf 85.

### 2.2.3. Utilisation d'un médiateur redox

L'équipe de Breton a proposé une nouvelle stratégie basée sur l'utilisation d'un agent médiateur redox dans la solution de greffage des précurseurs diazonium. Initialement présentée comme

une méthode faisant intervenir un piégeage de radicaux, des études supplémentaires ont démontré l'implication d'une médiation redox entre l'espèce chimique ajoutée et le cation aryldiazonium. Des séries de greffage par chronoampérométrie ont été réalisées avec trois médiateurs possédant des systèmes redox réversibles : le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH), le chloranil et la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone (DDQ)

Le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH) a d'abord permis de mettre au point la méthode. En présence de cette espèce, la formation de monocouches de 4-nitrobenzène a été observée sur surface de carbone par voie électrochimique<sup>31</sup> ou de manière spontanée.<sup>86</sup> Les greffages par chronoampérométrie (Figure 29A) ont montré une chute de la concentration surfacique (de  $9 \times 10^{-10}$  à  $2 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>) lorsque la forme réduite du DPPH est produite. Pour appuyer ces résultats, les deux autres médiateurs (chloranil et DDQ) ont été utilisés sur d'autres diazoniums. Les résultats ont montré que le contrôle du greffage se manifeste au potentiel de réduction des médiateurs. Les analyses par AFM des couches obtenues ont confirmé ces résultats puisque des épaisseurs comprises entre 0,6 et 0,9 nm ont été mesurées. Ces résultats expérimentaux, appuyés par une simulation, ont permis de mettre en évidence l'existence d'une réaction redox croisée entre le cation diazonium et la forme réduite du médiateur redox (Figure 29B). Le mécanisme a été décrit comme suit : au potentiel de réduction du médiateur, la forme réduite produite à l'électrode diffuse dans la solution et réduit les diazoniums. Le médiateur est régénéré tandis que le radical formé dans la couche de diffusion réagit avec le solvant pour former des sous-produits. De plus, à proximité de l'électrode une grande concentration de médiateur réduit est présente, bloquant ainsi l'approche des diazoniums. Une quantité limitée d'espèces située à l'électrode sera donc greffée.

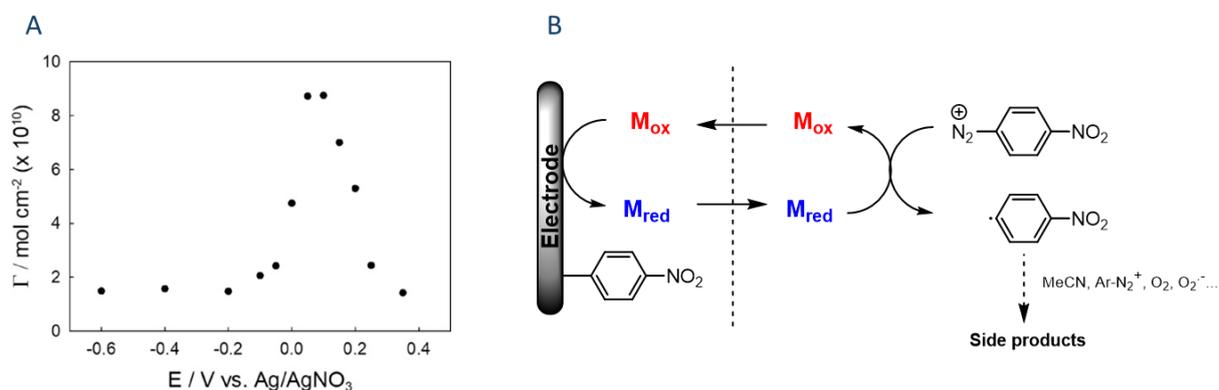


Figure 29. (A) Evolution de la concentration surfacique en nitrophényles en fonction du potentiel appliqué lors de la réduction du diazonium (5min) réalisées dans le mélange 4-nitrobenzène diazonium/DPPH. Issus de la réf.31. (B) Mécanisme de contrôle du greffage par réaction redox croisée.

Cette dernière stratégie a été exploitée pour déposer des nanoparticules d'or sur surface de HOPG fonctionnalisé par le 4-nitrobenzène diazonium.<sup>87</sup> L'obtention de submonocouches

recouvrant 70-80% du substrat a été démontrée *via* l'utilisation du DPPH. Une étude poussée sur les monocouches obtenues avec le nitrobenzène diazonium a démontré, grâce à des calculs en DFT (Density Functional Theory) et des analyses par AFM, que les nitrophényles s'orientent pratiquement à  $90^\circ$  par rapport à la surface de HOPG.<sup>88</sup>

Même si elle ne fait pas appel à l'utilisation de diazoniums il paraît intéressant de citer la nouvelle approche de formation de monocouches proposée par l'équipe de Pinson.<sup>89</sup> L'association de la technique Langmuir-Blodgett et de l'électrogreffage a été proposée (Figure 30). Des amines ou alcools, portant de longues chaînes alkyles, ont été immobilisés sur surface d'or polycristallin. Après compression en solution puis dépôt des espèces sur le substrat, un potentiel a été appliqué, provoquant le greffage des espèces par formation de liens covalents. Des tests par ultrasons ont montré la robustesse du film formé et les analyses électrochimiques, par AFM et par diffraction des rayons X à incidence rasante (GIXD) ont mis en évidence la formation de monocouches localement organisées avec présence de pores nanométriques.

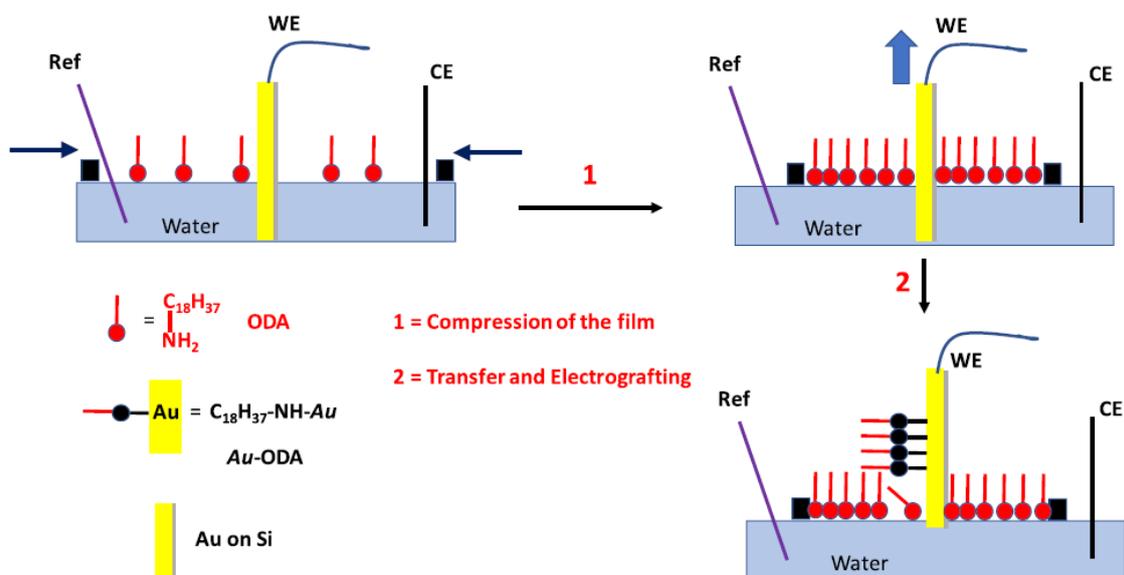


Figure 30. Schéma de l'électrogreffage d'un film de Langmuir-Blodgett sur surface d'or. Issu de la réf. 89.

### 3. Bilan

La réduction d'aryldiazoniums est une excellente méthode pour obtenir des couches robustes sur une large variété de substrats. Le contrôle de l'épaisseur de ces films offre l'opportunité d'obtenir des surfaces fonctionnelles présentant une bonne efficacité et une grande disponibilité des espèces immobilisées. Les méthodes de contrôle reposent sur des approches différentes mais possèdent des inconvénients. L'utilisation de groupements encombrants ou protecteurs implique de lourdes étapes de synthèse et se restreignent parfois à une structure spécifique. L'utilisation de liquides ioniques ou agents médiateurs est une alternative aux précédentes

méthodes mais nécessite l'ajout d'une espèce chimique dans la solution de greffage pouvant aboutir à une possible contamination des couches.

C'est dans l'optique d'éviter de longues étapes de synthèse ou l'ajout d'un agent chimique qu'une nouvelle méthode de contrôle du greffage est proposée et décrite ici. Elle exploite la réduction du dioxygène atmosphérique dissous dans le milieu de greffage pour aboutir à des monocouches.



## Chapitre II. Exploitation du dioxygène activé comme médiateur de réduction

### 1. Introduction

La fonctionnalisation de surface, par réduction de sels de diazonium, est de plus en plus utilisée pour déposer des motifs organiques sur une grande variété de matériaux. C'est une méthode rapide et efficace qui assure un lien covalent entre la molécule et la surface. Cependant, l'inconvénient de cette technique réside dans la formation de multicouches désorganisées et d'épaisseurs variables. Différentes stratégies, présentées dans le chapitre bibliographique, ont été développées pour contrôler ce greffage. L'utilisation d'une espèce portant un groupement protecteur encombrant<sup>66</sup> est la solution la plus adoptée, mais elle implique des étapes de synthèses pour la préparation des précurseurs et conduit à la formation de couches organiques peu compactes en raison de la taille des groupements requis. De nouvelles méthodes, visant à l'obtention de couches plus denses, ont donc dû être explorées. Dans ce contexte, des travaux récents réalisés à Angers<sup>90,91</sup> ont montré que l'utilisation d'un médiateur redox permettait de limiter la concentration d'espèces radicalaires à l'interface électrode/solution, suite à une réaction redox entre le médiateur et les cations diazonium dans la couche de diffusion. Cette méthode, qui conduit à l'obtention de films organiques fins et compacts, nécessite cependant l'ajout d'un agent chimique dans la solution de greffage, ce qui peut entraîner une pollution des films obtenus. Avec l'objectif de pallier cette limitation, notre intérêt s'est porté sur le dioxygène. Naturellement présent et habituellement éliminé des milieux électrolytiques pour éviter toute réduction parasite, peut-il être mis à profit pour contrôler le greffage ?

Ce chapitre est centré sur l'étude de la réduction du 4-nitrobenzène diazonium (4-NO<sub>2</sub>BD) en présence ou en absence de dioxygène dissout dans la solution électrolytique. En amont des études visant à comprendre l'implication du dioxygène dans le contrôle du greffage, un rappel bibliographique portant sur le travail réalisé en présence de médiateurs redox (RM), et complété par des résultats additionnels, est présenté dans cette première section.

### 2. Etude de l'électroréduction du 4-NO<sub>2</sub>BD en présence de médiateurs redox

Le tétrafluoroborate de 4-nitrobenzène diazonium (Figure 31) a largement été étudié et utilisé dans la fonctionnalisation de surface par réduction de sel de diazonium.<sup>12,92-94</sup> Il est commercial et son groupement nitrophényle, facilement caractérisable par électrochimie et XPS, en fait un diazonium de référence.

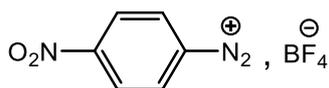


Figure 31. Tétrafluoroborate de 4-nitrobenzène diazonium.

### 2.1. Electroréduction du 4-NO<sub>2</sub>BD

La réduction électrochimique du 4-NO<sub>2</sub>BD a d'abord été réalisée par voltampérométrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux (Figure 32). La courbe *i*-*E* a été enregistrée de 0,4 V à -0,8 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> à 50 mV/s sur dix cycles dans une solution contenant 1 mM de précurseur et 0,1 M d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) dans l'acétonitrile (ACN).

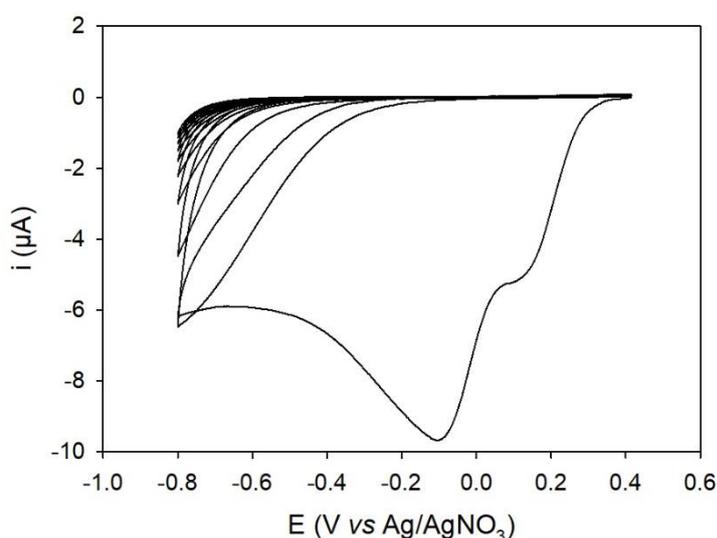


Figure 32. Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 50 mV/s dans ACN/nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M en présence de 1 mM de 4-NO<sub>2</sub>BD sur électrode de carbone vitreux (diamètre 3 mm).

Le premier cycle présente une vague de réduction irréversible du diazonium située à -0,10 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> doublée d'un épaulement à 0,120 V. La présence de cet épaulement, étudié par Downard *et coll.*, est attribuée à une réduction catalysée par le substrat de carbone.<sup>95</sup> La vague principale correspond à une deuxième réduction, non catalysée, par le substrat modifié d'une monocouche d'espèces nitrophényle. Ces vagues de réduction disparaissent aux cycles suivants et le courant décroît rapidement de cycle en cycle, traduisant la passivation de la surface, et donc l'immobilisation de plus en plus d'espèces sur la surface. Afin de limiter la formation de multicouches, le contrôle du greffage par utilisation d'un RM est l'une des méthodes proposées.<sup>90,91</sup> Cet agent chimique, introduit dans la solution de greffage, permet de limiter la concentration de radicaux à l'interface électrode/solution. Le mécanisme de greffage suivant a été proposé, et confirmé par modélisation<sup>90</sup> (Figure 33) :

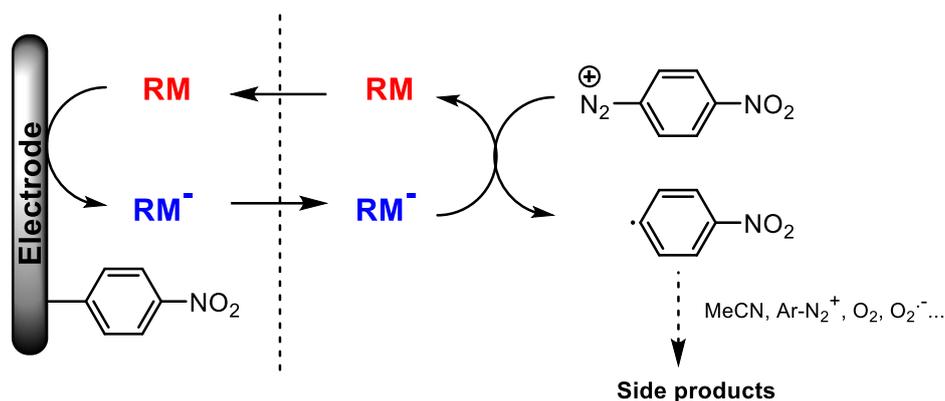


Figure 33. Mécanisme de contrôle du greffage par réduction de sels de diazonium par l'action d'un médiateur redox. Adapté de la réf. 38.

Le RM est réduit à la surface de l'électrode, puis diffuse dans la solution et réagit avec les espèces diazotées dans la couche de diffusion. Les radicaux aryles issus de cette réaction redox sont produits à distance de l'électrode, ce qui limite ainsi leur immobilisation sur la surface. Pour que ce contrôle fonctionne, le caractère réducteur du médiateur redox doit être suffisant, ce qui implique que son potentiel de réduction soit plus négatif que celui du diazonium concerné. Le 2,2-diphénylpicrylhydrazil (DPPH) et le chloranil ont été exploités pour contrôler le greffage de diazoniums.<sup>91</sup> Le DPPH est une espèce radicalaire qui possède deux systèmes redox réversibles (Figure 34). Il s'oxyde à 0,49 V en DPPH<sup>+</sup> et se réduit en DPPH<sup>-</sup> à -0,11 V. Le chloranil présente une réduction réversible à -0,34 V. Ces deux médiateurs se réduisent à un potentiel suffisamment cathodique pour limiter la croissance des films issus de la réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD.

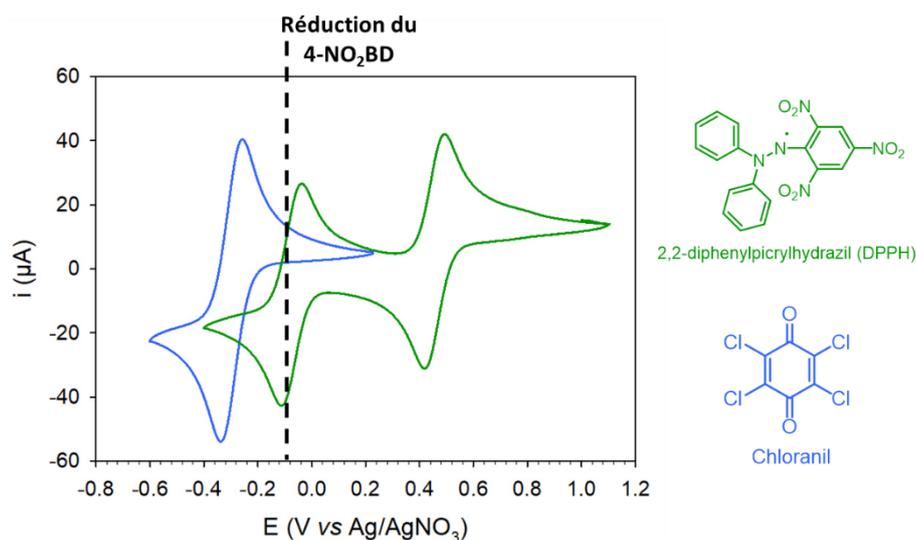


Figure 34. Voltampérogrammes cyclique enregistrés à 100 mV/s dans ACN/nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M en présence de 2 mM de RM sur électrode de carbone vitreux.

La réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD a été réalisée en présence de DPPH dans de précédents travaux et le contrôle du greffage a été démontré et validé par la caractérisation des entités nitrophényles immobilisées.<sup>90</sup> Afin de clairement définir l'influence du potentiel appliqué sur le contrôle du greffage, l'électroréduction du 4-NO<sub>2</sub>BD a été réalisée par réductions chronoampérométriques de 5 min en présence de chloranil. A la suite de la séquence de réduction, un potentiel positif a immédiatement été appliqué pour éviter un greffage spontané non maîtrisé. Les courbes *i-t* enregistrées sont présentées en Figure 35.

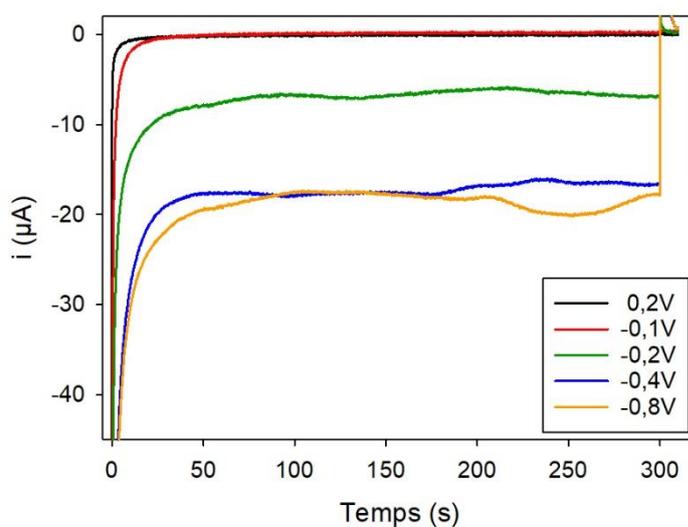


Figure 35. Réductions chronoampérométriques de 5 min enregistrées pour différents potentiels dans ACN/nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M en présence de 1 mM de 4-NO<sub>2</sub>BD et 2 mM de chloranil sur électrode de carbone vitreux.

Pour des potentiels de réduction compris entre 0,2 V et -0,1 V, une rapide évolution vers une valeur nulle est observée. Ce comportement indique la formation rapide d'une couche passivante sur l'électrode. A ces potentiels, seul le diazonium est réduit (Figure 34), ce qui conduit à la formation de multicouches. A -0,2 V, le courant évolue également de manière rapide mais se stabilise à un palier de -7 µA. A ce potentiel, le chloranil se réduit à l'électrode (Figure 34) et sa forme anionique peut réagir avec le diazonium, ce qui a pour conséquence de limiter sa concentration à l'interface électrode-solution. Dans ces conditions, un film mince autorisant le transfert d'électrons est alors obtenu. Pour des potentiels plus réducteurs, le palier de courant est encore plus bas (-17 µA), indiquant que la quantité d'espèces réduites est plus importante. Les films obtenus ont par la suite été étudiés par voltampérométrie cyclique pour déterminer la quantité d'espèces immobilisées. Avant toute analyse, les films ont été rincés à l'acétonitrile et passés aux ultrasons 2 min dans ce même solvant.

## 2.1. Etude des films formés

Les groupements nitrophényle étant électroactifs, une caractérisation voltampérométrique a été réalisée pour estimer la concentration surfacique en espèces électroactives. Dans l'acétonitrile, une réduction mono-électronique est observée lorsque les conditions sont strictement anhydres. En revanche, en milieu aqueux, les groupes nitrophényle réduits se protonnent et donnent lieu à une réduction multi-électronique. L'électroactivité peut être étudiée en milieu acide ou basique, mais le signal présente une meilleure stabilité en conditions basiques. L'étude a donc été menée dans une solution de KOH 0,1 M, préalablement désoxygénée pour s'affranchir du signal de réduction du dioxygène. La réponse des espèces nitrophényle, bien connue et décrite,<sup>96</sup> est présentée Figure 36.

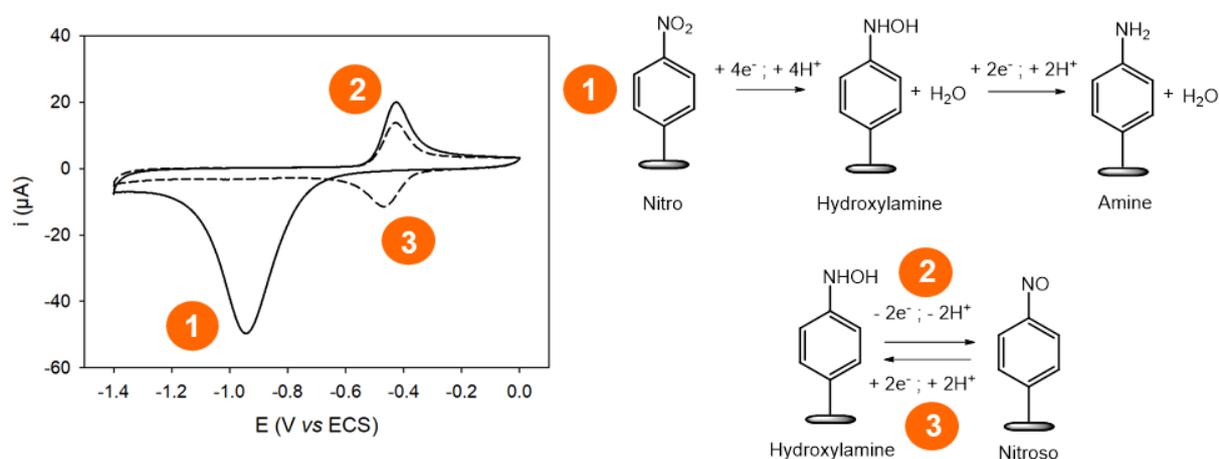


Figure 36. Etude par voltampérométrie cyclique d'une électrode modifiée par des nitrophényles dans une solution 0,1 M KOH désoxygénée (gauche). Schéma des réactions redox mises en jeu lors de l'étude des nitrophényles en milieu basique (droite).

Sur le premier cycle, un pic de réduction irréversible est observé à -0,94 V vs ECS. Cette réduction (1) à quatre électrons conduit à la formation des fonctions hydroxylamines. Une proportion de ces espèces subit une deuxième réduction, avec échange de deux électrons supplémentaires, pour aboutir à la formation de fonctions amines. Ces deux réductions successives dépendent du pH du milieu et de la structure de la couche.<sup>96</sup> Au balayage retour, les fonctions hydroxylamines non réduites sont oxydées à -0,43 V pour former des fonctions nitrosos *via* un échange à deux électrons (2). Cette réaction étant réversible, la réduction des groupements nitroso en hydroxylamine est visible lors du deuxième cycle à -0,47 V (3). Les études voltampérométriques des films obtenus par réductions chronoampérométriques, discutées dans la partie précédente, sont présentées sur la Figure 37.

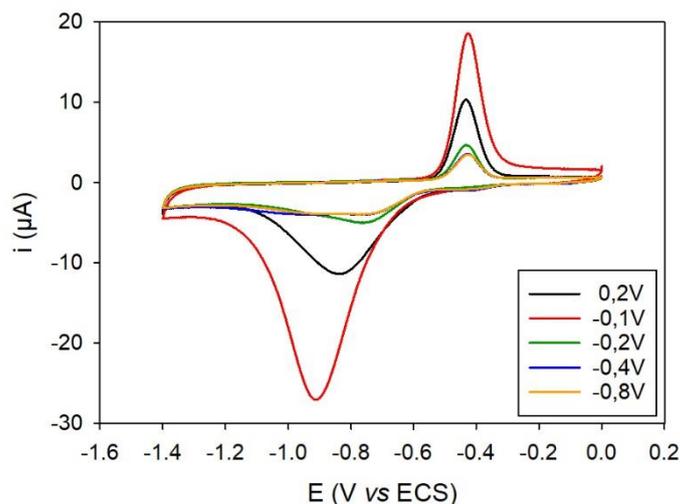


Figure 37. 1<sup>er</sup> cycle des voltampérogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s dans KOH 0,1 M désoxygénée sur des électrodes modifiées par réductions chronoampérométriques de 5 min dans ACN/nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M en présence de 1 mM de 4-NO<sub>2</sub>BD et 2 mM de chloranil.

Le pic de réduction des groupes nitrophényle est fonction du potentiel utilisé pour former le film. Le pic le plus intense est obtenu pour des couches issues d'une réduction à -0,1 V, indiquant qu'une quantité importante d'espèces est greffée sur la surface. La décroissance du pic de réduction pour le film formé à 0,2 V indique une diminution de l'efficacité du greffage, conséquence de l'utilisation d'une force électromotrice plus faible. Dans les deux cas (i.e. greffage à 0,2 et -0,1 V), la fonctionnalisation des surfaces est cohérente avec les courbes i-t qui montrent une passivation de l'électrode. Pour des potentiels de formation des films compris entre -0,2 V et -0,8 V, le pic de réduction des fonctions nitro chute brusquement ainsi que le pic d'oxydation des fonctions hydroxylamines. Ces diminutions traduisent une baisse de la quantité d'espèces immobilisées sur le substrat, appuyant l'absence de passivation enregistrée sur les courbes i-t correspondantes.

L'étude de ces réactions redox permet d'accéder à la valeur de la concentration surfacique en espèces électroactives. Pour ce faire, les charges échangées durant la réduction des groupes nitrophényle ( $Q_{red}$ ) et d'oxydation des fonctions hydroxylamine ( $Q_{ox}$ ) sont mesurées en intégrant l'aire sous les pics. Elles sont divisées par le nombre total d'électrons engagés ( $n = 6$ ), la constante de Faraday ( $F = 96485 \text{ C/mol}$ ) et la surface de l'électrode ( $S = 0,07 \text{ cm}^2$ ) :

$$\Gamma(\text{mol/cm}^2) = \frac{(Q_{red} + Q_{ox})}{nFS}$$

Ce paramètre permet de suivre l'évolution de la quantité d'espèces actives au sein des couches formées en fonction des différents greffages chronoampérométriques réalisés. La concentration surfacique est calculée pour chacune d'entre elles. Les valeurs sont reportées en fonction du

potentiel appliqué dans le graphique ci-dessous (Figure 38). Afin de montrer l'effet des RMs sur la réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD, les valeurs obtenues en présence de DPPH sont reprises de la publication<sup>90</sup> et sont superposées à celles obtenues en présence de chloranil.

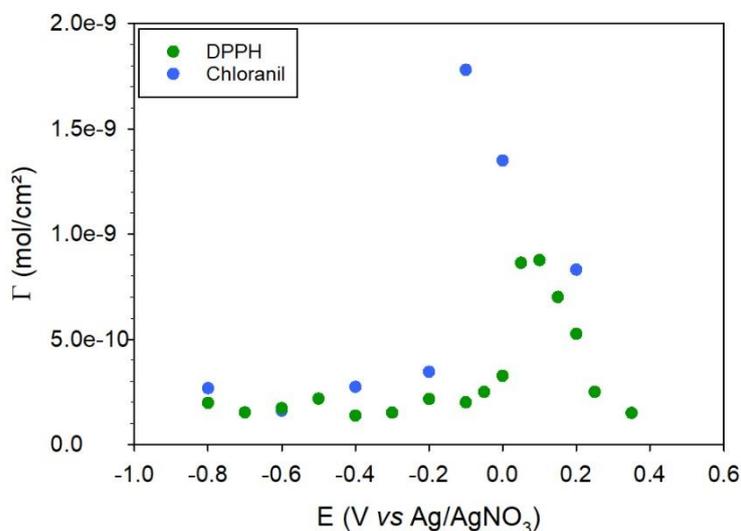


Figure 38. Evolution de la concentration surfacique en groupes nitrophényle en fonction du potentiel de greffage, calculé pour des électrodes modifiées par réductions chronoampérométriques de 5 min dans ACN/nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M en présence de 1 mM de 4-NO<sub>2</sub>BD et de 2 mM de chloranil (disques bleu) ou de DPPH (disques vert).

On observe que les tendances enregistrées sont similaires, à savoir une augmentation de la concentration surfacique lorsque la force électromotrice augmente, suivie d'une chute de cette concentration pour des potentiels compris entre 0 et -0,2 V. Les potentiels de réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD et du DPPH étant proches, -0,10 V et -0,11 V respectivement (Figure 34), la forme réduite du DPPH empêche la formation de multicouches dès l'application d'un potentiel de 0 V. La concentration surfacique maximale, atteinte pour un potentiel de réduction de 0,1 V, est de  $8,75 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>. Cette valeur est proche de la concentration estimée, de  $6-7 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, pour une monocouche de motifs nitrophényle.<sup>31</sup> Les concentrations surfaciques obtenues à plus bas potentiel sont compris entre  $2$  et  $4 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, traduisant la présence de monocouches sur la surface.

La réduction du chloranil est décalée cathodiquement d'environ 250 mV, ce qui explique que des multicouches puissent être obtenues pour des potentiels compris entre la réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD et celle du chloranil (typiquement entre 0 et -0,1 V). Des monocouches sont obtenues pour des potentiels inférieurs à -0,2 V (potentiel au-delà duquel le chloranil est réduit). L'évolution de ces valeurs démontre l'efficacité des médiateurs redox pour contrôler le

greffage. Cependant ces espèces doivent être ajoutées à la solution de greffage et une partie de celles-ci peut venir contaminer les films formés.\*

L'utilisation du dioxygène dissout dans le milieu de greffage en tant que RM permettrait d'éviter l'ajout d'un agent chimique. Bien que sa réduction se produise à un potentiel plus réducteur que les deux médiateurs redox étudiés (i.e. -1,27 V, Cf. Figure 39), peut-on envisager de l'exploiter comme tel ?

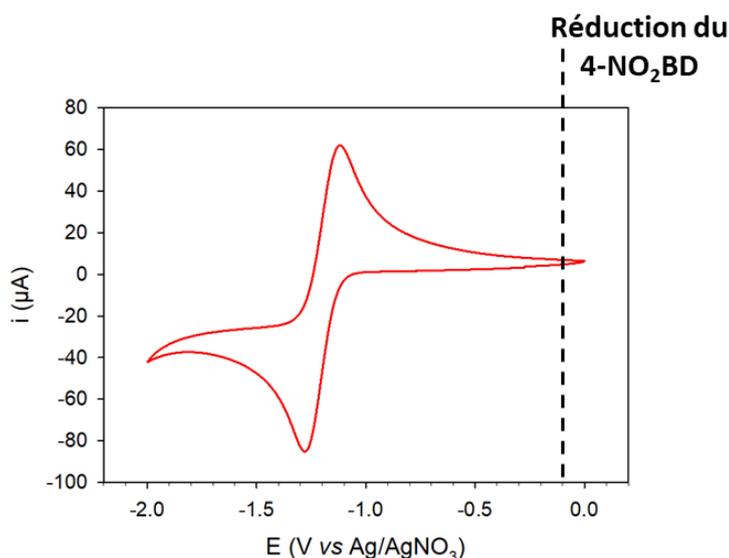


Figure 39. Voltampérogramme cyclique enregistré à 100 mV/s dans ACN/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M en conditions atmosphériques sur électrode de carbone vitreux.

Pour répondre à cette problématique, une étude de l'impact de la présence du dioxygène a été réalisée en comparant les résultats obtenus en conditions inertes et atmosphériques.

### 3. Impact de la présence du dioxygène sur le greffage

Cette section présente les séries de chronoampérométrie réalisées dans des conditions inertes et atmosphériques ainsi que l'étude des surfaces obtenues. Des analyses complémentaires en XPS et AFM sont également présentées.

#### 3.1. Electroréduction du 4-NO<sub>2</sub>BD par chronoampérométrie

Pour étudier l'effet du dioxygène sur le greffage du 4-NO<sub>2</sub>BD, deux séries de greffage ont été réalisées à l'air libre et en boîte à gants (atmosphère d'argon et concentration d'eau inférieur à 1 ppm). La plage de potentiels s'étend de 0,0 V à -1,0 V et s'échelonne tous les 0,1 V. La réduction appliquée à l'électrode est maintenue 120 secondes, puis un potentiel positif de 0,5 V

\* Des études XPS, menées sur des films obtenus par réduction de sels de diazonium substitués par des groupements fluorés, chlorés ou bromés, en présence du DPPH, ont révélé une pollution résiduelle de la couche organique par le médiateur redox.

est appliqué pendant 10 secondes pour éviter qu'un greffage spontané n'ait lieu après l'électroréduction (Figure 40).

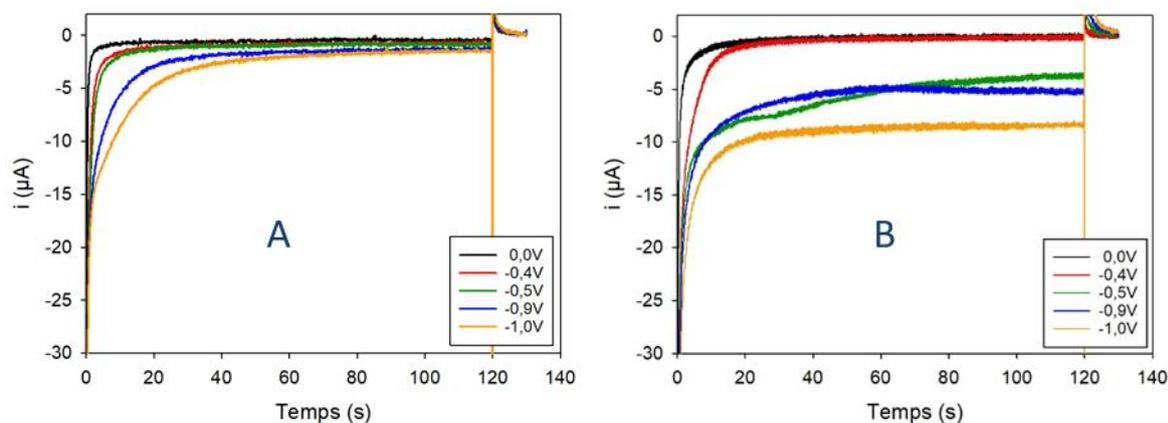


Figure 40. Réductions chronoampérométriques de 2 min enregistrées pour différents potentiels dans ACN/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M en présence de 1 mM de 4- $\text{NO}_2\text{BD}$  sur électrode de carbone vitreux (A) en conditions inertes et (B) en conditions atmosphériques.

Pour des raisons de lisibilité, seules 5 courbes  $i$ - $t$  sont présentées. En conditions inertes (Figure 40A), une évolution rapide du courant vers une valeur nulle est observée pour les trois potentiels de réduction les plus anodiques (0 V, -0,4 V et -0,5 V). Ce comportement indique la formation rapide d'une couche passivante. Pour des potentiels plus réducteurs (-0,9 V et -1,0 V) la stabilisation du courant est plus lente mais conduit clairement à la passivation de l'électrode. En conditions atmosphériques, une évolution rapide du courant vers une valeur nulle est observée pour 0 V et -0,4 V (Figure 40B), indiquant la génération rapide d'une couche passivante. Lorsque le potentiel est abaissé à -0,5 V, le courant évolue rapidement jusqu'à un palier de -5  $\mu\text{A}$ , allant jusqu'à -9  $\mu\text{A}$  pour un potentiel de -1,0 V. L'évolution observée est similaire à ce qui a été observé en présence du médiateur redox chloranil (Figure 35). De façon similaire, l'hypothèse est qu'à partir de -0,5 V, le dioxygène dissous commence à être réduit sur les zones les plus actives de la surface de carbone, diffuse sous forme réduite et réagit avec les ions diazoniums, stoppant la polymérisation radicalaire. L'augmentation du courant de plateau avec la force électromotrice (-1 V) traduit la réduction de quantités d'oxygène croissantes.

Ces courbes  $i$ - $t$  démontrent qu'en conditions atmosphériques, l'électroréduction du 4- $\text{NO}_2\text{BD}$  est fortement dépendante du potentiel appliqué. Les films obtenus suite à ces greffages ont ensuite été étudiés par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique.

## 3.2. Etude de l'électroactivité des films formés

Les études par voltampérométrie cyclique des films obtenus après greffage chronoampérométrique sont présentées en Figure 41.

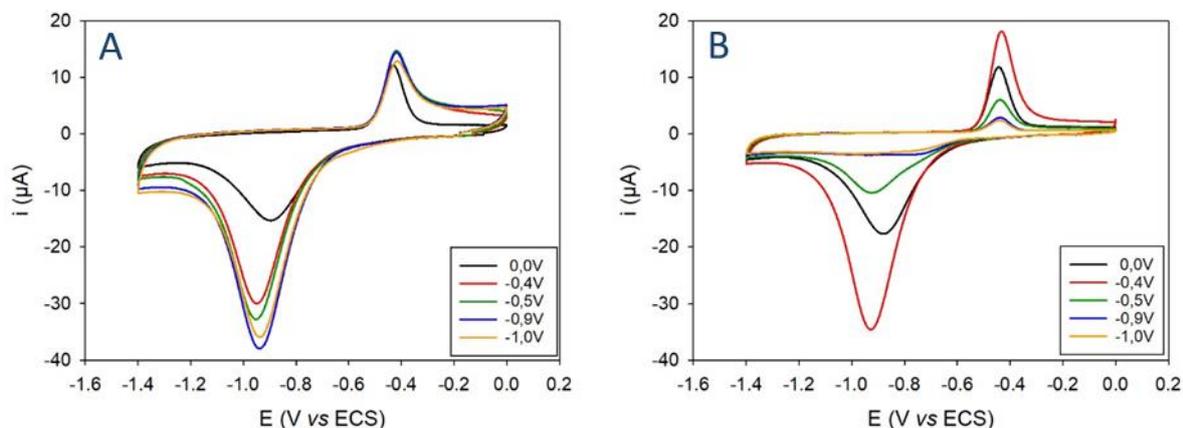


Figure 41. 1<sup>er</sup> cycle des voltampérogrammes cycliques enregistrés dans de KOH 0,1 M désoxygénée, sur électrodes modifiées par réductions chronoampérométriques de 2 min dans ACN/nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M en présence de 1 mM de 4-NO<sub>2</sub>BD en conditions inertes (A) ou atmosphériques (B).

La réponse des films obtenus en absence d'oxygène montre une augmentation progressive du pic de réduction des motifs nitrophényle lorsque le potentiel de réduction augmente (Figure 41A). A 0 V, la quantité d'espèces greffée est clairement limitée car la formation du film a été réalisée à un potentiel moins cathodique que le pic de réduction du diazonium. En revanche, au-delà de -0,4 V, la charge correspondant à la réduction des motifs nitrophényle augmente (de 58,7  $\mu\text{C}$  pour -0,4 V à 75,3  $\mu\text{C}$  pour -1,0 V) traduisant une quantité d'espèces immobilisées plus importante. Ces résultats viennent confirmer les profils chronoampérométriques  $i-t$  correspondants, qui montraient une rapide passivation de l'électrode. Les films obtenus en conditions atmosphériques sont davantage dépendants du potentiel de greffage (Figure 41B). Une réponse similaire à celle obtenue en conditions inertes est observée entre 0 et -0,4 V, ce qui s'explique par le fait que le dioxygène n'est pas réduit à ces potentiels. Une augmentation du pic de réduction des groupes nitrophényle (de 34,6  $\mu\text{C}$  à 65,6  $\mu\text{C}$ ) est observée, en cohérence avec la passivation relevée lors du greffage. A partir de -0,5 V, le pic de réduction diminue fortement. La charge calculée est de 17,44  $\mu\text{C}$ , soit 4 fois inférieure à celle obtenue en absence d'oxygène (i.e. 64,7  $\mu\text{C}$ ). Aux potentiels de -0,9 V et -1,0 V, cette charge chute à 6  $\mu\text{C}$ , traduisant la baisse de la quantité de motifs nitrophényle actifs. La concentration surfacique a été calculée pour chaque greffage *via* le calcul présenté dans le paragraphe 2.1. Les valeurs sont reportées en fonction du potentiel appliqué sur la Figure 42.

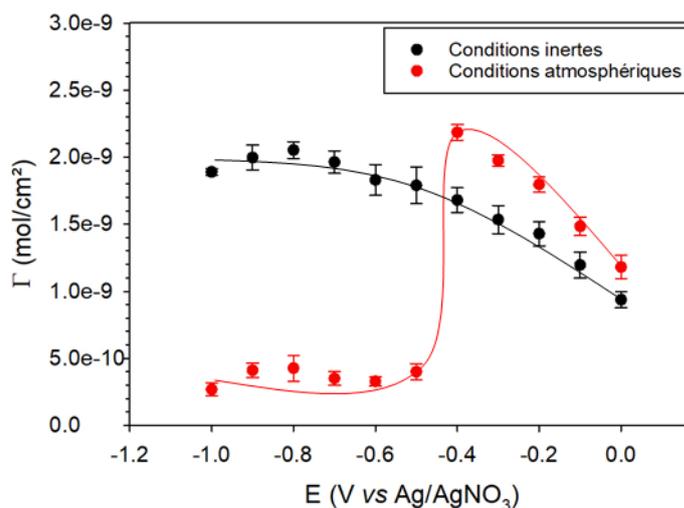


Figure 42. Evolution de la concentration surfacique en groupes nitrophényle en fonction du potentiel de greffage, calculé pour des électrodes modifiées par réductions chronoampérométriques de 2 min dans ACN/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  en présence de 1 mM de 4- $\text{NO}_2\text{BD}$  en conditions inertes (disques noir) et atmosphériques (disques rouge).

En conditions inertes, la concentration surfacique augmente progressivement pour des potentiels de plus en plus réducteurs compris entre 0 V et -0,5 V (de  $10$  à  $20 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>), puis atteint un plateau à partir de -0,5 V. Ces valeurs sont plus importantes que ce qui est attendu pour une monocouche, (i.e. environ à  $6-7 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>),<sup>31</sup> et démontrent l'obtention de multicouches. En conditions atmosphériques, une évolution similaire est observée jusqu'à un potentiel de -0,4 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>. Des valeurs de  $11$  à  $20 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, légèrement supérieures à celles obtenues en conditions inertes, confirment la formation de multicouches. Cette différence n'a pour l'heure pas pu être interprétée. Pour des potentiels inférieurs à -0,4 V, la concentration surfacique chute à des valeurs inférieures ou égales à  $5 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, soit de l'ordre d'une monocouche. Le potentiel appliqué lors du greffage en milieu atmosphérique a clairement un impact sur la concentration surfacique des espèces actives. Même si le calcul de la concentration surfacique reste un bon outil pour sonder les couches obtenues, il correspond uniquement aux espèces électroactives du film, et peut ne pas prendre en compte la totalité des espèces immobilisées sur la surface. Des analyses complémentaires ont donc été menées pour appuyer ces premiers résultats.

### 3.3. Etude de la résistivité des films par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La valeur de la résistance au transfert de charge ( $R_{CT}$ ) dépend à la fois de l'épaisseur, de la nature chimique et de la porosité de la couche formée. Elle peut être déterminée à partir du

diagramme de Nyquist enregistré en présence d'une sonde redox en solution, et est assimilée au diamètre du demi-cercle obtenu (voir chapitre matériel et méthode p.134). Les diagrammes de Nyquist enregistrés sur les films greffés en conditions inertes et atmosphériques, en présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  sont présentés Figure 43.

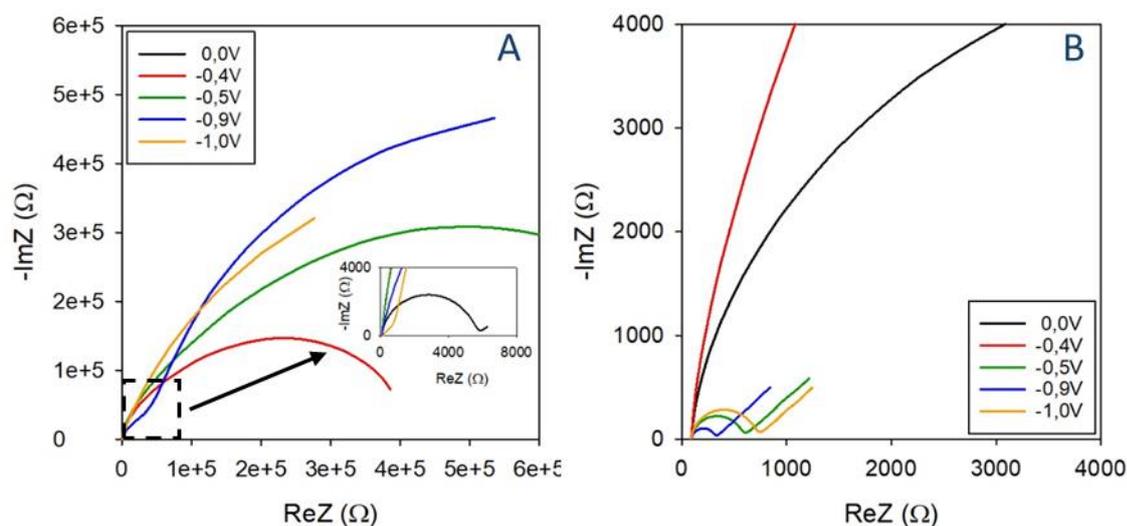


Figure 43. Diagrammes de Nyquist enregistrés dans une solution aqueuse  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ M}$  en présence de  $5 \text{ mM}$   $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  sur des électrodes modifiées par réductions chronoampérométriques de  $2 \text{ min}$  dans  $\text{ACN}/n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$   $0,1 \text{ M}$  en présence de  $1 \text{ mM}$  de  $4\text{-NO}_2\text{BD}$  en conditions inertes (A) et atmosphériques (B).

Les diagrammes obtenus pour les films formés en absence d'oxygène montrent une augmentation de la  $R_{\text{CT}}$  pour des potentiels de plus en plus réducteurs. En revanche, en présence d'oxygène, si les films formés à  $0 \text{ V}$  et  $-0,4 \text{ V}$  impliquent une résistance au transfert de charge très élevée, celle-ci décroît nettement pour des potentiels inférieurs à  $-0,4 \text{ V}$ . L'ensemble des  $R_{\text{CT}}$  est reporté sur la Figure 44 en fonction du potentiel de greffage.

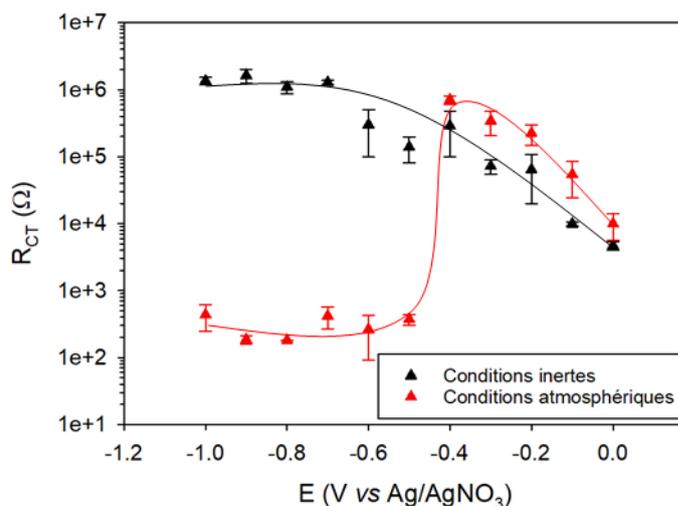


Figure 44. Evolution des  $R_{CT}$  en fonction du potentiel de greffage, calculé pour des électrodes modifiées par réductions chronoampérométriques de 2 min dans ACN/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M en présence de 1 mM de 4- $\text{NO}_2\text{BD}$  en conditions inertes (triangles noir) et conditions atmosphériques (triangles rouge).

En conditions inertes, des valeurs allant de 10 kΩ à 1000 kΩ sont obtenues. Ces valeurs sont de l'ordre de celles reportées pour la préparation de films très bloquants de type « multicouches » dans la littérature (typiquement supérieurs à 10 kΩ).<sup>46</sup> L'évolution des résistances, en conditions atmosphériques, montre la formation de multicouches pour les potentiels compris entre 0 V et -0,4 V (14 à 1 250 kΩ). Pour des potentiels plus réducteurs, ces valeurs chutent brutalement jusqu'à une centaine d'ohms (200 à 600 Ω). La résistance estimée d'une monocouche étant inférieure à 1 000 Ω<sup>91</sup> et celle d'une électrode nue autour de 50 Ω, les résultats obtenus confirment l'obtention de couches très fines sur la surface. Ces résultats sont tout à fait corrélés aux concentrations surfaciques estimées dans l'étude précédente. Ce constat est vrai à la fois pour les expériences réalisées en conditions inertes et atmosphériques.

Ces premières études démontrent que le dioxygène activé agit sur le greffage en le limitant à une couche très fine. L'évolution similaire de la concentration surfacique et de la  $R_{CT}$  indique, à première vue, que la formation des films est homogène.

### 3.4. Caractérisation des films par XPS

La composition chimique des couches a été déterminée par XPS. Cette méthode permet de mesurer les énergies de liaisons et ainsi de connaître le pourcentage atomique de chaque élément et le type de liaison dans laquelle il est engagé (Cf. chapitre matériel et méthodes p.136). Les pourcentages atomiques du carbone (C1s), de l'oxygène (O1s) et de l'azote (N1s) ont été mesurés pour quatre échantillons sur plaque de carbone vitreux. Le signal correspondant au carbone C1s est localisé à 284,5 eV, celui de l'oxygène O1s à 532 eV et celui de l'azote N1s

entre 399 et 406 eV. Sur les spectres N1s, on observe classiquement une composante à 406 eV, relative à la présence d'azote oxydé (fonctions nitro) et à 399-400 eV, pouvant correspondre à des fonctions amines (399 eV) ou des ponts azoïques (400 eV) obtenus suite au greffage du cation diazonium sur les cycles aromatiques.<sup>98,99</sup> La différence d'énergie entre ces fonctions étant très ténue, il est parfois délicat de conclure sur l'origine du signal détecté.

Les films obtenus par réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD à -0,4 V et -0,9 V pendant 15 min, en conditions inertes et atmosphériques, ont été caractérisés par XPS. Les résultats détaillant les concentrations atomiques sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Analyse élémentaire des films obtenus après réduction chronoampérométrique du 4-NO<sub>2</sub>BD.

Condition de greffage	C1s (%)	O1s (%)	N1s 406 eV (%)	N1s 400 eV (%)	N1s 400eV/N1s 406eV
<b>-0,4V CA</b>	77,08	15,47	4,64	1.42	0,31
<b>-0,9V CA</b>	87,11	10,45	1,32	0.74	0.56
<b>-0,4V CI</b>	75,59	14,45	4,65	3.56	0.76
<b>-0,9V CI</b>	74,89	12,52	4,96	5.70	1.15

Une plaque de carbone vitreux non modifiée présente une composition d'environ 90 % de carbone, 9-10 % d'oxygène et 0,4 % d'azote (400 eV).<sup>100</sup> Typiquement, la formation de films dérivés de la réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD fait augmenter le pourcentage d'oxygène et d'azote en raison de la présence des fonctions nitro.

Pour les atomes de carbone et d'oxygène, seules des conclusions qualitatives peuvent être tirées. En effet, les compositions en ces éléments sont faussées par le substrat. Le faisceau XPS permet de sonder une épaisseur d'environ 10 nm, et détecte donc à la fois le film organique et une fraction du substrat, ce qui contribue à surestimer le pourcentage de carbone. On voit clairement dans le tableau que la surface modifiée par une couche fine (-0,9 V en conditions atmosphériques) présente un pourcentage de carbone plus élevé (87%) que dans le cas de films plus épais (environ 75%) en raison d'une participation plus importante du substrat. Ces résultats sont en adéquation avec les données rapportées dans la littérature qui montrent des pourcentages atomiques de carbone d'environ 75-80 % pour des multicouches<sup>101</sup> et 80 à 90 % pour des monocouches.<sup>91</sup>

S'agissant de l'oxygène, les films les plus épais montrent une teneur plus importante (12,5 à 15,5%) que le film mince (10,5%) en raison de la présence de fonctions oxygénées (groupements nitro).

Dans le cas des multicouches (-0,4 V en conditions atmosphériques et -0,4 V ou -0,9 V en conditions inertes), la teneur en azote à 406 eV, correspondant aux fonctions nitro, est environ 3 fois plus élevée (4,5 à 5%) qu'en conditions de greffage contrôlé (1,3% pour la surface modifiée à -0,9 V en conditions atmosphériques). Cette observation est en adéquation avec les valeurs de concentration surfacique calculées pour ces films, qui montrent une quantité plus importante d'espèces greffées (de l'ordre d'un facteur 4)

Pour caractériser plus finement la composition de la couche, des spectres haute résolution du signal N1s ont été enregistrées (Figure 45).

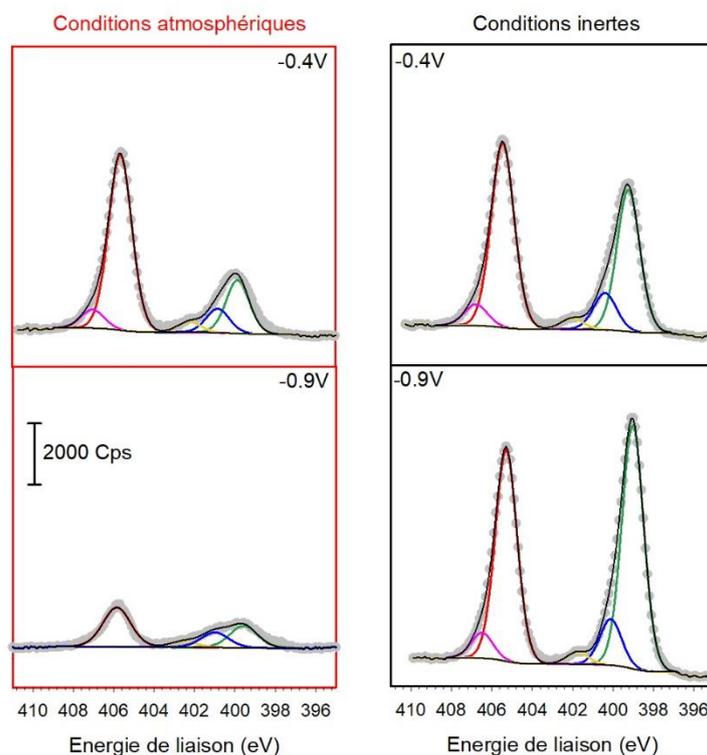


Figure 45. Spectres N1s de plaques de carbone vitreux modifiées par le 4-NO<sub>2</sub>BD à -0,4 V ou -0,9 V pendant 15 min (Les ronds gris correspondent au signal brut et les traits pleins aux différentes composantes du signal).

Ces spectres nous donnent accès, *via* l'exploitation du signal de l'azote réduit (i.e. environ 400 eV), à la teneur en ponts azoïques de la couche. On voit clairement que cette teneur est inférieure lorsque les couches organiques sont préparées en conditions atmosphériques.

Le calcul des ratios, pondéré au nombre d'atomes impliqués, donne les proportions suivantes :

- 15 et 28% des groupements nitrophényle sont greffés *via* des ponts azoïques en conditions atmosphériques à -0,4 V et -0,9 V respectivement ;
- 38 et 57 % des groupements nitrophényle sont greffés *via* des ponts azoïques en conditions inertes à -0,4 V et -0,9 V respectivement.

L'augmentation des proportions de groupements greffés *via* des ponts azoïques, surprenante et significative, montre que la présence de dioxygène a un impact important sur la nature même du greffage. Sans données complémentaires, il est difficile de construire des hypothèses pour expliquer cette observation. Ces résultats feront l'objet d'une discussion dans les prochains chapitres.

D'un point de vue global, les résultats obtenus par mesures XPS démontrent bien les variations de quantités d'espèces greffées et corroborent les études voltampérométriques.

### 3.5. Caractérisation des films par AFM

La deuxième étude de surface menée sur ces films est l'analyse par AFM. Elle a pour but d'obtenir des informations sur la morphologie et l'épaisseur des films obtenus et permettra de conclure sans ambiguïté sur la présence de multicouches ou de monocouches. Pour ce type d'analyse, une très faible rugosité du substrat est nécessaire puisque les couches sondées ne mesurent, au plus, que quelques nanomètres. McCreery et son équipe ont développé une méthode permettant d'obtenir des électrodes de carbone ayant une rugosité inférieure à 0,5 nm, tout en conservant des propriétés électrochimiques voisines de celles du carbone vitreux.<sup>102</sup> Ces électrodes sont préparées au laboratoire par dépôt d'une résine photosensible qui est ensuite pyrolysée (chapitre matériel et méthode p.137). La rugosité des plaques PPF (Pyrolysed Photoresist Films) obtenues a été mesurée par AFM au laboratoire (Figure 46).

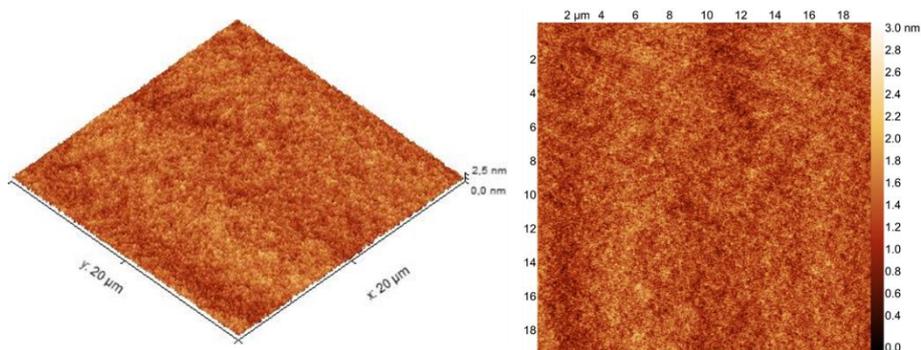


Figure 46. (Gauche) Image AFM 3D et (droite) 2D d'une surface de PPF native

La valeur déterminée, de l'ordre de 0,3 nm, est bien inférieure à celle d'une électrode de carbone vitreux, mesurée à  $4,1 \pm 1$  nm.<sup>103</sup> Ces électrodes PPF ont été modifiées par réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD à -0,4 V et -0,9 V pendant 2 min avant d'être caractérisées *via* un scratching AFM. Cette méthode consiste à retirer, avec une pointe, de la matière sur une zone du substrat puis à mesurer la dépression formée entre celle-ci et une zone intacte. Deux échantillons, issus de greffages à -0,4 V et à -0,9 V en conditions atmosphériques, ont été analysés par cette méthode (Figure 47).

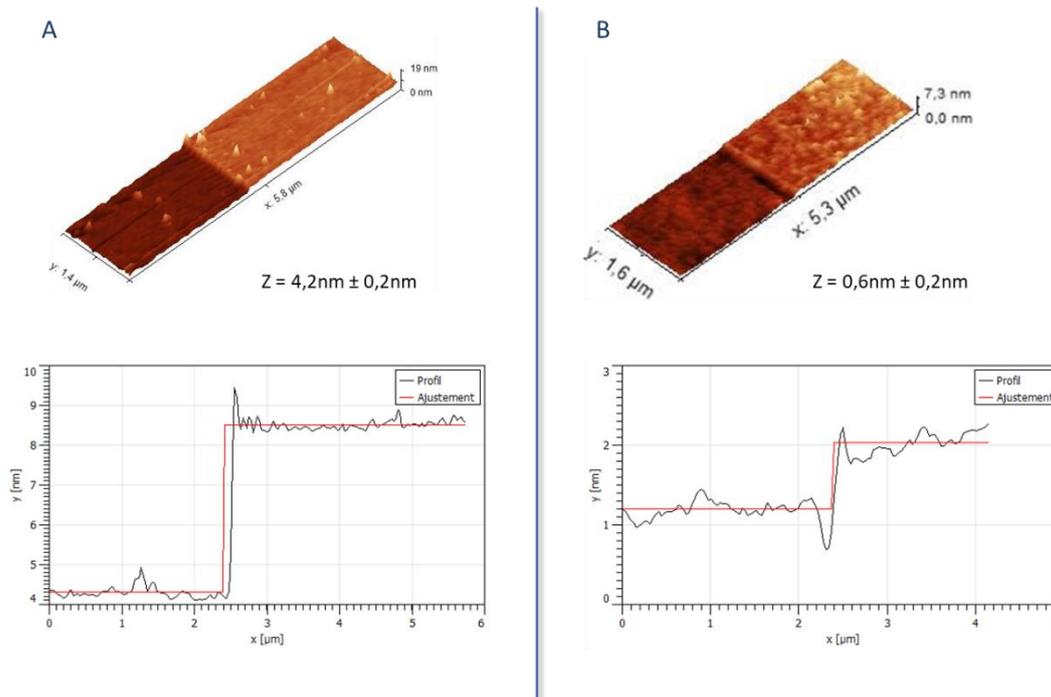


Figure 47. Scratching AFM et profils des scratches réalisés sur des plaques PPF modifiées par réductions chronoampérométriques du 4-NO<sub>2</sub>BD à (A) -0,4 V et (B) -0,9 V en conditions atmosphériques pendant 15 min.

L'étude du film formé à -0,4 V indique une épaisseur moyenne de  $4,2 \pm 0,2$  nm (mesuré en ajustant les courbes profilométriques à un modèle de marche). La hauteur d'un motif nitrophényle déposé perpendiculairement à la surface étant calculée à 0,8 nm, la mesure de l'épaisseur de la marche obtenue après scratching confirme l'obtention d'un film épais composé d'au moins 5 couches. Cette valeur est cohérente avec celles reportées dans la littérature.<sup>30</sup> Pour une surface PPF modifiée à -0,9 V en conditions atmosphériques, le scratching révèle une épaisseur de  $0,6 \pm 0,2$  nm. Cette valeur traduit l'immobilisation d'une monocouche de motif nitrophényle et appuie les résultats obtenus suite à l'étude des surfaces par voltampérométrie cyclique, impédance électrochimique et XPS.

Les caractérisations physico-chimiques réalisées ont clairement montré que l'activation cathodique du dioxygène permet de contrôler le mécanisme de polymérisation radicalaire mis en jeu lors de la formation du film. Dans nos conditions de concentration, ce contrôle s'opère pour des potentiels inférieurs à -0,4 V. Les résultats obtenus indiquent que cette approche donne des résultats similaires à ceux obtenus *via* l'addition d'un médiateur redox dans la solution de greffage.

### 3.6. Etude de la cinétique de greffage en conditions contrôlées

Un suivi du greffage en fonction du temps a été réalisé afin de connaître la cinétique de croissance des couches et d'identifier le temps requis pour la formation d'une monocouche

compacte. La concentration surfacique pour chaque film obtenu est reportée en fonction du temps de réduction chronoampérométrique en Figure 48.

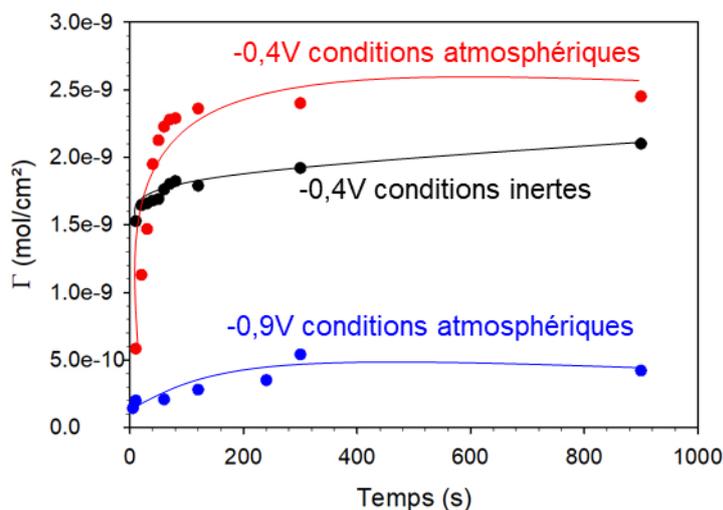


Figure 48. Evolution de la concentration surfacique en groupes nitrophényle en fonction du temps de réduction chronoampérométrique, enregistrée dans ACN/*n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M en présence de 1 mM de 4-NO<sub>2</sub>BD à -0,4 V ou -0,9 V en conditions atmosphériques ou inertes.

En conditions inertes, la formation d'une multicouche est pratiquement immédiate. La concentration surfacique n'augmente que de  $4 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> entre 10 s et 1 min 20 pour atteindre une valeur de  $19 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>. Cette concentration surfacique augmente ensuite légèrement au cours du temps et atteint  $21 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> après 15 min. En revanche, en présence de dioxygène, la formation du film est plus lente. A 10 s, la concentration surfacique est de  $5 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> et augmente progressivement avant d'atteindre  $24 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> après 1 min 20. Cette évolution plus lente pourrait s'expliquer par un rendement faradique moins élevé aux temps initiaux dû à la présence d'oxygène ou d'eau dans le milieu. Après 2 min, les valeurs de concentration surfacique restent stables jusqu'à 15 min (de  $23$  à  $24,5 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>). Pour un potentiel plus réducteur (-0,9 V) en présence de dioxygène, l'évolution de la concentration surfacique est également progressive et le palier est obtenu après 5 min à environ  $4,2 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> (Figure 48). Cette étude montre clairement qu'en conditions atmosphériques, la formation des films est plus lente. Par conséquent, en régime de contrôle (i.e. -0,9 V), et donc en présence d'une concentration locale faible de radicaux aryles, la formation d'une monocouche dense nécessite quelques minutes, sans doute nécessaire au greffage des zones les moins réactives du carbone.

#### 4. Quelle espèce est impliquée dans le contrôle ?

Les travaux présentés ont démontré un contrôle du greffage en conditions atmosphériques. L'hypothèse est que le dioxygène activé soit responsable de cet effet. Cependant il convient de le confirmer en écartant l'intervention de toute molécule dont la concentration n'est pas strictement connue en solution.

##### 4.1. Impact de la présence de stabilisants

Jusqu'ici les greffages du 4-NO<sub>2</sub>BD ont été réalisés dans de l'acétonitrile commercial (Carlo Erba) de grade HPLC. Les solvants commerciaux pouvant contenir des stabilisants redox-actifs, une étude comparative a été menée en utilisant de l'acétonitrile fraîchement distillé. La concentration surfacique des films obtenus a été calculée et reportée sur la Figure 49 en fonction des potentiels appliqués. Les résultats précédemment présentés (i.e. greffage dans l'acétonitrile commercial) sont également reportés pour comparaison.

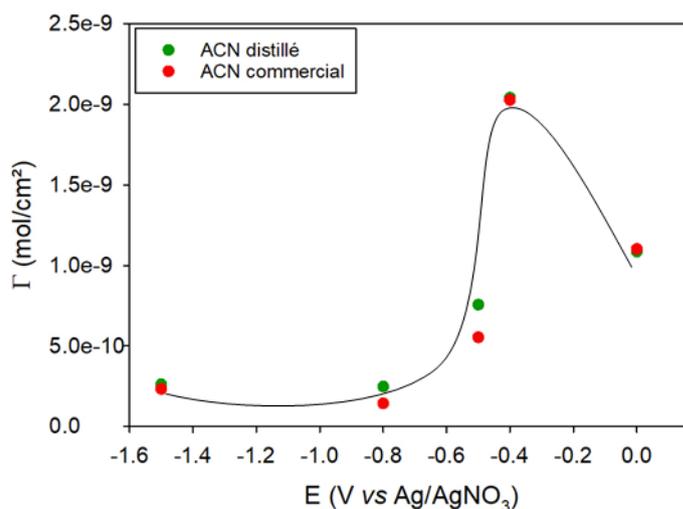
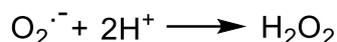


Figure 49. Evolution de la concentration surfacique en groupes nitrophényle en fonction du potentiel de greffage, calculé pour des électrodes modifiées par réductions chronoampérométriques de 2 min dans ACN/nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> en présence de 1 mM 4-NO<sub>2</sub>BD avec l'ACN distillé (disques vert) ou commercial (disques rouge).

Les évolutions des valeurs de concentration surfacique pour les films formés dans l'acétonitrile commercial et distillé sont pratiquement superposables. La formation de films épais est observée jusqu'à -0,4 V ( $20,4 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>) puis celle de films fins pour les potentiels plus cathodiques ( $2,5 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>). La participation des stabilisants du solvant commercial est donc écartée et les greffages suivants ont tous été réalisés dans celui-ci.

## 4.2. Impact de la présence de peroxyde

La réaction entre le dioxygène réduit et des protons du milieu peut entraîner la formation de peroxydes dans la solution de greffage :



Afin de savoir si ce type d'espèces est impliqué dans le mécanisme réactionnel du contrôle du greffage, l'électroréduction du 4-NO<sub>2</sub>BD a été réalisée en présence d'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>). Cet ajout de protons dans la solution électrolytique a pour but d'accélérer la cinétique de formation des peroxydes au sein de la solution.<sup>104</sup> Les greffages ont été réalisés au potentiel limite de formation des multicouches, -0,4 V, pour éventuellement observer un décalage du potentiel seuil. L'immobilisation a été menée avec 1 ou 10 équivalents d'acide perchlorique. L'étude voltampérométrique des électrodes ainsi préparées est présentée sur la Figure 50. Le voltammogramme obtenu lors d'un greffage sans acide y est superposé.

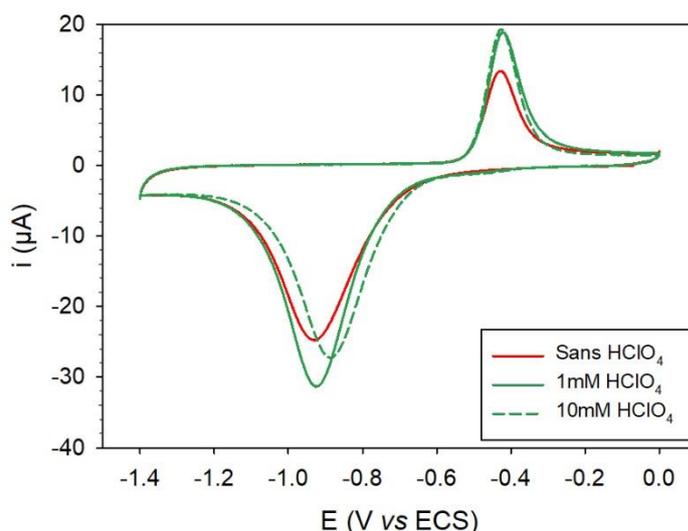


Figure 50. Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s dans KOH 0,1 M désoxygéné sur électrode modifiée par réductions chronoampérométriques de 2 min à -0,4 V dans ACN/nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M en présence de 1 mM de 4-NO<sub>2</sub>BD et en présence ou en absence de HClO<sub>4</sub>.

L'aspect des trois voltampérogrammes est similaire et typique de la formation de multicouches. Les valeurs de concentration surfacique calculées pour ces films sont de  $13,3 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> pour un greffage sans HClO<sub>4</sub>,  $17,7 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> pour un greffage avec 1 mM de HClO<sub>4</sub> et  $16,4 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> pour un greffage en présence de 10 mM de HClO<sub>4</sub>. On note donc que la présence d'acide perchlorique n'a pas d'effet significatif sur le contrôle du greffage.

## 4.3. Impact de la présence d'eau

Jusqu'à présent, les conditions de greffage impliquaient soit la présence d'oxygène et d'eau (conditions atmosphériques), soit leur absence (réactions en boîte à gants), mais aucune donnée n'a été obtenue en supprimant l'une ou l'autre des deux espèces. Or, en présence d'eau, la forme réduite du dioxygène est susceptible de réagir avec cette dernière pour former des espèces de type hydroperoxydes potentiellement réactives :<sup>105</sup>



Pour savoir si ces espèces sont impliquées dans le contrôle du greffage, l'immobilisation de groupements nitrophényle a été réalisée à -0,9 V dans des conditions permettant la maîtrise des concentrations en eau et en oxygène. L'étude des films nitrophényles obtenus dans ces différentes conditions est présentée Figure 51.

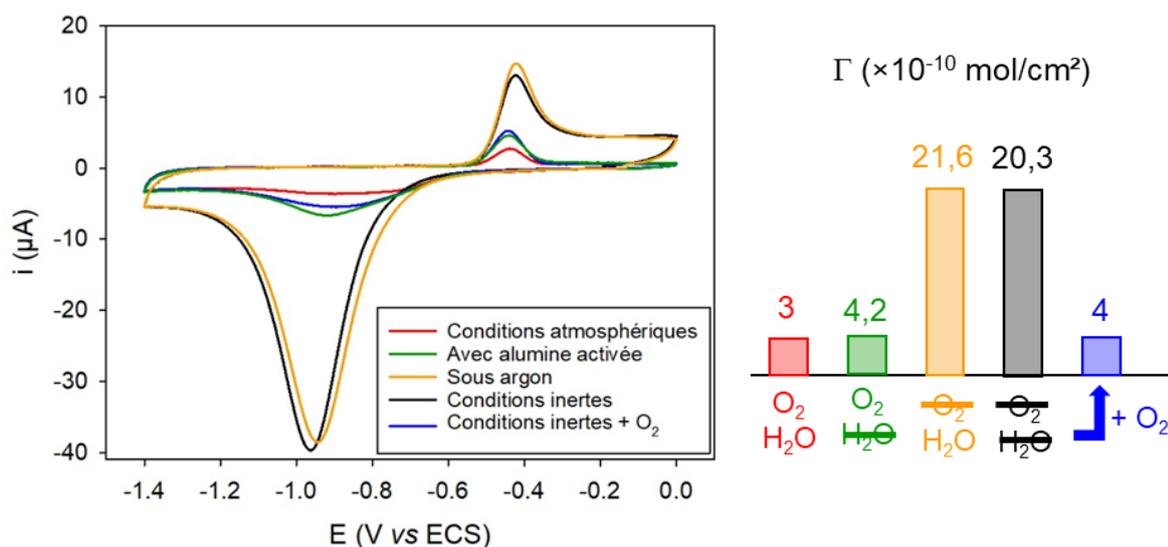


Figure 51. Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s dans KOH 0,1 M désaéré sur des électrodes de carbones vitreux modifiées par réduction chronoampérométrique de 2 min à -0,9 V dans ACN/nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M en présence de 1 mM de 4-NO<sub>2</sub>BD.

Le premier cas étudié reprend le résultat obtenu en conditions atmosphériques (courbe rouge), donc en présence de dioxygène et d'eau. La concentration surfacique de  $3 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> indique la formation d'un film de type monocouche. Un greffage en présence d'oxygène dans un milieu anhydre a ensuite été mené. Pour cela, deux protocoles ont été utilisés. Dans le premier, de l'alumine activée a été ajoutée à la solution électrolytique avant de réaliser le greffage à -0,9 V en milieu extérieur. Dans le second, l'électroréduction a été réalisée en boîte à gants sous bullage d'oxygène. Les voltampérogrammes montrent un pic de réduction des groupes nitrophényle faible (courbes verte et bleue respectivement). Le calcul de la concentration surfacique aboutit à une valeur de de  $4,2 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>. Le fait d'assécher la

solution n'influence donc pas le contrôle du greffage, ce qui exclut l'action d'une combinaison  $O_2/H_2O$ . Un troisième greffage a été réalisé dans un milieu désoxygéné mais non anhydre à l'aide d'un bullage soutenu d'argon (courbe jaune). L'étude voltampérométrique conduit à une concentration surfacique de  $21,6 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, assimilée à l'obtention de multicouches.

Ces résultats montrent sans ambiguïté que le contrôle du greffage n'est dû qu'à la présence de dioxygène (sous sa forme réduite), sans intervention d'espèces dérivées. Les films obtenus en conditions anhydre en présence d'oxygène ont été analysés par XPS et les spectres comparés à ceux obtenus en conditions atmosphériques et inertes (absence d'oxygène et d'eau) (Tableau 2 et Figure 52).

Tableau 2. Proportions en azote des films obtenus après réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD à -0,9 V sous différentes conditions.

Condition de greffage	N1s 406 eV (%)	N1s 400 eV (%)	N1s <sub>400</sub> /N1s <sub>406</sub>
CA	1,32	0,70	0,53
BAG	3,84	3,66	0,95
BAG + O <sub>2</sub>	1,65	0,58	0,35

L'analyse élémentaire, ainsi que les spectres haute résolution du film ne montrent pas de différence significative avec le film réalisé en conditions atmosphériques, confirmant que la nature des couches générées avec et sans eau ne diffère que très peu.

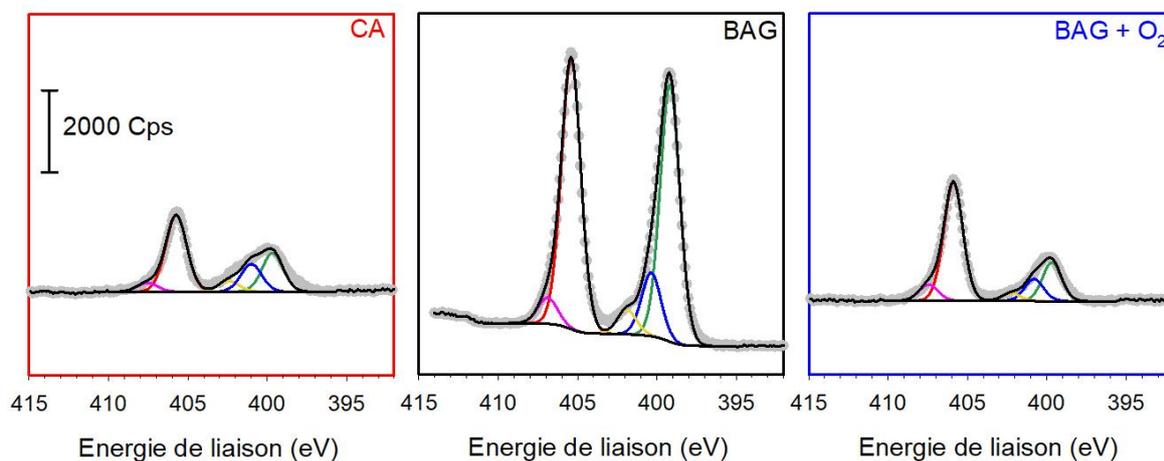


Figure 52. Spectres N1s de carbones vitreux modifiés par le 4-NO<sub>2</sub>BD à -0,9 V pendant 2 min sous conditions atmosphériques (CA), conditions inertes (BAG) ou conditions inertes avec un apport de dioxygènes (BAG + O<sub>2</sub>).

### 5. Le milieu électrolytique et le substrat ont-ils un rôle ?

Pour compléter les études précédentes et garantir que le contrôle du greffage est indépendant de la nature du substrat et des conditions électrolytiques, l'électroréduction du 4-NO<sub>2</sub>BD a été

menée dans différents solvants, en utilisant différents sels supports et un autre matériau d'électrode.

### 5.1. Impact du solvant

L'influence de deux solvants organiques a été étudiée sur la réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD : le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le N,N-diméthylformamide (DMF). Dans un premier temps, la réduction du dioxygène a été observée dans ces solvants et comparée à celle obtenue dans l'acétonitrile (Figure 53A).

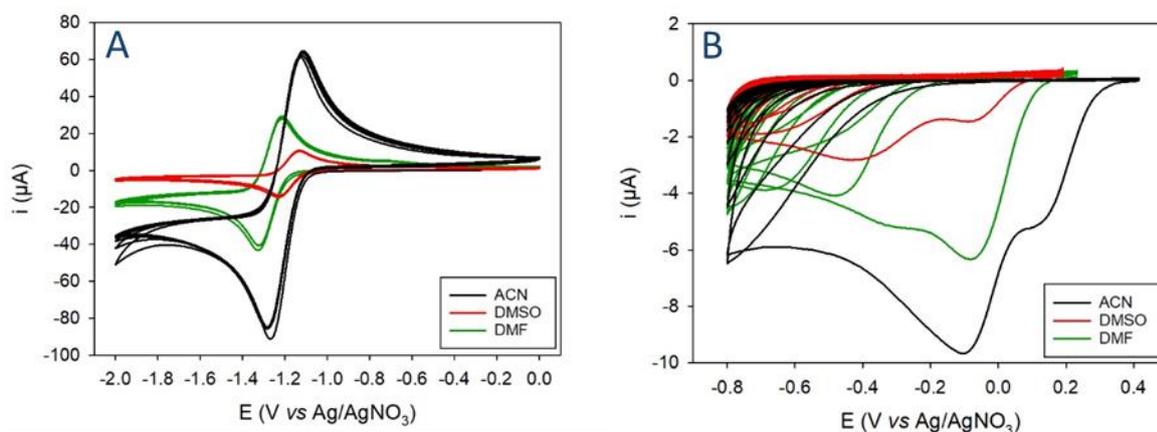


Figure 53. (A) Voltampérométries cycliques enregistrées à 100 mV/s sur électrode de carbone vitreux en présence de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M dans différents solvants. (B) Voltampérométries cycliques enregistrées à 50 mV/s sur 10 cycles en présence de 1 mM de 4-NO<sub>2</sub>BD et 0,1 M de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  dans différents solvants.

Le dioxygène est réduit à des potentiels proches dans ces trois solvants : -1,23 V pour le DMSO, -1,27 V pour l'acétonitrile et -1,33 V pour le DMF. En revanche le courant enregistré sur les voltampérométries est plus faible dans le DMF et encore plus dans le DMSO. Cette diminution s'explique par la concentration en dioxygène dissous en conditions atmosphériques plus faible dans ces deux solvants (4,5 mM pour le DMF et 2,1 mM pour le DMSO contre 8,1 mM dans l'acétonitrile)<sup>106</sup> ainsi qu'à la viscosité plus élevée, qui fait chuter la vitesse de diffusion. Parallèlement, la réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD a été enregistrée dans ces solvants (Figure 53B). Elle se produit plus tardivement dans le DMF et le DMSO, à -0,08 V et -0,43 V respectivement. On constate également l'effet de la viscosité sur l'intensité des courants. Des séries de réductions chronoampérométriques ont ensuite été réalisées en conditions atmosphériques, et les couches formées ont été étudiées par voltampérométrie cyclique et impédance électrochimique. Les valeurs de concentration surfacique et de  $R_{CT}$  sont reportées en fonction du potentiel de greffage (Figure 54).

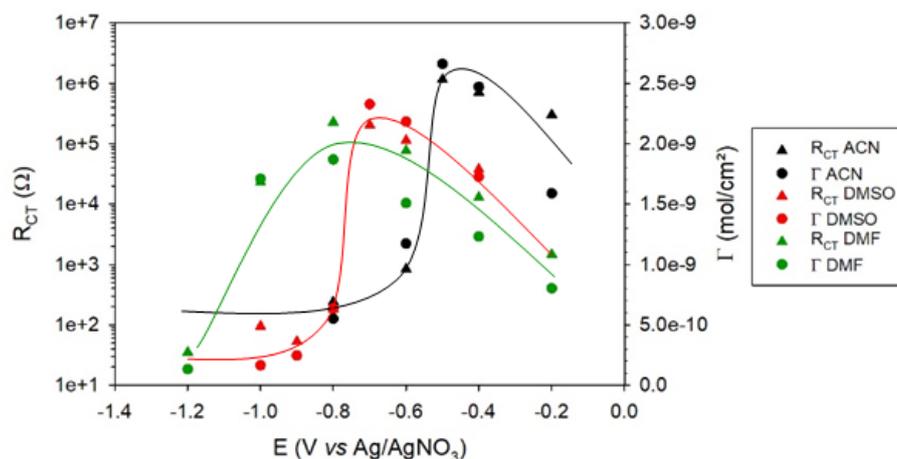


Figure 54. Evolution des  $R_{CT}$  et de la concentration surfacique des films nitrophényles obtenus par réductions chronoampérométriques de 5 min dans trois solvants organiques.

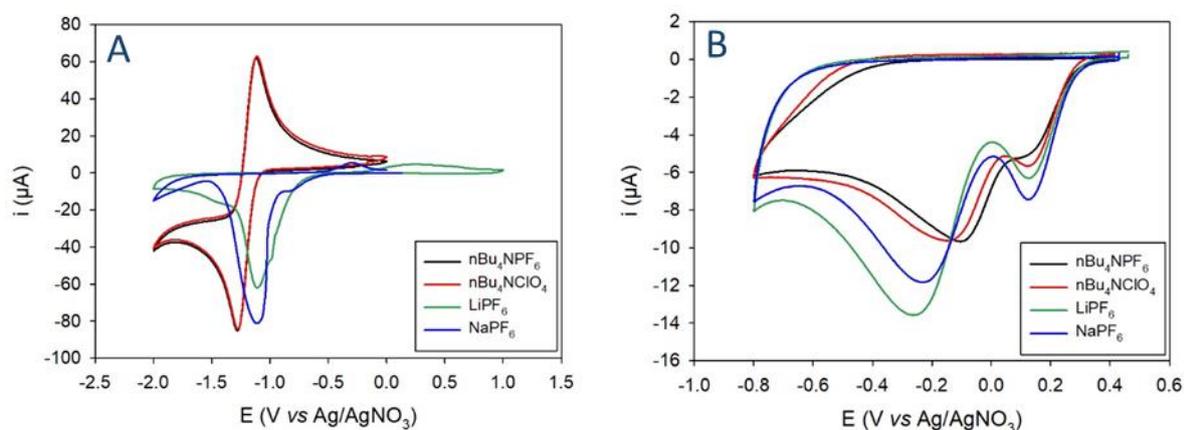
On peut d'abord noter que, dans tous les cas, les données de concentration surfacique et de résistance au transfert de charge sont étroitement corrélées (triangles et disques), ce qui confirme que le greffage se produit de façon homogène. L'étude des films obtenus dans le DMSO montre que le contrôle du greffage intervient à un potentiel d'environ -0,7 V, soit 200 mV plus bas que dans le cas de l'acétonitrile. Ce décalage peut s'expliquer par la faible quantité de dioxygène dissous et la réduction plus cathodique du dioxygène et du 4-NO<sub>2</sub>BD. Le contrôle du greffage intervient également à des potentiels plus négatifs dans le DMF, autour de -1,1 V.

Globalement, on observe un phénomène de contrôle du greffage identique à celui mis en évidence dans l'acétonitrile, mais pour une force électromotrice plus importante. On note également que les concentrations surfaciques des multicouches obtenues dans le DMF et le DMSO sont moins élevées que dans l'acétonitrile ( $18,7 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> dans le DMF et  $23,3 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> dans le DMSO contre  $26,6 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> pour l'acétonitrile). Ce résultat reste difficile à expliquer mais il est possible que le temps d'électrolyse soit trop court pour compenser l'augmentation de viscosité et donc la faible diffusion des espèces diazotées vers l'électrode. On peut toutefois rapprocher cette observation des études menées dans des liquides ioniques de forte viscosité pour lesquels les taux de fonctionnalisation restent très faibles sans qu'on puisse vraiment expliquer pourquoi.<sup>67</sup>

## 5.2. Impact de l'électrolyte support

Seul nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> a été utilisé jusqu'à présent comme sel support pour les greffages étudiés. Cette section vise à quantifier l'effet du sel sur le contrôle du greffage. Le nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> est connu pour assurer une bonne réversibilité de la réduction du dioxygène et est souvent utilisé pour le

greffage de diazonium. Il a été montré qu'avec d'autres électrolytes, comme l'hexafluorophosphate de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ), la réduction du dioxygène n'est plus aussi réversible.<sup>107</sup> Trois électrolytes ont été testés dans cette partie. L'effet du changement de l'anion a été étudié en utilisant le perchlorate de tétrabutylammonium ( $\text{nBu}_4\text{NClO}_4$ ) et l'effet du cation *via* l'utilisation de  $\text{LiPF}_6$  et de l'hexafluorophosphate de sodium ( $\text{NaPF}_6$ ). Les résultats obtenus avec ces électrolytes (à 0,1 M dans l'acétonitrile) ont été comparés à ceux obtenus en présence de  $\text{nBu}_4\text{NPF}_6$ . Dans un premier temps, la réduction du dioxygène a été menée et est présentée en Figure 55A.



Un système réversible identique à celui enregistré dans  $\text{nBu}_4\text{NPF}_6$  0,1M est observé en présence du  $\text{nBu}_4\text{NClO}_4$ . Les deux réductions sont superposables et sont centrées à -1,28 V. Cette bonne réversibilité est attribuée au cation  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  qui stabilise l'ion superoxyde formé sous la forme d'un complexe  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{-O}_2^-$ .<sup>107</sup> En revanche, l'utilisation de  $\text{LiPF}_6$  ne permet pas cette stabilisation et implique une réduction quasi-irréversible. Dans leur travaux, Abraham et son équipe ont démontré qu'en présence de  $\text{Li}^+$  et selon le solvant choisi, le dioxygène subit plusieurs réductions pour donner  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ .<sup>107</sup> Dans l'acétonitrile, la réduction du dioxygène en ion superoxyde est défavorisé par rapport à  $\text{O}_2^{2-}$  et  $\text{O}^{2-}$ . La réoxydation de l'ion superoxyde est donc très faible avec cet électrolyte. On observe le même comportement en présence de  $\text{NaPF}_6$ .

Le greffage du diazonium a ensuite été étudié en présence de ces électrolytes (Figure 55B). La première vague de réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD se situe au même potentiel quel que soit le milieu électrolytique (0,12 V). Une différence de comportement est uniquement visible sur la deuxième vague de réduction. Les potentiels des vagues de réduction enregistrées en présence

de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  ou de  $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  sont proches (-0,10 V et -0,13 V, respectivement). Le changement de cation entraîne en revanche un décalage de potentiel plus important (-0,23 V pour  $\text{NaPF}_6$  et -0,26 V pour  $\text{LiPF}_6$ ). Des séries de réductions chronoampérométriques ont été menées en présence des trois électrolytes support et les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ . Les valeurs de  $R_{CT}$  et de la concentration surfacique sont présentées sur la Figure 56A pour le  $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  et sur la Figure 56B pour  $\text{LiPF}_6$  et  $\text{NaPF}_6$ .

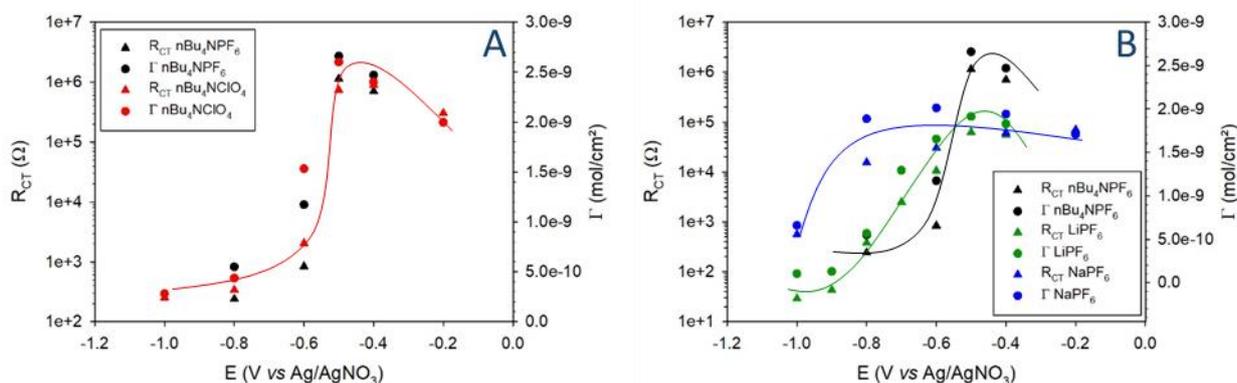


Figure 56. Evolution des  $R_{CT}$  et concentration surfacique calculées pour des électrodes modifiées par des groupements nitrophényle après réductions chronoampérométriques de 5 min à différents potentiels dans ACN en présence de 1 mM de 4- $\text{NO}_2\text{BD}$  et de 0,1 M de (A)  $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  ou (B)  $\text{LiPF}_6$  et  $\text{NaPF}_6$ .

Comme on pouvait s'y attendre, le greffage en présence de  $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  donne des résultats similaires à celui réalisé dans  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ . Une formation de multicouches est obtenue jusqu'à des potentiels de -0,4 V vs  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  comme en atteste les valeurs de  $R_{CT}$  (890 k $\Omega$ ) et de concentration surfacique ( $26 \times 10^{-10}$  mol/cm $^2$ ). Des monocouches sont obtenues pour des potentiels plus réducteurs (300  $\Omega$  et  $4,4 \times 10^{-10}$  mol/cm $^2$ ).

Des évolutions différentes sont à noter lorsque  $\text{LiPF}_6$  et  $\text{NaPF}_6$  sont utilisés. Le contrôle du greffage est observé dans les deux cas malgré une réduction du dioxygène moins réversible. L'obtention des monocouches avec  $\text{LiPF}_6$  se fait de manière progressive à partir de -0,5 V, contrairement à ce qui est observé en présence de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , pour lequel la chute des valeurs est rapide. La limitation du greffage est visible pour des potentiels encore plus réducteurs avec  $\text{NaPF}_6$  (à partir de -0,8 V). Le fait que la réduction du dioxygène ne soit que très peu réversible joue sans aucun doute un rôle important dans le processus de réaction cross-redox. En effet, la quantité d'ions superoxydes stabilisés étant plus faible, la cinétique du processus cross-redox est abaissée et doit être compensée par l'augmentation de leur production, et donc de la force électromotrice.

Ces résultats montrent clairement l'importance du sel support, et donc de la stabilisation de l'oxygène activé pour autoriser le contrôle du greffage dans des conditions de potentiel relativement douces.

### 5.3. Impact du substrat

L'une des forces de la méthode de greffage par réduction de sels de diazonium étant sa versatilité, et notamment la possibilité de l'exploiter sur différents substrats, il nous paraissait important de valider l'approche de contrôle sur un substrat différent du carbone. L'or polycristallin est un candidat de choix pour cette étude car il est connu pour subir un greffage tout à fait efficace.<sup>108</sup> La Figure 57A présente la voltampérométrie cyclique d'une électrode d'or en présence de 4-NO<sub>2</sub>BD dans l'acétonitrile / nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M.

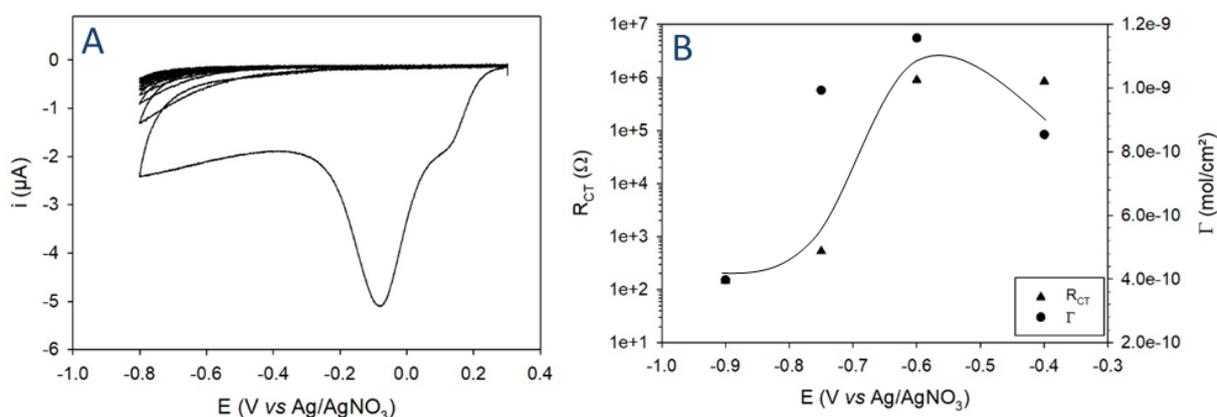


Figure 57. (A) Voltampérométries cycliques enregistrées à 50 mV/s sur 10 cycles dans ACN/nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M en présence de 1 mM de 4-NO<sub>2</sub>BD sur surface d'or. (B) Evolution des  $R_{CT}$  et concentration surfacique d'électrodes modifiées par des motifs nitrophényle greffés par chronoampérométrie de 2 min en conditions atmosphériques.

La réduction se produit à un potentiel de -0,07 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> et l'aspect des cycles est semblable à ceux enregistrés sur carbone. La réduction irréversible du diazonium est visible sur le 1<sup>er</sup> cycle, puis la passivation de l'électrode est rapidement observée, indiquant la formation d'un film bloquant le transfert électronique. Des réductions chronoampérométriques en conditions atmosphériques ont ensuite été réalisées et les films formés étudiés. Les valeurs obtenues sont regroupées sur la Figure 57B. Des films de type multicouches (890 kΩ et  $11,5 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>) sont observés jusqu'à -0,6 V et des films plus fins sont obtenus pour des potentiels plus réducteurs (150 Ω et  $3,9 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>). Même si la concentration surfacique obtenue sans contrôle est moins élevée que ce que nous observons sur carbone, le contrôle du greffage est bien visible, mais se produit pour un potentiel 200 mV plus cathodique que sur carbone. Pour tenter d'expliquer cela, la réduction du dioxygène a été étudiée sur surface d'or et est présentée sur la Figure 58.

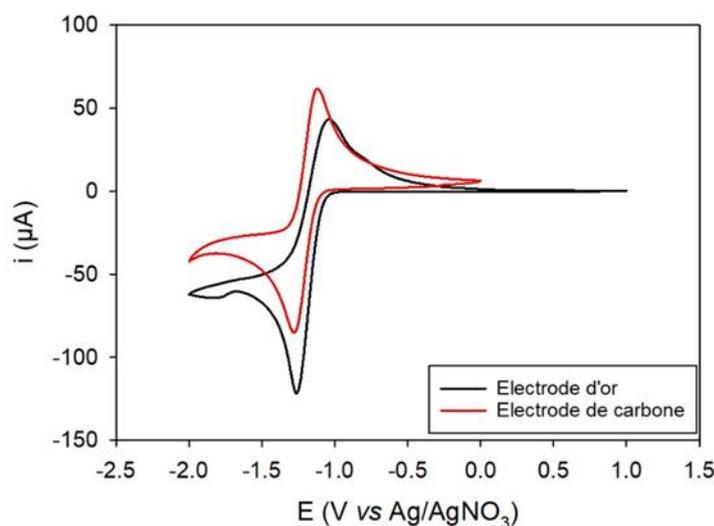


Figure 58. Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s dans ACN/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M en conditions atmosphériques sur une électrode d'or (courbe rouge) et de carbone vitreux (courbe noire).

La réduction du dioxygène sur or est visible à -1,26 V, sous la forme d'un système réversible. La réduction se produit au même potentiel que sur carbone. En revanche on remarque que la réversibilité sur or est moins bonne que sur carbone. Il est à noter qu'au bout de plusieurs cycles sur cette surface, le système se dégrade et l'écart pic à pic se creuse, rendant le système quasi-irréversible. Ce manque de réversibilité traduit une mauvaise stabilisation des ions superoxydes à l'interface et entraîne une diminution de l'efficacité du contrôle, qui doit être compensée par la mise en œuvre d'une force électromotrice plus importante.

## 6. Bilan

Les études présentées ont permis de mettre en évidence une nouvelle méthode de contrôle de la formation de films organiques par réduction des sels de diazonium en exploitant le dioxygène atmosphérique dissous. Le mécanisme impliqué semble identique à ceux démontrés dans le cadre de l'utilisation du chloranil ou du DPPH : l'oxygène, sous sa forme réduite (probablement l'ion superoxyde), agit comme médiateur de réduction dans la couche de diffusion, permettant d'abaisser la concentration locale du sel de diazonium, et donc défavoriser la polymérisation radicalaire (Figure 59).

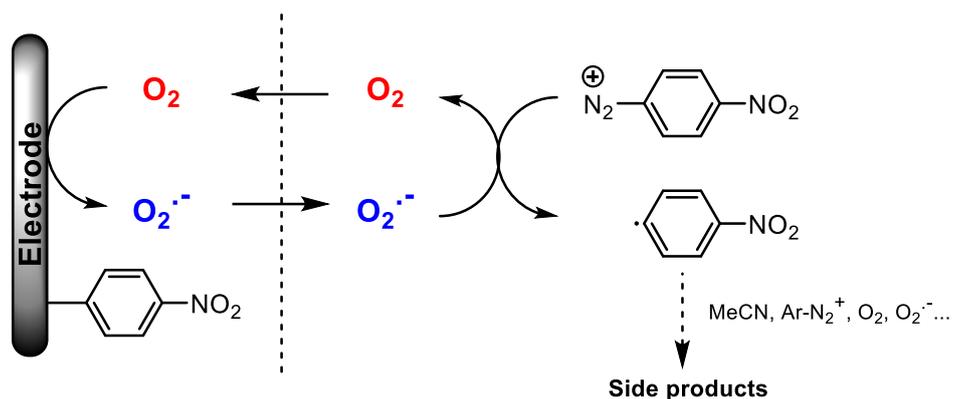


Figure 59. Mécanisme de contrôle du greffage par action du dioxygène réduit.

Cette approche s'avère transposable à une large gamme de conditions électrolytiques (sous réserve d'étudier la réductibilité de l'oxygène dans le milieu) et semble très peu dépendante du matériau d'électrode à modifier. Cette étude a également permis de mettre en évidence que la proportion de ponts azo au sein de la couche est plus élevée en conditions inertes qu'en conditions atmosphériques. Nous reviendrons sur ce point au cours des chapitres suivants.

Le potentiel de réduction de l'oxygène étant plus cathodique que ceux du chloranil ou du DPPH, le contrôle devrait être effectif sur tous types de diazoniums, y compris les plus difficilement réductibles, ce qui fait l'objet du chapitre suivant.



## Chapitre III. Généralisation de la stratégie de contrôle

### 1. Introduction

Dans le chapitre précédent, une nouvelle stratégie de contrôle du greffage exploitant la réduction du dioxygène dissous a été décrite. Le 4-NO<sub>2</sub>BD a été utilisé comme sel modèle pour établir l'approche expérimentale et cerner les contours de la méthode.

L'objectif est maintenant de valider et d'étendre l'utilisation des propriétés redox du dioxygène au contrôle du greffage d'une large gamme de précurseurs.

Ce chapitre s'intéresse à l'étude du greffage de divers précurseurs diazonium en conditions atmosphériques. En premier lieu, le 1-antraquinone, molécule électro-réductible, a été immobilisée sur surface et son comportement a été étudié par les techniques électrochimiques classiques. L'impact du potentiel de réduction du sel de diazonium a ensuite été étudié *via* le greffage de quatre structures diazotées portant des groupements aux propriétés électroniques différentes. Finalement, le greffage contrôlé a été appliqué à un complexe métallique diazoté, permettant de sonder *in situ* le dépôt par spectroélectrochimie dans le domaine du visible.

### 2. Le cas du 1-antraquinone diazonium

Dans cette partie, l'étude du greffage du 1-antraquinone (1-AQ) en conditions atmosphériques est détaillée (Figure 60).

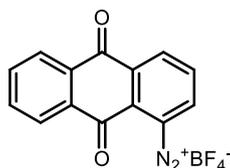


Figure 60. Tétrahydroborate de 1-antraquinone diazonium (1-AQD)

Cette molécule possède, à l'instar du 4-NO<sub>2</sub>BD, un groupement électroactif autorisant le suivi de la concentration surfacique par voie électrochimique. L'évolution de ces valeurs en fonction du potentiel de greffage permettra de conclure sur la capacité du dioxygène activé à contrôler le greffage.

#### 2.1. Electroréduction du 1-AQD

Dans un premier temps, l'électroréduction du 1-AQD a été suivie par voltampérométrie cyclique. Dix cycles ont été enregistrés entre 0,5 V et -0,6 V *vs* Ag/AgNO<sub>3</sub> à 50 mV/s dans une solution contenant 1 mM de précurseur et 0,1 M de nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> dans l'acétonitrile (Figure 61).

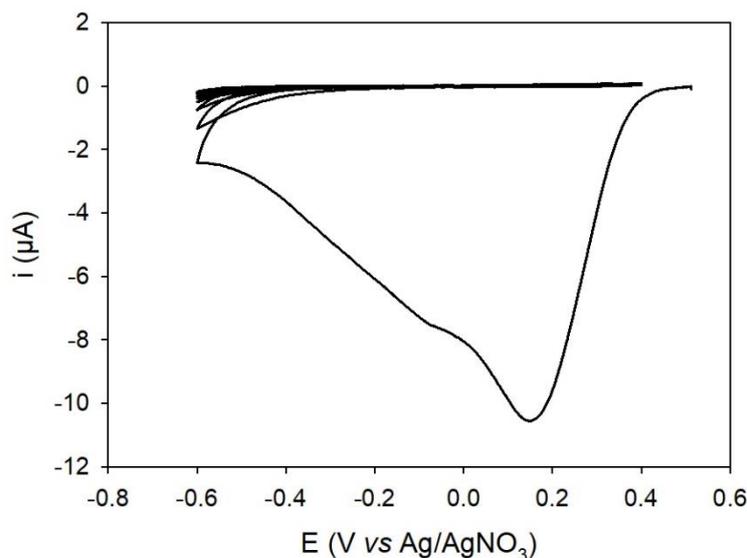


Figure 61. Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 50 mV/s sur 10 cycles dans ACN/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M en présence de 1 mM du 1-antraquinone diazonium sur électrode de carbone vitreux.

Le premier cycle du voltampérogramme montre un pic de réduction du diazonium à 0,12V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>, qui disparaît au cycle suivant. Cette passivation de l'électrode traduit la formation d'un film sur la surface. La réduction de ce précurseur se produit à un potentiel moins cathodique que celle du 4-NO<sub>2</sub>BD (-0,10 V). Ce décalage s'explique par la présence des deux fonctions carbonylées, caractérisées par un effet mésomère attracteur fort, qui appauvrissent la structure en électrons et facilitent sa réduction. Afin d'observer l'impact de la réduction du dioxygène sur le greffage du 1-AQD, des réductions chronoampérométriques à différents potentiels ont été réalisées en conditions atmosphériques (Figure 62).

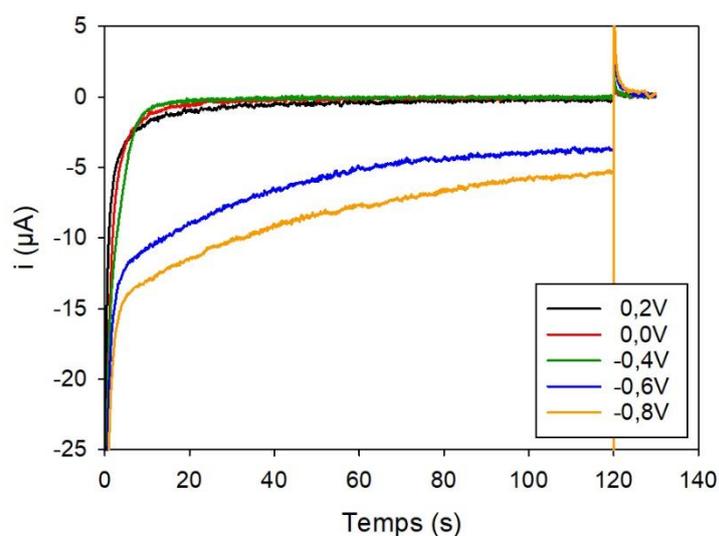


Figure 62. Réductions chronoampérométriques de 2 min enregistrées dans une solution à 1 mM de 1-AQD dans ACN/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M sur électrode de carbone vitreux.

Pour des potentiels moins réducteurs ou égaux à  $-0,4$  V, une évolution rapide du courant jusqu'à une valeur nulle est observée, témoignant de la passivation de l'électrode. A  $-0,6$  V et  $-0,8$  V, le courant diminue plus progressivement jusqu'à des paliers de  $-4$   $\mu$ A et  $-5$   $\mu$ A respectivement. Cette tendance a déjà été observée lors du greffage du 4-NO<sub>2</sub>BD en présence de dioxygène ou de chloranil. Les potentiels les plus bas (i.e.  $-0,6$  V et  $-0,8$  V) impliquent une passivation partielle, cohérente avec un contrôle de l'épaisseur du greffage. Pour confirmer ce contrôle, l'étude des films formés a été réalisée par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique.

### 2.2. Etude des films formés

#### 2.2.1. Etude de l'électroactivité des films

Comme précisé précédemment, le 1-AQ possède des fonctions électroactives qui permettent de sonder le film par voltampérométrie cyclique. Le mécanisme de réduction des fonctions carbonylées dépend du milieu d'étude. Pour un pH inférieur à 12, deux réductions mono-électroniques successives sont observables, alors qu'une seule réduction bi-électronique est observée à pH plus basique.<sup>109</sup> Nos conditions d'étude (KOH 0,1 M) nous placent dans ce dernier cas. La solution d'étude a été désoxygénée pour s'affranchir du signal de la réduction du dioxygène. Les voltampérogrammes d'étude des films obtenus par chronoampérométrie sont reportés Figure 63A.

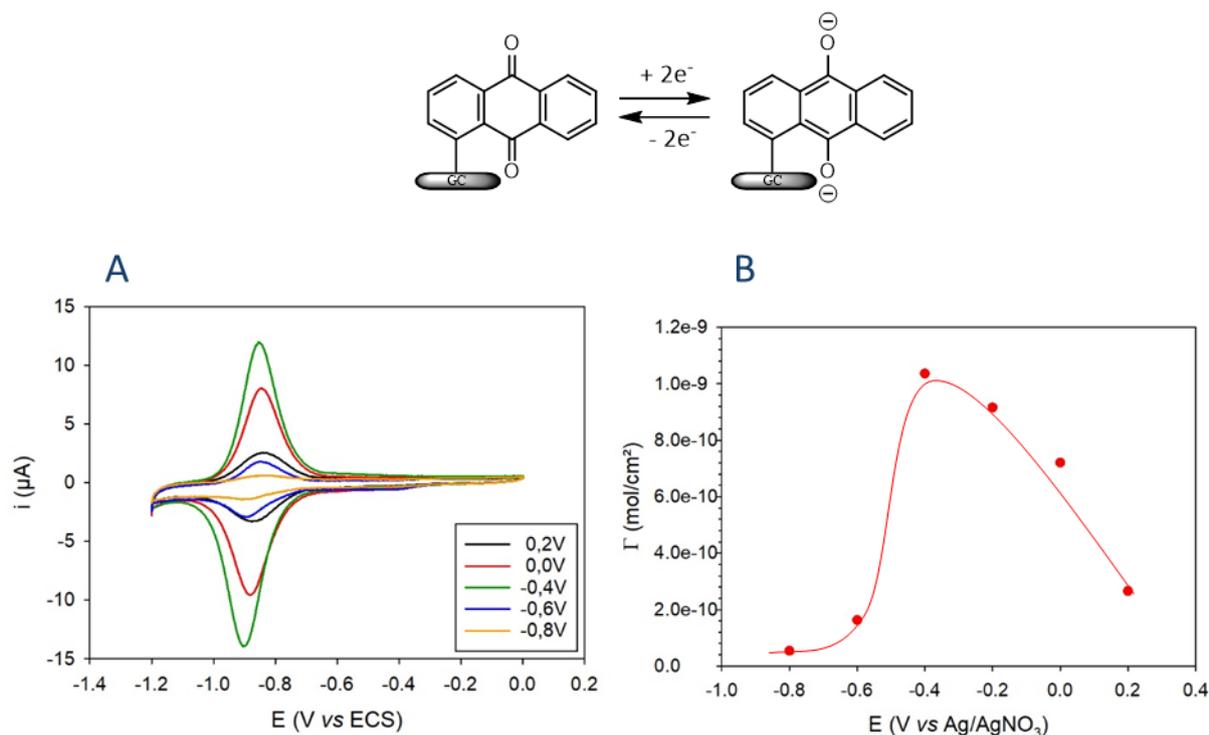


Figure 63. (A) Voltampérogrammes cycliques, enregistrés dans une solution  $\text{KOH}$  0,1 M, sur des surfaces modifiées par réduction chronoampérométrique de 2 min du 1-AQD. (B) Evolution de la concentration surfacique en fonctions quinones en fonction du potentiel de greffage.

Pour des potentiels de greffage allant de 0,2 V à -0,4 V, on observe une augmentation de l'intensité du pic de réduction du motif anthraquinone traduisant une immobilisation d'espèces actives de plus en plus importantes. Pour des potentiels de -0,6 V puis de -0,8 V, une forte diminution du pic de réduction est observée, ce qui signifie que l'immobilisation d'espèces semble limitée et conforte donc les données chronoampérométriques. A l'aide de ce système réversible, la concentration surfacique peut être calculée *via* l'équation présentée au chapitre II paragraphe 2.1. La solution étant basique, le calcul implique la prise en compte de deux électrons ( $n = 2$ ). Les valeurs calculées sont reportées en fonction du potentiel appliqué sur la Figure 63B. Sur la plage de potentiels allant de 0,2 V à -0,4 V, on observe une croissance de la concentration surfacique (i.e. de  $2,7$  à  $10,4 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$  respectivement) dépassant la valeur rapportée pour une monocouche (i.e.  $3,2 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$ ).<sup>26</sup> Pour des potentiels plus réducteurs, une brusque chute de la concentration est observée (environ  $1 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$ ). Cette évolution est en accord avec la formation de multicouches pour des potentiels moins réducteurs que -0,4 V, puis l'obtention de couches plus fines lorsque la force motrice augmente. Ce résultat fait écho à celui obtenu avec le 4- $\text{NO}_2$ BD et confirme l'action du dioxygène sur la réduction d'un autre diazonium. Afin de confirmer la formation de films passivants et avoir des informations sur l'homogénéité du recouvrement, une caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée.

## 2.2.2. Etude de la résistivité des films

Les représentations de Nyquist des films préparés aux différents potentiels sont représentées sur la Figure 64A.

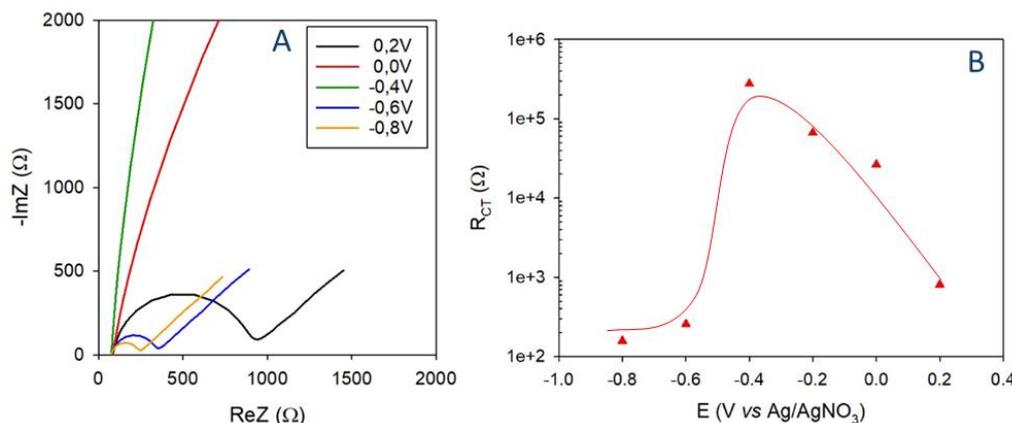


Figure 64. (A) Diagrammes de Nyquist enregistrés dans une solution aqueuse KCl 0,1 M en présence de 5 mM  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  sur des électrodes modifiées par réduction chronoampérométrique de 2 min dans une solution à 1mM de 1-AQD. (B) Evolution des  $R_{CT}$  sur des électrodes modifiées par réduction chronoampérométrique de 2 min dans une solution à 1mM de 1-AQD.

Le diamètre des demi-cercles croît rapidement pour les potentiels allant de 0,0 V à -0,4 V, traduisant une augmentation de la  $R_{CT}$ . Pour des greffages réalisés à -0,6 V et -0,8 V, les diagrammes reflètent une  $R_{CT}$  beaucoup plus faible. Les valeurs mesurées sont reportées en fonction du potentiel de greffage sur la Figure 64B. L'évolution est similaire à celle de la concentration surfacique en espèces actives au sein des films. La corrélation entre résistance au transfert de charge et concentration surfacique indique que les films présentent une certaine homogénéité. En effet, une croissance de type « dendrimérique » impliquerait une augmentation de la concentration surfacique plus « précoce » que celle de la  $R_{CT}$  en raison de la présence de zone peu, ou pas fonctionnalisées. Ce comportement est similaire à celui observé pour le 4-NO<sub>2</sub>BD en présence de dioxygène et démontre donc un mode d'action identique, contrôlé par la diffusion. Il semble que le seuil de déclenchement d'action du dioxygène se situe autour de -0,4 V. En effet, bien que le 1-AQD soit très facilement réduit, le dioxygène ne s'active que pour des potentiels inférieurs à -0,4 V, pour lesquels de faibles quantités commencent à être réduites. L'étude du film organique a été complétée par un suivi spectroélectrochimique (SEC) de la réduction des fonctions quinoniques.

### 2.2.3. Etude spectroélectrochimique de l'anthraquinone en solution et sur surface

- Etude en milieu organique :

Dans un premier temps, la structure anthraquinone a été étudiée en milieu organique pour observer les modifications spectrales engendrées par les deux réductions mono-électroniques. Pour s'affranchir des phénomènes de diffusion et obtenir des signatures bien définies dans le temps, les manipulations ont été réalisées par voltampérométrie en couche mince. L'absence de diffusion permet également de se rapprocher de la caractérisation attendue pour la surface modifiée. La mesure de spectroélectrochimie a été réalisée dans une solution ACN/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M en présence de 1mM de AQ et est présentée Figure 65. La SEC est une technique d'analyse qui couple l'électrochimie à la spectroscopie d'absorbance ou d'émission. Elle permet de suivre l'évolution du spectre d'absorption (ou d'émission) d'une molécule en solution ou immobilisée sur surface en fonction du potentiel appliqué. Ainsi il est possible de relier le courant et le potentiel à la signature spectrale d'une espèce. Le banc de mesure SEC utilisé a été conçu au laboratoire et fonctionne en mode réflexion (voir chapitre matériel et méthode p.135). Les données spectroélectrochimiques obtenues se présentent sous la forme d'une représentation tridimensionnelle avec la variation de l'absorbance ( $\Delta\text{Abs}$ ) en fonction du temps (s) et de la longueur d'ondes (nm) (Figure 65B). L'absorbance mesurée est en fait une variation de l'absorbance, rapportée à la valeur de référence obtenue en moyennant les 10 premiers spectres. Il est donc important de débiter l'expérience sur une plage de potentiel pour laquelle aucune réaction n'est susceptible de se produire. Les données spectroélectrochimiques sont représentées en projetant sur l'axe Z ( $\Delta\text{Abs}$ ) l'ensemble des spectres UV-visible enregistrés, donnant l'évolution dans le temps en fonction des longueurs d'onde. Les voltampérogrammes sont quant à eux présentés en fonction du temps pour permettre une comparaison direct avec la spectroélectrochimie.<sup>110</sup> Au cours de l'expérience, les espèces produites ou consommées, absorbant dans la gamme de longueurs d'onde sondée, apparaîtront sur la représentation en bandes positives (rouge) ou négatives (bleues) respectivement.

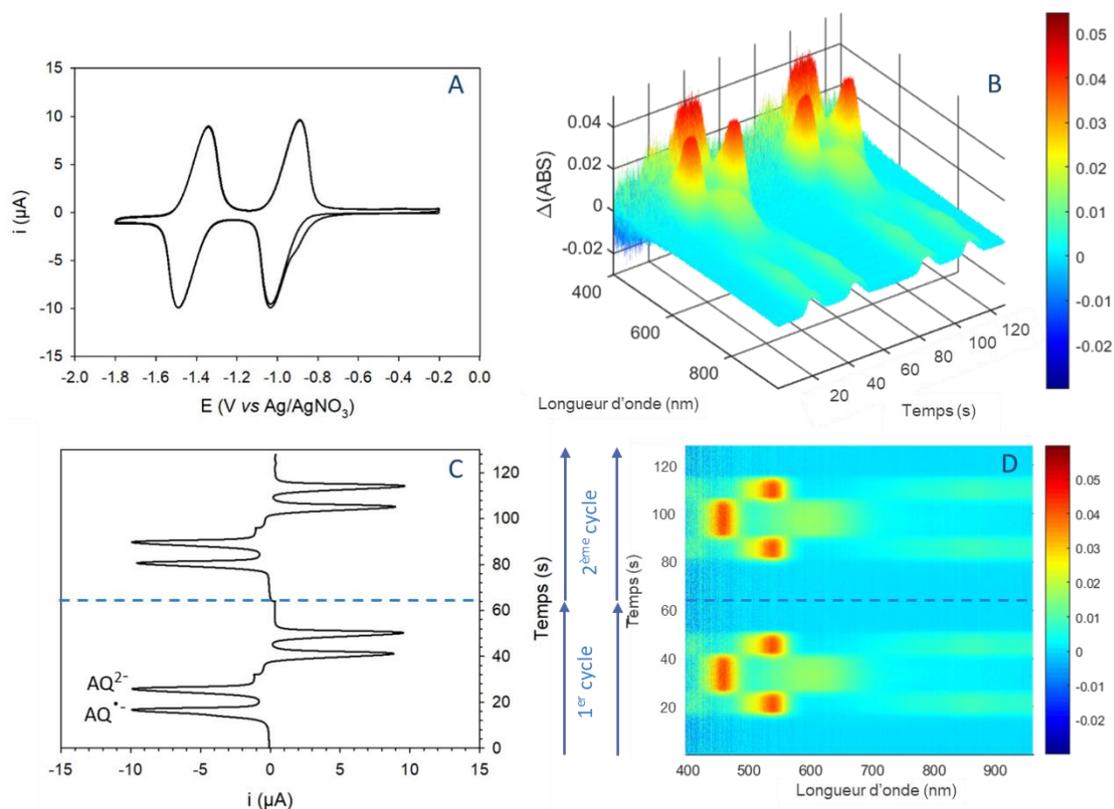


Figure 65. Suivi spectroélectrochimique réalisé en couche mince de la réduction de l'AQ (1 mM) dans ACN/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M sur une électrode de carbone vitreux. (A) Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 50 mV/s sur 2 cycles. (B) Représentation tridimensionnelle de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la voltampérométrie cyclique. (C) Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 50 mV/s développés en fonction du temps. (D) Projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la voltampérométrie cyclique.

Le voltampérogramme (Figure 65A) présente les deux vagues de réduction mono-électronique réversibles obtenus en couche mince (à -1,1 V et -1,5 V) de l'AQ en milieu organique. Ce voltampérogramme est ensuite présenté en fonction du temps (Figure 65C) pour pouvoir se reporter à l'étude spectroélectrochimique projetée selon l'axe Z (Figure 65D). Le voltabsortogramme (Figure 65D) montre une première bande d'absorption positive à 17 s centrée à 538 nm, correspondant à l'apparition du radical anion ( $\text{AQ}^{\cdot-}$ ) à -1 V. Une deuxième bande positive centrée à 456 nm est ensuite observée entre 26 et 41 s (-1,5 V), tandis que la première disparaît. Cette nouvelle bande est attribuée à la formation du dianion anthraquinone ( $\text{AQ}^{2-}$ ). Lors de la réoxydation de  $\text{AQ}^{2-}$  en  $\text{AQ}^{\cdot-}$  entre 41 s et 50 s, le radical anion est reformé et sa bande d'absorption à 538 nm réapparaît. A la fin du premier cycle, le spectre retrouve son absorbance d'origine. Lors du second cycle, le comportement spectral est identique.

L'étude d'une électrode de carbone modifiée par le AQ a ensuite été menée dans l'acétonitrile pour confirmer que les propriétés électrochimiques et spectroscopiques sont conservées à l'état confiné sur la surface. La mesure spectroélectrochimique est présentée sur la Figure 66.

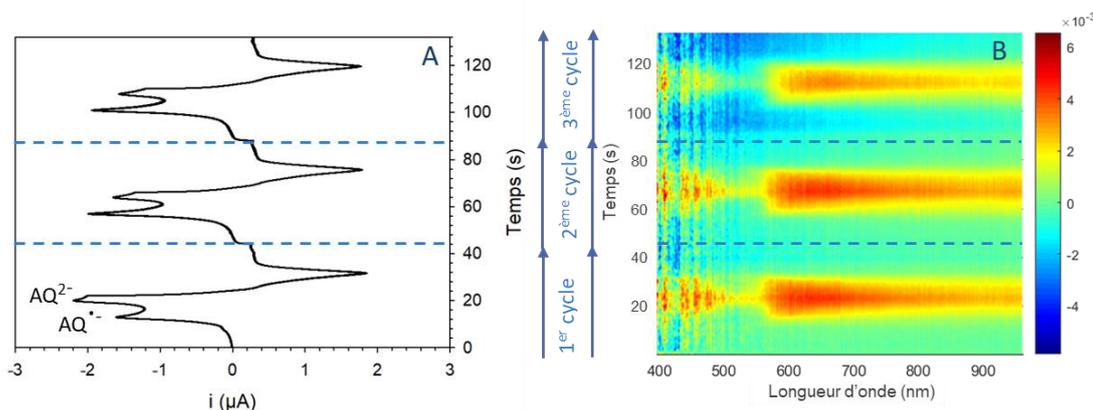


Figure 66. Mesure spectroélectrochimique réalisée dans une solution  $\text{ACN}/n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M durant la réduction des motifs anthraquinone sur une électrode modifiée par réduction chronoampérométrique de 15 min à -0,4 V dans une solution à 1 mM de 1-AQD. (A) Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s sur 3 cycles, développés en fonction du temps. (B) Projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la voltampérométrie cyclique.

Les deux vagues de réduction de AQ sont visibles sur le voltampérogramme à 12 s (-1,2 V) et 20 s (-2 V). On note cependant que le système redox  $\text{AQ}^{\bullet}/\text{AQ}^{2-}$  est devenu quasi-irréversible. Cet effet est dû à la protonation du dianion  $\text{AQ}^{2-}$  en raison d'une faible présence d'eau dans le solvant.<sup>111</sup> Ce phénomène n'est pas observé en condition de couche mince et peut être dû à l'étude dans un volume confiné. Sur le voltabsorptogramme, les deux bandes successives d'absorption ne sont plus aussi bien définies qu'en solution mais se présentent sous la forme d'une unique bande large observable entre 12 et 36 s dans la zone de potentiel s'étendant de -1,4 V à -1,2 V. Ce résultat montre, d'une part, un décalage vers les basses fréquences du pic d'absorption (i.e. environ 630 nm), et d'autre part, un élargissement très conséquent de l'absorption sur une plage d'au moins 400 nm. Si le premier phénomène peut traduire l'effet d'une délocalisation accrue des électrons dans le film, le second est tout à fait inattendu. En effet, un tel élargissement témoigne de propriétés électroniques qui sortent du cadre des réponses moléculaires et doivent davantage être interprétées comme la caractéristique d'un matériau. Nous reviendrons en détail sur ce phénomène dans le chapitre IV.

Le résultat obtenu sur surface modifiée en milieu organique ne permettant pas une observation correcte des deux réductions de l'anthraquinone, une étude dans un autre milieu a été envisagée.

- Etude en milieu aqueux :

Pour limiter le risque de confusion dans l'interprétation spectrale des deux réductions successives, l'étude des motifs greffés a été réalisée en milieu KOH 0,1 M, conduisant à l'observation d'un unique système de réduction (présenté en Figure 63A). Une électrode modifiée par réduction chronoampérométrique à -0,4 V a été étudiée dans une solution KOH

0,1 M désoxygénée. Lors de cette étude le système réversible observé est la réduction de AQ en  $AQ^{2-}$ . La mesure spectroélectrochimique est présentée sur la Figure 67.

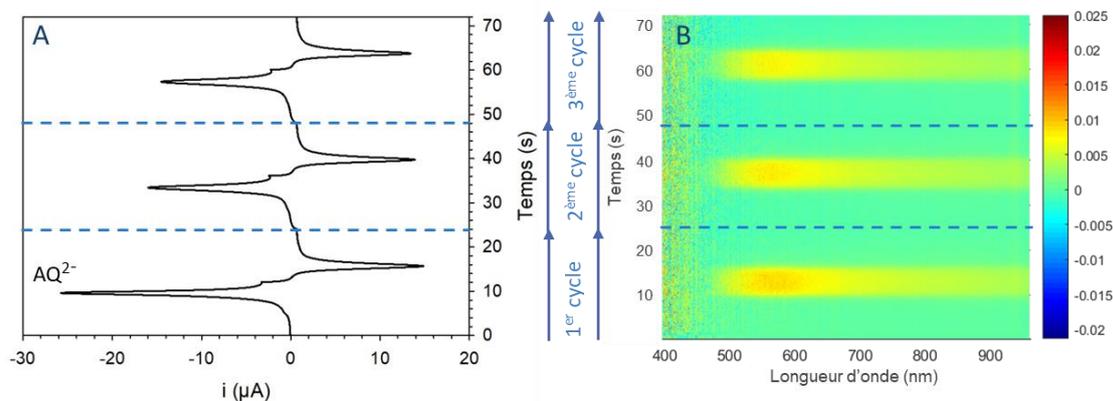


Figure 67. Mesure spectroélectrochimique du suivi de la réduction de motifs anthraquinone dans KOH 0,1 M sur une électrode modifiée par réduction chronoampérométrie de 15 min à -0,4 V dans une solution à 1 mM de 1-AQD. (A) Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s sur 3 cycles développés en fonction du temps. (B) Projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la voltampérométrie cyclique.

Le voltampérogramme montre la réduction de AQ en  $AQ^{2-}$  à 10 s puis l'oxydation de  $AQ^{2-}$  en AQ à 16 s. En parallèle, le voltabsorptogramme (Figure 67B) montre une bande d'absorption positive entre 10 s et 16 s centrée à 565 nm correspondant à la formation du dianion (de -0,9 V à -0,7 V). Comme observé en milieu organique, l'étalement sur une large gamme de longueurs d'onde est noté pour l'apparition de cette espèce.

Que ce soit en milieu aqueux ou organique, les résultats montrent qu'il est possible de suivre la modification du signal spectral de la surface greffée, malgré le faible nombre d'espèces immobilisées. Malgré une réponse qui semble complexe, il est évident que ce type de caractérisation peut apporter de précieuses informations sur la structure même du matériau organique et sur l'interaction existant avec le substrat.

### 3. Impact de la substitution du précurseur

Quatre précurseurs diazotés ont été ensuite étudiés : le benzène diazonium (BD), le 4-bromobenzène diazonium (4-BrBD), le 4-iodobenzène diazonium (4-IBD) et le 4-éthylaminobenzène diazonium (4-Et<sub>2</sub>NBD) (Figure 68).

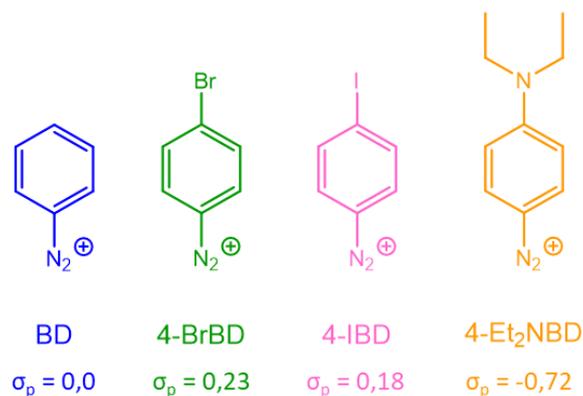


Figure 68. Schéma des précurseurs étudiés et constante de Hammett associée.

Ces espèces possèdent des substituants aux propriétés électroniques différentes qui impactent leur potentiel de réduction. Les travaux de Bélanger et Baranton ont permis d'établir une corrélation entre le potentiel de réduction des diazoniums et la constante de Hammett de leur substituant.<sup>112</sup> Cette constante permet de définir le caractère électrodonneur ou électroattracteur du substituant. Sans substituant, cette constante est nulle, puis elle est d'autant plus élevée que le caractère électroattracteur du substituant est marqué (inversement, elle est négative lorsque le substituant est électrodonneur). L'appauvrissement électronique du cycle aromatique, associé à une constante de Hammett élevée, a pour conséquence de déstabiliser la fonction diazonium, et donc de rendre la réduction plus aisée. La constante de Hammett impliquée par chacun des précurseurs est indiquée sous leur structure (Figure 68).

Les groupements en position 4 de ces sels de diazonium n'étant pas électroactifs, leur caractérisation n'a été réalisée qu'à l'aide de mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique. Des analyses complémentaires par XPS, réalisées sur des surfaces modifiées par certains diazoniums, ont pu appuyer les résultats obtenus.

### 3.1. Electroréduction des diazoniums

Des voltampérométries cycliques en présence de chacune de ces espèces ont été réalisées dans l'acétonitrile/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M à 50 mV/s sur 10 cycles (Figure 69).

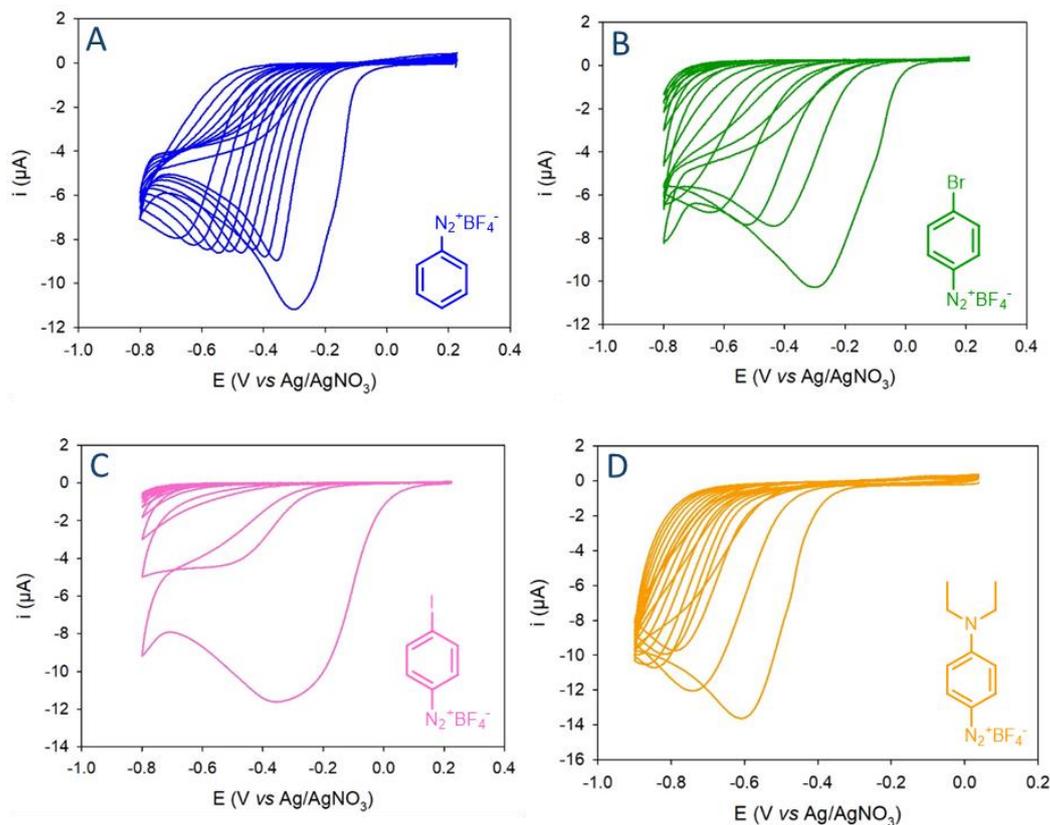


Figure 69. Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 50 mV/s sur 10 cycles dans ACN/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M en présence de 1 mM du (A) BD, (B) 4-BrBD, (C) 4-IBD et (D) 4-Et<sub>2</sub>NBD.

Le voltampérogramme du BD (Figure 63A) présente une vague de réduction à -0,30 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>. Le 4-BrBD, 4-IBD et 4-Et<sub>2</sub>NBD se réduisent à -0,30 V, -0,36 V et -0,61 V respectivement. On peut cependant noter que le pic de réduction du 4-IBD est moins bien défini que celui des autres sels de diazonium. L'élargissement de ce signal rend la détermination du potentiel de réduction plus approximative. Parmi les 4 structures diazotées étudiées, le 4-Et<sub>2</sub>NBD présente, de loin, la réduction la plus cathodique en raison de l'effet stabilisant mésomère donneur de l'atome d'azote lié au cycle (i.e. -0,61 V). On peut voir que l'atténuation du courant au fur et à mesure des cycles, qui traduit l'effet passivant des films, varie en fonction des sels étudiés. Dans l'ensemble, l'effet bloquant est moins prononcé que pour les structures vues avant (i.e. 4-NO<sub>2</sub>BD et 1-AQD). Cette passivation plus faible peut être le résultat de plusieurs facteurs comme la compacité de la couche, son épaisseur ou encore son organisation. Un premier argument est qu'en raison du décalage cathodique des pics, le temps passé en régime de réduction en voltampérométrie cyclique est plus court, permettant la production d'une quantité de radicaux moins importante. Parmi les quatre sels présentés, le BD se distingue par une très faible chute du courant de réduction au cours du cyclage. Ce comportement peut traduire le fait qu'une faible quantité d'espèces soit immobilisée mais peut également être dû à

la génération d'une couche conductrice ou partiellement conductrice. Il a été montré qu'avec cette espèce, des films d'une épaisseur allant jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  pouvaient être obtenus sur surface métallique en raison de la conductivité de la couche qui permet la réduction de diazoniums en solution.<sup>32</sup> Après cette première caractérisation voltampérométrique, l'électroréduction des sels a été étudiée par chronoampérométrie afin d'étudier l'impact de la présence du dioxygène dans le milieu.

### 3.2. Etude des films formés

#### 3.2.1. Etude de la résistivité des films

Des réductions chronoampérométriques des quatre sels de diazonium ont été réalisées en condition atmosphérique sur une gamme de potentiels allant de 0 à -1 V dans le cas des sels BD et 4-BrBD, 0 à -0,9 V pour 4-IBD, et 0 à -1,5 V pour 4-Et<sub>2</sub>NBD, dont la réduction est plus cathodique. La Figure 70 présente l'évolution des courants de réduction enregistrés au cours de ces expériences.

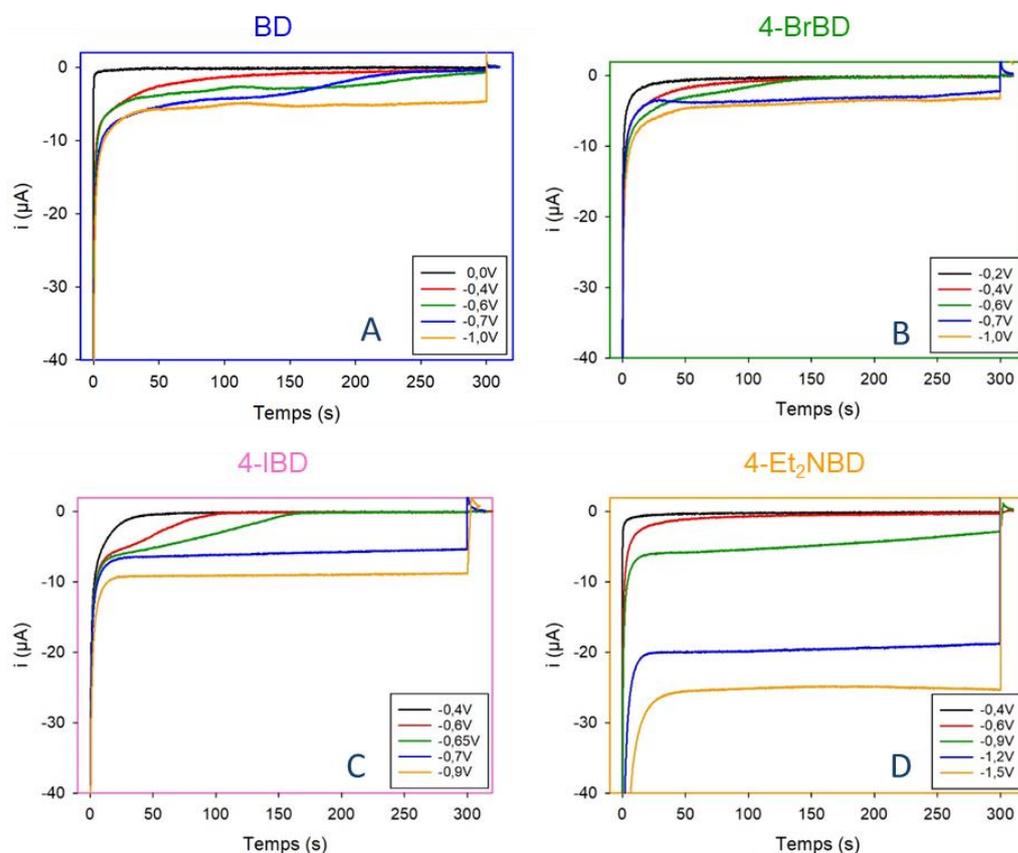


Figure 70. Réductions chronoampérométriques de 5 min enregistrées dans une solution ACN/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M en présence de 1 mM de (A) BD, (B) 4-BrBD, (C) 4-IBD et (D) 4-Et<sub>2</sub>NBD sur électrode de carbone vitreux.

Pour chacun des diazoniums, un certain nombre de réductions chronoampérométriques aboutit à la passivation de l'électrode tandis les autres ne conduisent qu'à une passivation partielle.

Pour le BD, 4-BrBD et 4-IBD, une évolution du courant jusqu'à une valeur nulle, plus ou moins rapide selon le potentiel de réduction, est observée pour des potentiels moins réducteurs ou égaux à -0,6 V (4-BrBD et 4-IBD) voire -0,7 V (BD). Pour des potentiels plus cathodiques, une stabilisation à un palier de courant non nul est observée. Le même comportement est observé pour le 4-Et<sub>2</sub>NBD, mais à des potentiels plus négatifs. En effet, une passivation de l'électrode est observée pour des potentiels de -0,4 V et -0,6 V, puis une stabilisation des courants à -20  $\mu$ A et -25  $\mu$ A est obtenue à -1,2 V et -1,5 V respectivement.

A la suite de ces greffages, les surfaces ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique pour estimer les valeurs de  $R_{CT}$  des films. L'évolution de ce paramètre en fonction du potentiel de greffage est présentée pour tous les diazoniums en Figure 71.

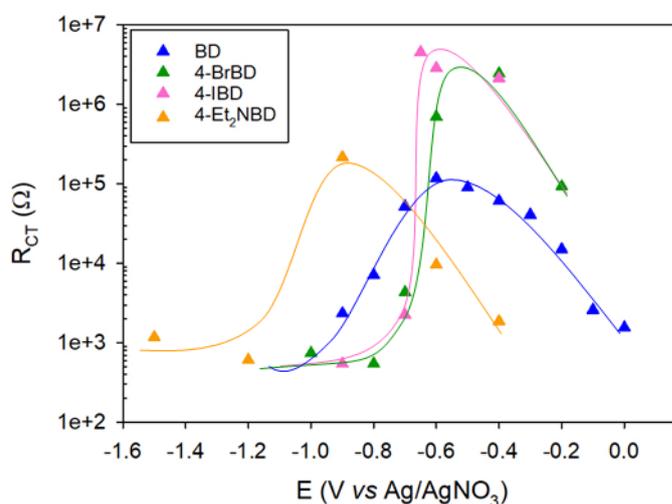


Figure 71. Evolution des  $R_{CT}$  sur des électrodes modifiées par réduction chronoampérométrique de 5 min dans une solution à 1 mM de précurseur en conditions atmosphériques.

En première observation, on peut noter que pour tous les précurseurs sélectionnés, une chute de la  $R_{CT}$  est observée à partir d'un potentiel plus ou moins cathodique. Cette baisse témoigne d'une quantité plus faible de motifs organiques immobilisés sur l'électrode et donc d'un contrôle du greffage. Etant donné que chaque espèce réagit de manière différente vis-à-vis de la sonde redox et que les films obtenus diffèrent en composition et porosité, la comparaison des valeurs de  $R_{CT}$  entre les différents sels n'est pas pertinente. Cependant l'impact du substituant est clairement visible sur le potentiel de contrôle du greffage. Les trois précurseurs possédant un potentiel de réduction proche (le BD, le 4-BrBD et le 4-IBD), présentent un potentiel de début de contrôle du greffage voisin (i.e. environ -0,7 V). Dans le cas du 4-Et<sub>2</sub>NBD, ce potentiel est décalé cathodiquement d'environ 300 mV (i.e. -1 V). Ce résultat peut être attribué à la plus faible constante de vitesse de la réaction redox entre le dioxygène activé et le 4-Et<sub>2</sub>NBD comparée à celles qui caractérisent les réactions redox avec les autres sels de diazonium. Pour

compenser cette valeur plus faible (prévue dans le cadre du formalisme de Marcus),<sup>113</sup> il est logique que la concentration nécessaire en dioxygène activé soit supérieure, nécessitant un potentiel de production plus cathodique.

### 3.2.1. Etude par XPS des films de 4-BrBD et 4-IBD

L'effet de la présence de dioxygène sur le greffage a été étudié à partir des films générés par l'électroréduction de 4-BrBD et 4-IBD. En exploitant les signaux caractéristiques du brome et de l'iode, on peut estimer quantitativement cet effet. Quatre échantillons ont été préparés pour chacun des sels de diazonium. Les quatre surfaces modifiées sont issues de greffages à -0,4 V et -0,9 V en conditions atmosphériques et inertes. Les pourcentages atomiques des différents éléments sont présentés dans le tableau suivant (Tableau 3) :

Tableau 3. Proportions en éléments des films obtenus après réduction du 4-BrBD et 4-IBD

Diazoniums	Conditions de greffage	C1s (%)	O1s (%)	N1s 400 eV (%)	Br3d (%)	I3d (%)
4-BrBD	-0,4 V CA	87,65	6,30	0,88	5,17	
	-0,9 V CA	89,70	7,62	1,56	1,13	
	-0,4 V CI	86,11	6,01	3,42	4,17	
	-0,9 V CI	81,62	6,55	5,1	6,41	
4-IBD	-0,4 V CA	84,56	9,90	2,29		3,23
	-0,9 V CA	89,19	7,64	1,55		1,63
	-0,4 V CI	89,20	5,19	4,00		1,24
	-0,9 V CI	88,73	3,13	6,48		1,34

En premier lieu, on observe que les quantités de carbone varient en fonction du potentiel appliqué et de la présence/absence de dioxygène. En conditions atmosphériques, le pourcentage de carbone est plus élevé pour les films préparés à -0,9 V qu'à -0,4 V. Ce fait s'explique par la présence de films organiques moins épais à -0,9 V qu'à -0,4 V. En effet, compte tenu de la profondeur d'échantillon sondée (environ 10 nm), le signal XPS est pour partie dû au carbone du substrat. La densité d'atomes de carbone dans le substrat étant plus élevée que celle des films, le signal est d'autant plus intense que le film est fin. En absence de dioxygène, le pourcentage atomique de carbone est plus faible (voire beaucoup plus faible dans le cas du 4-BrBD) pour les films générés à -0,9 V. Ce résultat traduit le fait que l'épaisseur des films est fonction de la force motrice, et donc plus épais pour les potentiels les plus cathodiques.

Les signaux du brome et de l'iode suivent la tendance inverse, à savoir :

- Un pourcentage plus élevé à -0,4 V qu'à -0,9 V en conditions atmosphériques.

- Un pourcentage moins élevé à -0,4 V qu'à -0,9 V en absence de dioxygène.

On peut noter que les films greffés en conditions atmosphériques présentent une chute de la concentration d'atomes caractéristiques, qui est divisée par 2 (4-IBD) ou 4 (4-BrBD) lorsque l'on fait varier le potentiel de réduction de -0,4V à -0,9V. Ce résultat est en accord avec l'établissement d'un régime de contrôle du greffage aux potentiels les plus cathodiques. On peut par ailleurs noter que le taux d'azote dans les couches organiques est bien plus élevé en absence de dioxygène qu'en conditions atmosphériques (Figure 72).

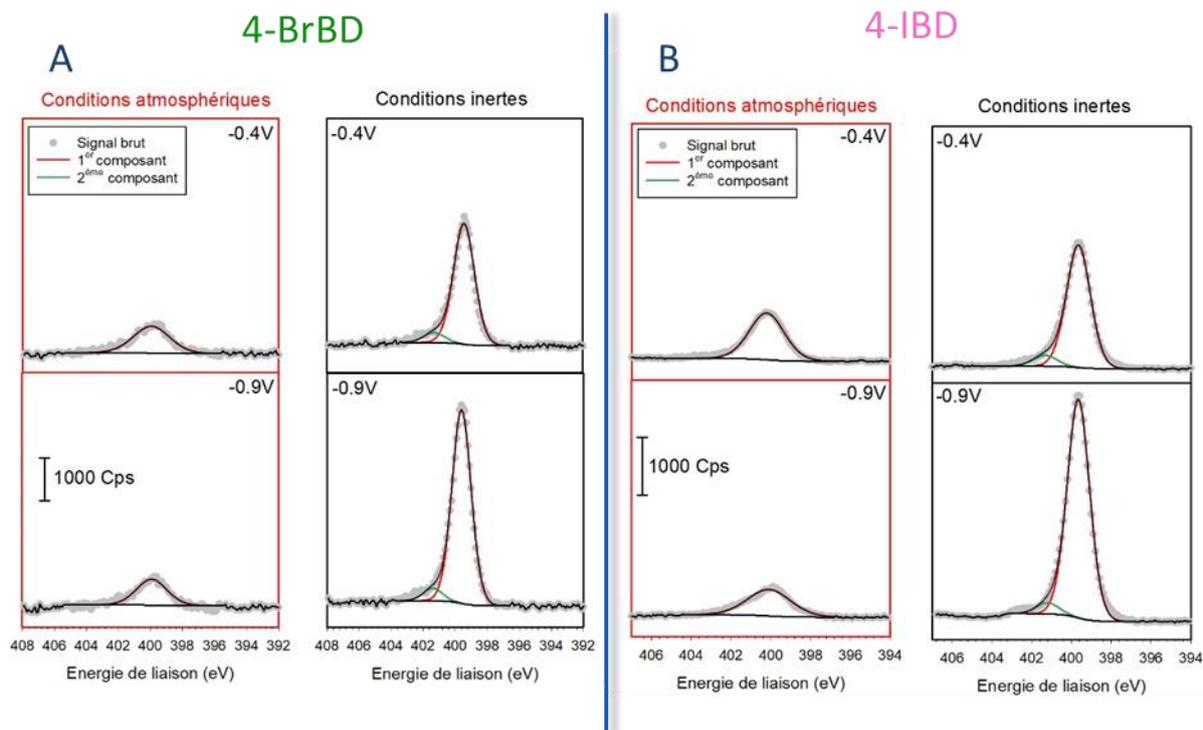


Figure 72. Spectres haute résolution N1s enregistrés sur des électrodes de carbones vitreux modifiées par réduction chronoampérométrique de 5 min dans une solution ACN/ $\text{NBu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M en présence de 1 mM de (A) 4-BrBD et (B) 4-IBD à -0,4 V ou -0,9 V en conditions atmosphériques ou inertes.

Le calcul des ratios, pondéré aux nombres d'atomes impliqués, donne les proportions suivantes pour le 4-BrBD et le 4-IBD :

- 9 et 69 % des cycles aromatiques portant un brome sont greffés *via* des ponts azoïques en conditions atmosphériques à -0,4 V et -0,9 V respectivement, ce qui semble indiquer que les liens azoïques sont davantage localisés à l'interface électrode-film qu'au sein du film. Pour les multicouches réalisées en milieu inerte, des valeurs de 41 et 40 % sont obtenues, ce qui montre, en accord avec les mesures réalisées sur les couches modifiées par des groupes 4-nitrophényle, que ces conditions entraînent la formation de davantage de ponts azo que dans des conditions inertes.

- 36 et 47 % des cycles aromatiques portant un iode sont greffés *via* des points azoïques en conditions atmosphériques à -0,4 V et -0,9 V respectivement. Ces données sont cohérentes avec celles obtenues pour les couches de bromophényles, même si l'augmentation de la proportion de ponts azo lors du passage à la monocouche est moins marquée. En conditions inertes, les deux valeurs sont très élevées, ce qui prouve bien que la concentration de lien azoïques augmente dans ces conditions de dépôt. Le calcul des pourcentages débouche sur des valeurs dépassant les 100%, ce qui pourrait être expliqué par un phénomène de déhalogénéation, déjà mis en évidence dans le cadre de films impliquant des structures pentafluoro.<sup>56</sup>

Ces résultats démontrent, en accord avec ce qui a été mis en évidence dans le cas du greffage du 4-NO<sub>2</sub>BD, que la concentration de cycles aromatiques liée par des ponts azoïques est bien dépendante des conditions de dépôt.

### 3.2.2. Caractérisation AFM des films de 4-BrBD

Afin d'appuyer les résultats obtenus en spectroscopie d'impédance et XPS, une caractérisation par scratching AFM des couches a été réalisée sur les surfaces PPF modifiées par réduction chronoampérométrique de 5 min dans une solution contenant 1 mM de 4-BrBD à -0,4 V et 0,9 V. Le profil des scratches est présenté sur la Figure 73.

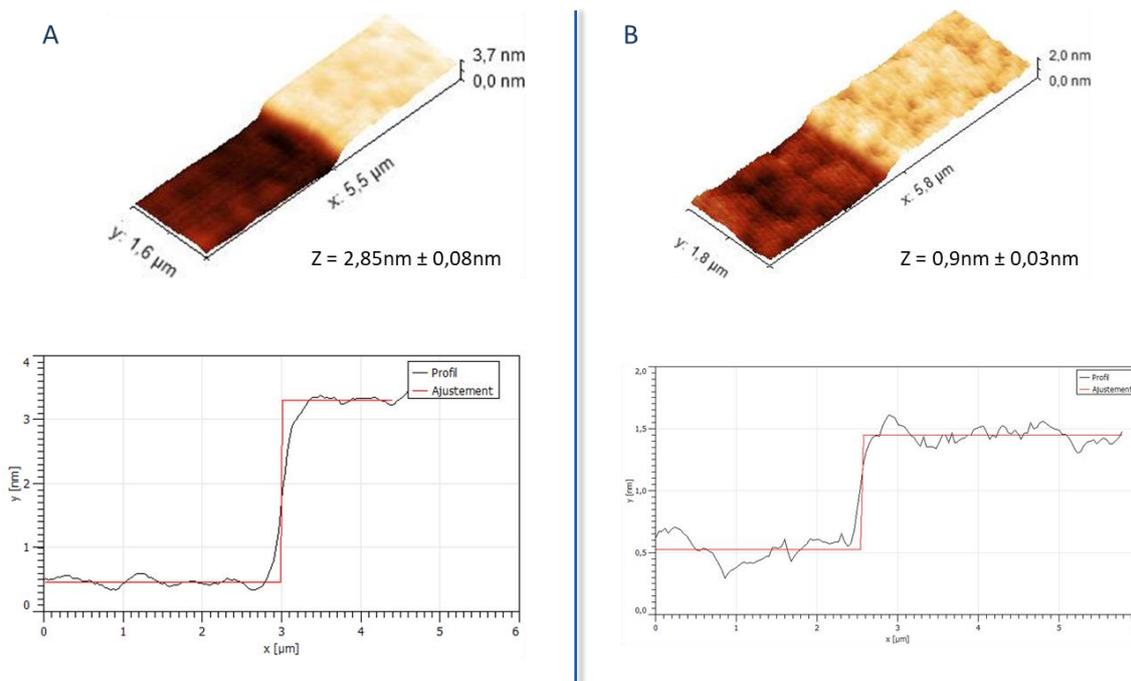


Figure 73. Scratching AFM et profils des scratches réalisés sur des plaques PPF modifiées par réductions chronoampérométriques dans une solution ACN/nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M en présence de 1mM de 4-BrBD à (A) -0,4 V et (B) -0,9 V en conditions atmosphériques pendant 5 min.

Dans le cas de la réduction menée à  $-0,4$  V, la mesure de la marche générée par scratching indique une épaisseur de  $2,85 \text{ nm} \pm 0,08 \text{ nm}$ . En considérant la hauteur d'un motif bromophényle greffé perpendiculairement à la surface (estimée à environ  $0,6 \text{ nm}$ ), la valeur mesurée confirme la présence d'au moins 4 couches de molécules. Lorsque la réduction est menée à  $-0,9$  V, le profil du scratch montre une épaisseur de  $0,9 \text{ nm} \pm 0,03 \text{ nm}$ , soit une valeur proche de celle attendue pour une monocouche de motifs bromophényle. Les épaisseurs relevées pour la multicouche et la monocouche sont cohérentes avec celles qui ont été reportées dans la littérature lorsque le DPPH est utilisé,<sup>74</sup> ce qui confirme le contrôle du greffage par le dioxygène activé.

#### 4. Exploitation des propriétés photo- et électroactives d'un complexe de ruthénium pour le suivi du greffage

Pour aller plus loin dans la compréhension de l'impact de la stratégie de contrôle sur la structuration des films organiques, une nouvelle structure diazotée a été synthétisée (Figure 74).

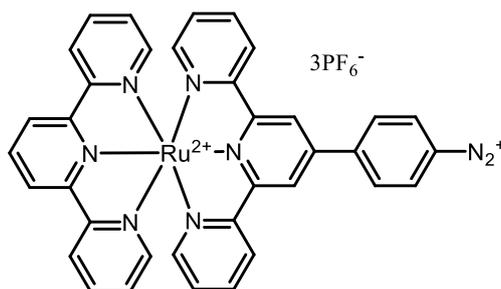


Figure 74. Structure chimique du complexe de ruthénium  $[Ru(tpy)(tpy-ph-N_2)][PF_6]_3$  aryldiazoté.

Ce complexe métallique possède à la fois des propriétés redox caractéristiques et des propriétés d'absorbance dans le domaine UV-visible, qui devraient nous permettre de sonder la formation et la composition des couches par analyse spectroélectrochimique.

##### 4.1. Synthèse du précurseur

La synthèse de ce sel de diazonium a déjà été décrite dans le cadre de l'immobilisation du complexe correspondant sur nanotubes de carbone<sup>114</sup> et est détaillé en partie expérimentale. La préparation du ligand 4'-(4-aminophenyl)2,2':6',2''-terpyridine (**2**) a été réalisée à l'aide de son précurseur nitro (**1**) préalablement synthétisé. Le précurseur ruthénium  $[Ru(tpy)Cl_3]$  (**3**) a été synthétisé en complexant la terpyridine et le sel  $RuCl_3 \cdot H_2O$ . La réaction entre les composés (**2**) et (**3**) a ensuite été menée pour obtenir le complexe de ruthénium  $[Ru(tpy)(tpy-ph-NH_2)]$  (**4**). Une diazotation a enfin été réalisée en milieu acide à  $0^\circ\text{C}$  en présence de  $NaNO_2$  pour obtenir le précurseur diazonium visé  $[Ru(tpy)(tpy-ph-N_2^+)]$  (**5**) (Figure 75).

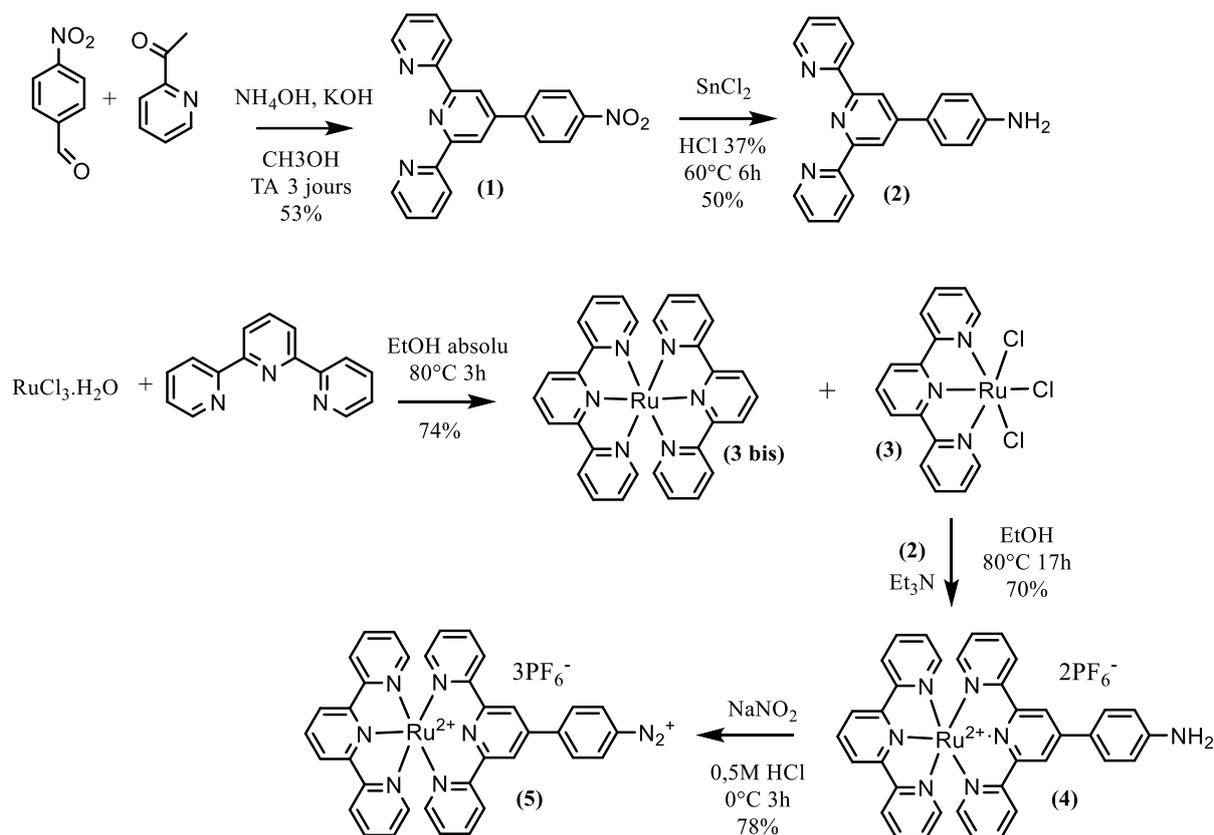


Figure 75. Etapes de synthèse du précurseur  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{tpy-ph-N}_2^+)]$

Au cours de la complexation visant l'obtention du composé (3), le complexe homoleptique  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$  (3 bis) a été obtenu comme produit minoritaire.

#### 4.2. Etude du complexe de $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$ en solution

Préalablement au greffage, les propriétés optiques et électrochimiques du complexe ont été caractérisées en solution *via* l'étude du composé 3-bis. Le complexe homoleptique présente l'avantage d'être stable en réduction en raison de l'absence de fonction aryldiazonium. Par ailleurs, on considère que les transferts d'électrons et les transitions électroniques sont voisines de celles de la structure finale (i.e. composé 5 après dédiazotation) puisque le cœur métal/ligand est identique.

##### 4.2.1. Caractérisation UV-visible

Une première étude du complexe a été menée en spectroscopie UV-visible pour déterminer son spectre d'absorption et estimer son coefficient d'extinction molaire. La mesure a été réalisée dans l'acétonitrile à une concentration de  $10^{-5}$  M (Figure 76).

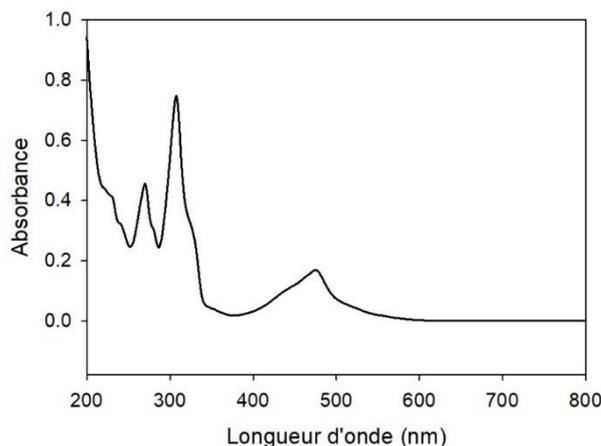


Figure 76. Spectre UV-visible du complexe  $[Ru(tpy)_2]$  à  $10^{-5}$  M dans l'acétonitrile.

Le complexe absorbe principalement dans l'UV mais une bande d'absorbance dans le visible est observable à 475 nm avec un coefficient d'absorption molaire de  $16900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Cette bande correspond au transfert de charge métal-ligand (MLCT) caractéristique de ce type de composés.<sup>115</sup>

#### 4.2.2. Propriétés électrochimiques

Le complexe  $[Ru(tpy)_2]$  a ensuite été caractérisé par voie électrochimique afin d'identifier les systèmes redox du complexe. Une étude voltampérométrique a été réalisée en régime d'oxydation (de 0 V à 1,5 V) puis de réduction (de 0 V à -2,2 V) (Figure 77). La solution d'étude est composée de 1 mM de  $[Ru(tpy)_2]$  dans ACN/ $nBu_4NPF_6$  0,1 M.

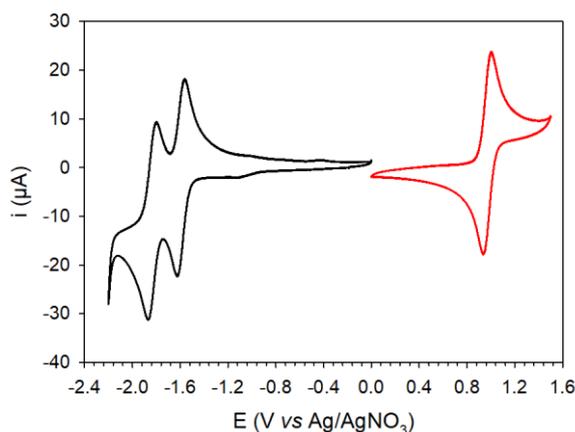


Figure 77. 1<sup>er</sup> cycle des voltampérogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s dans l'acétonitrile/ $nBu_4NPF_6$  0,1 M désoxygéné en présence de 1 mM de  $[Ru(tpy)_2]$  sur carbone vitreux.

Lors du balayage cathodique, deux systèmes réversibles sont observés à -1,62 V et -1,87 V. Ils correspondent aux réductions mono-électroniques des ligands terpyridine.<sup>114</sup> Un système

réversible en oxydation est également visible à 1,0 V, correspondant à l'oxydation du  $\text{Ru}^{\text{II}}$  en  $\text{Ru}^{\text{III}}$ .<sup>114</sup> Dans le but de simplifier l'analyse des résultats, on nommera :

- $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{-\text{I}}$  le complexe réduit *via* le transfert d'un électron
- $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{-\text{II}}$  le complexe réduit *via* le transfert de deux électrons
- $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{+\text{I}}$  le complexe oxydé *via* le transfert d'un électron

#### 4.2.3. Etude spectroélectrochimique du complexe

A la suite des études UV et électrochimique, le complexe a été étudié par SEC. La solution d'étude est identique à celle utilisée en électrochimie : 1 mM de  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$  dans l'acétonitrile/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M. Dans un premier temps, une étude spectroélectrochimique du système redox  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{+\text{I}}/[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$  a été réalisée en couche mince (Figure 78).

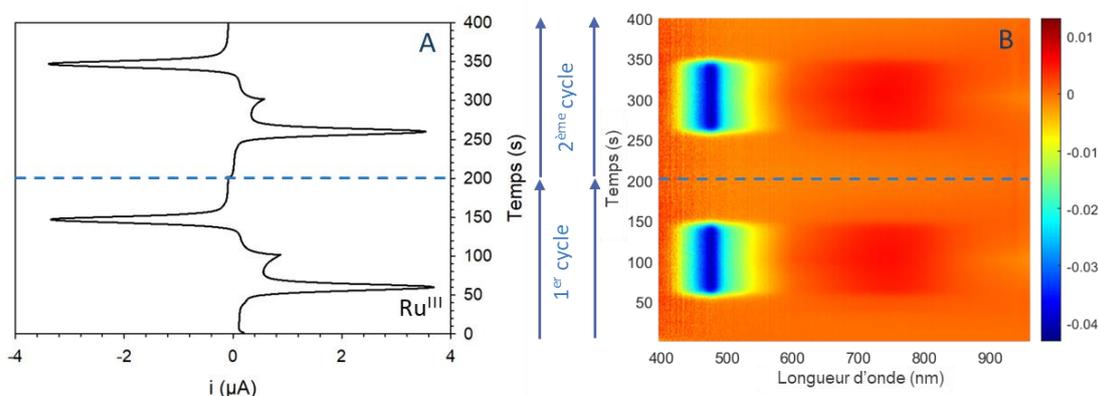


Figure 78. Suivi de l'oxydation du complexe  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$  (1 mM) dans ACN/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M par spectroélectrochimie réalisée en couche mince sur électrode de carbone vitreux. (A) Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 10 mV/s sur 2 cycles, développés en fonction du temps. (B) Projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la voltampérométrie cyclique.

Le voltampérogramme obtenu (Figure 78A) est caractéristique d'un système redox confiné à l'électrode (absence de courant de diffusion et écart pic à pic quasi-nul). Il décrit l'oxydation réversible du couple  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{+\text{I}}/[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$  à 0,98 V. Le voltabsorptogramme correspondant (Figure 71B) montre une bande d'absorption négative (bleue) centrée à 475 nm, correspondant à la disparition du complexe  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$  entre 50 s et 150 s (potentiels supérieurs à 0,9 V). La longueur d'onde de cette bande est en accord avec la caractérisation UV-visible présentée précédemment (Figure 76). Concomitamment à l'apparition de la bande négative, une bande positive très large est observée (entre 600 et 820 nm).

## 4.3. La spectroélectrochimie comme outil de suivi in situ

## 4.3.1. Etude et greffage du précurseur

Le dérivé aryle diazoté du complexe  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$  a été étudié par voltampérométrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux afin d'étudier sa réduction. L'expérience a été menée de 0 à -2,1 V à 50 mV/s dans l'acétonitrile/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M en présence de 1 mM du diazonium  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{tpy-ph-N}_2^+)]$  (Figure 79).

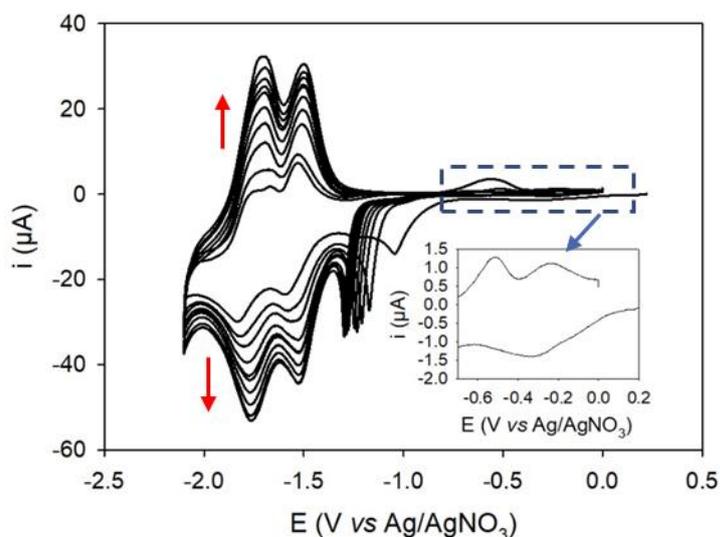


Figure 79. Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 50 mV/s sur 10 cycles dans une solution ACN/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M en présence de 1 mM de  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{tpy-ph-N}_2^+)]$  sur carbone vitreux. Insert : zoom du 1<sup>er</sup> cycle sur la réduction du diazonium de 0,2 à -0,7 V.

La réduction du sel de diazonium est identifiée à un potentiel d'environ -0,3 V (cf. insert Figure 79). Cette attribution est en contradiction avec les conclusions présentées par Lefrant *et coll.*, qui attribuent la réduction de la fonction diazonium au pic de courant enregistré à -1,05 V lors du premier cycle. Nous reviendrons sur cette divergence dans la suite du chapitre et confirmerons notre hypothèse. Les deux réductions successives du complexe à -1,5 V et -1,8 V sont clairement visibles. L'intensité des pics augmente au fur et à mesure des cycles, traduisant une concentration surfacique croissante en espèces immobilisées. La présence d'un pré-pic localisé à -1,17 V est également visible au second cycle. Celui-ci subit un décalage cathodique sur les cycles suivants. Lefrant et son équipe ont attribué ce pic à un courant capacitif causé par des mouvements de charges au sein de la couche en formation, phénomène déjà décrit pour les complexes métalliques.<sup>116</sup> La surface modifiée a ensuite été étudiée par voltampérométrie cyclique dans ACN/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M. L'oxydation et la réduction du complexe ont été analysées séparément. L'oxydation a été enregistrée de 0 à 1,5 V et la réduction de 0 à -2,1 V. La Figure 80 rassemble les deux voltampérogrammes.

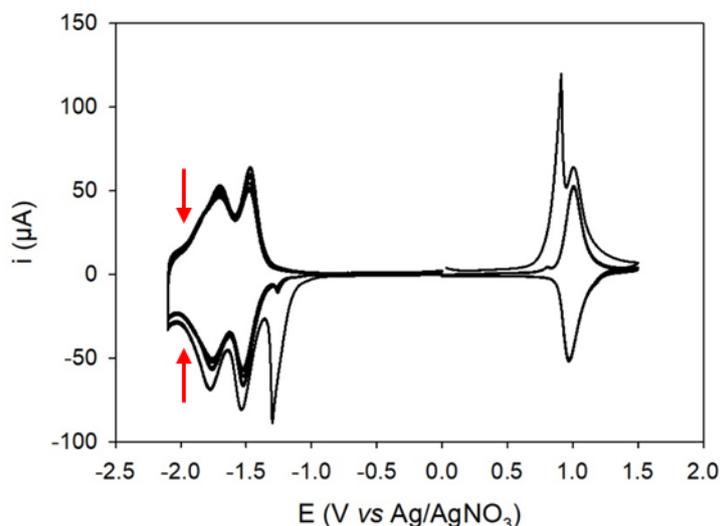


Figure 80. Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s dans ACN/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M sur une électrode de carbone vitreux modifiées par voltampérométrie cyclique dans une solution à 1 mM de  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{tpy-ph-N}_2^+)]$ .

Du côté cathodique, la présence d'un pré-pic à -1,3 V est toujours observée, suivie des deux réductions du complexe à -1,5 V et -1,8 V. Les pics de réduction voient leur intensité décroître lentement avec le temps. Ce phénomène d'instabilité électrochimique a déjà été décrit.<sup>59</sup> Du côté anodique, un pré-pic à 0,91 V est observé, suivi de l'oxydation mono-électronique du complexe. On note que la stabilité au cyclage voltampérométrique est bien meilleure que celle enregistrée en régime de réduction. Comme discuté avant, l'origine de ces pré-pics est encore sujette à débat mais semble bien provenir d'un mouvement de charges puisqu'aucune dégradation n'est notée sur le pic d'oxydation du complexe pendant le cyclage. Pour obtenir des informations sur l'origine de ces pré-pics, et savoir s'ils peuvent être éliminés, des tests ont été menés en remplaçant l'électrolyte support par du perchlorate de sodium pour l'étude de la surface modifiée. La Figure 81 rassemble les voltampérogrammes obtenus en présence de  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  ou  $\text{NaClO}_4$ .

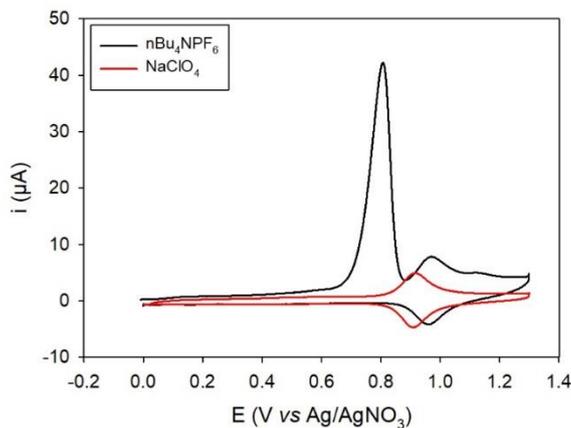


Figure 81. Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s sur 4 cycles sur des électrodes modifiées par réduction chronoampérométrie de 5 min à -0,7 V dans une solution à 1 mM de  $[Ru(tpy)(tpy-ph-N_2^+)]$  dans ACN/ $nBu_4NPF_6$  ou  $NaClO_4$  0,1 M.

Le pré-pic visible à 0,91 V dans ACN/ $nBu_4NPF_6$  ne l'est plus une fois la solution d'étude remplacée par ACN/ $NaClO_4$ . Un décalage cathodique de 54 mV est également observé pour le pic d'oxydation, démontrant que l'oxydation se fait plus facilement dans ce milieu. Cette expérience confirme que la présence de pré-pics n'est pas intrinsèquement liée à la composition de la couche organique, mais davantage à la nature de l'électrolyte support utilisé lors du cyclage électrochimique. La mobilité des ions, et par conséquent leur taille, a certainement un impact sur les phénomènes de compensation de charge dus à la polarisation.

#### 4.3.2. Réduction en présence de dioxygène

Suite à ces études préliminaires, le greffage du complexe  $[Ru(tpy)_2]$  a été étudié en conditions atmosphériques. Une série de chronoampérométries a été réalisée dans une solution d'ACN/ $nBu_4NPF_6$  0,1 M en présence de 1 mM du  $[Ru(tpy)(tpy-ph-N_2^+)]$  sur une plage de potentiels allant de 0,2 V à -2,0 V. Les films obtenus ont été étudiés par voltampérométrie cyclique dans une solution d'ACN/ $nBu_4NPF_6$ . Le signal d'oxydation réversible du complexe a été choisi pour quantifier l'électroactivité des films et calculer les concentrations surfaciques en raison de la très bonne stabilité électrochimique mise en évidence précédemment. Les résultats sont présentés sur la Figure 82A.

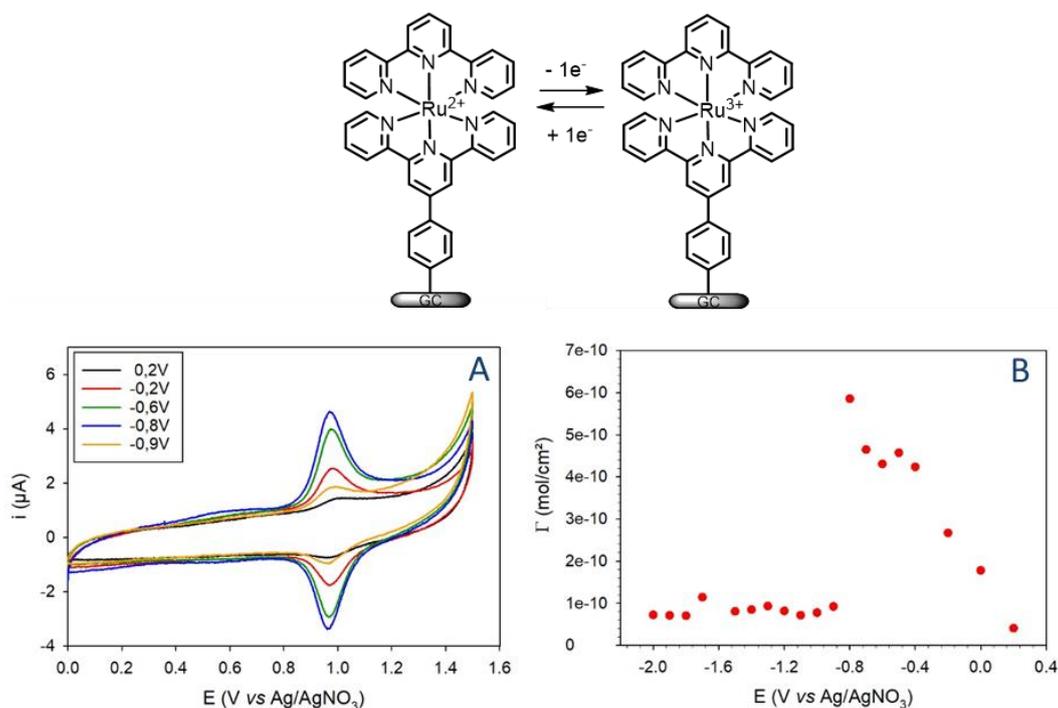


Figure 82. (A) 2<sup>ème</sup> cycle des voltampérogrammes cycliques enregistrés dans une solution ACN/*n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M sur des électrodes modifiées par réduction chronoampérométrique de 5 min dans une solution à 1 mM de [Ru(tpy)(tpy-ph-N<sub>2</sub><sup>+</sup>)]. (B) Evolution de la concentration surfacique sur des électrodes modifiées par réduction chronoampérométrique de 5 min dans une solution à 1 mM de [Ru(tpy)(tpy-ph-N<sub>2</sub><sup>+</sup>)].

Pour des potentiels allant de 0 V à -0,8 V, une augmentation du pic d'oxydation est observée, traduisant l'électroactivité croissante des films. L'intensité de ce pic chute brusquement à partir de -0,9 V, ce qui indique une perte d'électroactivité pour les greffages réalisés aux plus bas potentiels. Le signal redox permet le calcul des concentrations surfaciques pour chaque potentiel de greffage (Figure 82B). De façon similaire à ce qui a été observé pour les films greffés à partir des autres précurseurs diazotés, on observe :

- Pour des potentiels de greffage compris entre 0,2 V et -0,8 V, une croissance dépendante de la force électromotrice (i.e.  $0,4$  et  $5,9 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> à 0,2 V et -0,8 V respectivement).
- Pour des potentiels de greffage inférieurs à -0,8 V, une concentration surfacique faible (environ  $1 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>) et constante.

On déduit de ces valeurs qu'une croissance de type multicouche est progressivement engendrée lorsque le potentiel est abaissé jusqu'à -0,8 V, puis qu'un contrôle de cette croissance est généré par l'intermédiaire du dioxygène activé à plus bas potentiel. La valeur théorique de la concentration surfacique équivalente à une monocouche pour ce complexe étant d'environ  $1 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, on peut penser que le film n'est constitué que d'une seule couche moléculaire.

Ces résultats viennent confirmer l'efficacité du contrôle du greffage par le dioxygène activé sur cette structure bien plus encombrante que celles étudiées jusqu'à maintenant.

#### 4.3.3. Réduction en conditions inertes

Pour confirmer le rôle du dioxygène activé dans le contrôle du greffage, une série de chronoampérométries a été menée en absence de dioxygène. Les différentes surfaces obtenues ont été étudiées par voltampérométrie cyclique et les résultats sont présentés en Figure 83A.

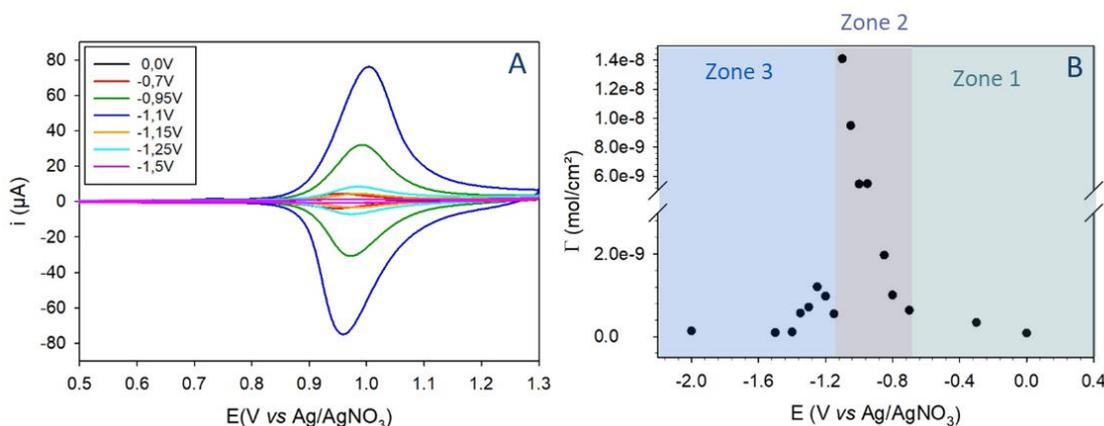


Figure 83. (A) 2<sup>ème</sup> cycles des voltampérométries cycliques enregistrés à 100 mV/s dans  $\text{ACN}/n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M sur des électrodes modifiées par réductions chronoampérométriques de 5 min dans une solution à 1 mM de  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{tpy-ph-N}_2^+)]$  en conditions inertes. (B) Evolution de la concentration surfacique en  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$  sur des électrodes modifiées par réduction chronoampérométriques dans une solution à 1 mM de  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{tpy-ph-N}_2^+)]$  en conditions inertes.

De 0 V à -0,7 V, l'augmentation de courant du pic de voltampérométrie est similaire à celle observée en conditions atmosphériques (i.e.  $\approx 4,3 \mu\text{A}$  pour -0,7 V). De -0,7 V à -1,1 V, on enregistre une croissance forte des pics, menant à des courants 15 fois plus élevés que ceux observés en conditions atmosphériques (i.e.  $\approx 76 \mu\text{A}$  à -1,1 V). Pour des potentiels inférieurs à -1,1 V, les courants de pics chutent et se stabilisent à des valeurs très faibles (i.e.  $\approx 1,5 \mu\text{A}$ ). La concentration surfacique calculée pour ces surfaces est reporté en fonction du potentiel appliqué lors du greffage sur la Figure 83B. L'évolution des valeurs traduit bien la tendance observée sur les voltampérométries. On définit trois zones :

- Zone 1 : de 0 à -0,7 V : augmentation modérée en fonction de la force électromotrice.
- Zone 2 : de -0,7 à -1,1 V : forte augmentation jusqu'à environ  $140 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$ .
- Zone 3 : de -1,1 à -2,0 V : baisse rapide puis stabilisation.

Ces valeurs démontrent la formation de multicouches jusqu'à un potentiel de -0,7 V, puis une croissance très importante est obtenue de -0,7 V à -1,1 V, aboutissant à des multicouches de concentration surfacique 2 à 23 fois supérieure à celles relevées en zone 1. Ce comportement très surprenant suggère qu'une modification au sein de la couche s'opère dans cette zone de

potentiel, facilitant le transfert électronique et permettant la réduction de quantités importantes de diazoniums. A des forces électromotrices très élevées (zone 3), l'effet inverse est observé, à savoir la formation de monocouche sur l'électrode. Cette limitation du greffage est la conséquence d'une réaction redox entre la forme réduite du complexe ( $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{-1}$ ) produite à l'électrode et les cations diazoniums dans la couche de diffusion. Comme dans le cas de l'utilisation d'un médiateur redox (ou du dioxygène activé), cette réaction a pour conséquence d'abaisser la concentration en sels de diazonium à l'interface électrode-solution. L'inhibition du greffage par la forme réduite de l'entité redox portée par le cycle aryl diazoté a déjà été observée lors de la modification d'électrode de carbone par des entités pérylène diimides réductibles.<sup>117</sup>

#### 4.3.4. Etude de la conductivité des films en présence de ferrocène

La croissance importante des films observée lors de la réduction du complexe diazoté à des potentiels compris entre -0,7 V et -1,1 V (zone 2) laisse à penser que les films formés présentent de bonnes propriétés de conduction électronique. Pour vérifier cet aspect, des études voltampérométriques ont été réalisées sur ces films en présence de ferrocène en solution, utilisé comme sonde redox. Le système redox du ferrocène a ainsi été étudié sur ces surfaces et sur une électrode de carbone vitreux non fonctionnalisée (Figure 84).

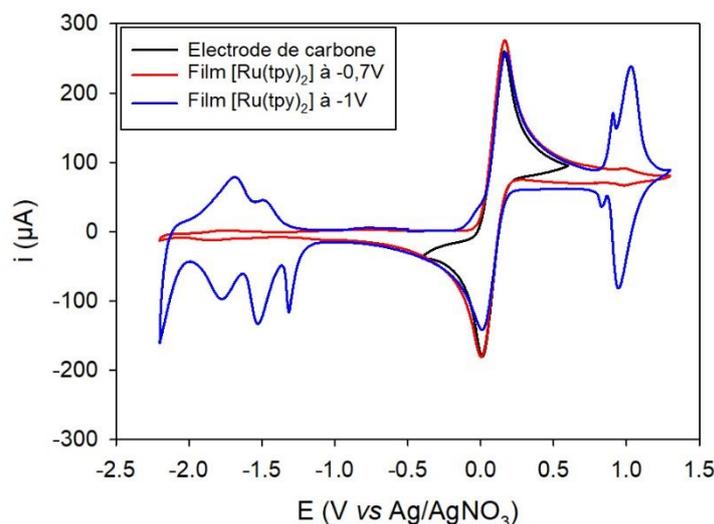


Figure 84. Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s dans  $\text{ACN}/n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M en présence de 10 mM de ferrocène sur une électrode de carbone vitreux non fonctionnalisée ou modifiée par réductions chronoampérométriques de 20 min du  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{tpy-ph-N}_2^+)]$  à -0,7 V ou -1 V.

L'oxydation réversible du ferrocène est obtenue sur électrode native à 0,09 V (tracé noir). Lorsque la même étude est menée sur une électrode modifiée par un film de  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$ , aucune modification électrochimique n'est observée, signifiant que le film généré est électroniquement

« transparent » à la réaction interfaciale, et ce, quelle que soit la concentration surfacique du complexe sur la surface. Cette conductivité est surprenante compte tenu de l'absence d'organisation de la couche organique classiquement observée suite à l'électroréduction de sels de diazonium. En effet, ce type de complexe est connu pour conduire à la formation de fils moléculaires lorsque le dépôt est réalisé de façon extrêmement contrôlée,<sup>118,119</sup> ce qui n'est pas le cas ici.

#### 4.3.5. Etude spectroélectrochimique du $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$ immobilisé sur surface.

- Suivi du greffage en voltampérométrie cyclique

Pour mieux caractériser la croissance exceptionnelle du film organique impliquant ce complexe (cf. zone 2, Figure 83B), le suivi SEC de la réduction par voltampérométrie cyclique du précurseur a été réalisé entre 0,5 V et -1,8 V. Les données obtenues sont présentées sur la Figure 85.

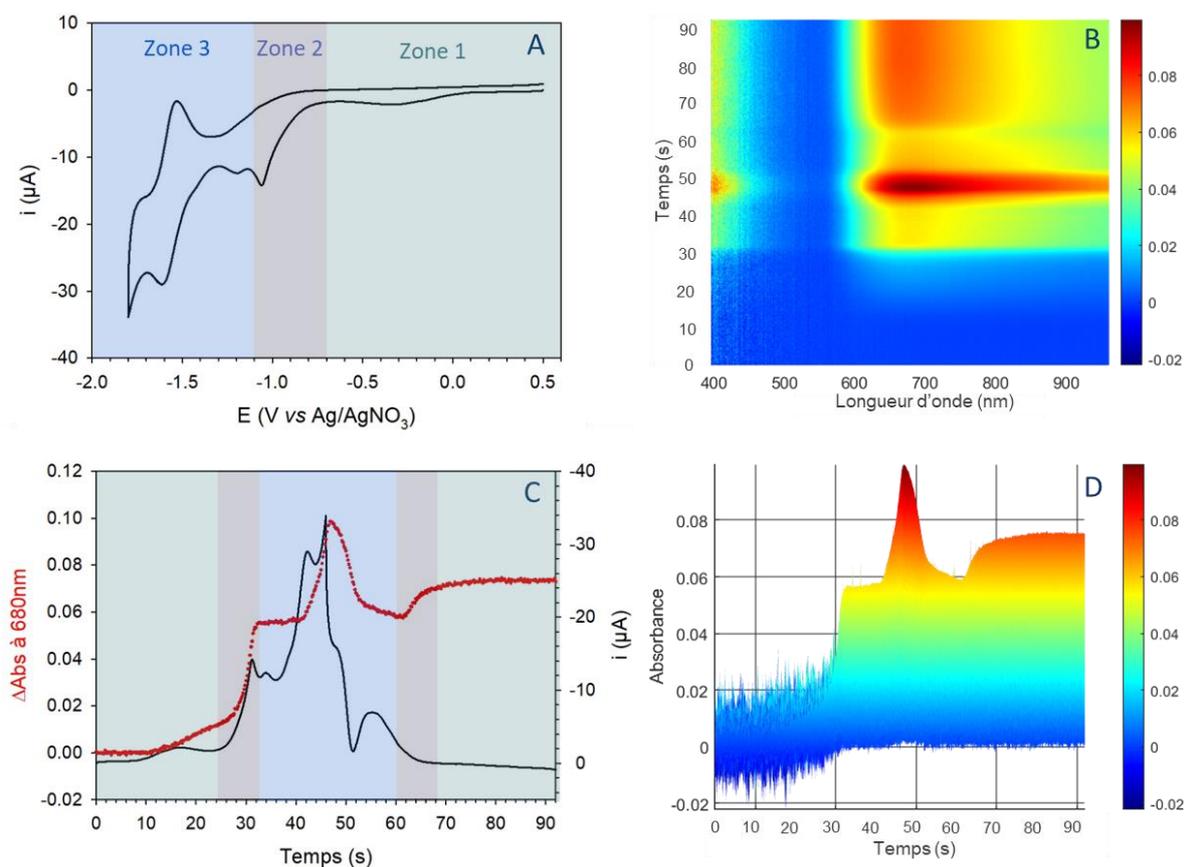


Figure 85. Suivi spectroélectrochimique de la réduction de  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{tpy-ph-N}_2^+)]$  (1 mM) dans  $\text{ACN}/n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M sur une électrode de carbone vitreux. (A) Voltampérogramme cyclique enregistré à 50 mV/s. (B) Projection selon l'axe Z de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la voltampérométrie cyclique. (C) Comparaison du voltampérogramme expérimental développé en fonction du temps (ligne noire) à  $\Delta\text{Abs}$  à 680 nm (pointillé rouge). (D) Projection selon l'axe X de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la voltampérométrie cyclique.

Le voltampérogramme (Figure 85A) a été découpé selon les 3 zones définies en partie 4.3.3, correspondant à la réduction du diazonium (zone 1), l'apparition du pré-pic (zone 2) et l'oxydoréduction du couple  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]/[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{-1}$  (zone 3). Au cours de l'expérience, on note l'apparition de différentes signatures spectrales, reliées aux 3 zones établies.

- De 0 s à 24 s (0,5 V à -0,7 V) : une légère augmentation de l'absorbance de 0 unités d'absorbance (uA) à 0,02 uA est observée, correspondant à la formation de multicouches peu épaisses (réduction du diazonium, zone 1).
  - De 24 s à 32 s (-0,7 V à -1,1 V) : une forte augmentation de l'absorbance (jusqu'à 0,06 uA) est observée et traduit un greffage rapide des espèces. Comme vu sur la Figure 83, cette zone de potentiel provoque une amplification de la vitesse de dépôt et aboutit à la formation d'un film très épais (zone 2, Figure 83B).
  - De 32 s à 60 s (-1,1 V à -1,1 V balayage retour) : un plateau est atteint à 0,06 uA, doublé d'un pic d'absorption réversible à 0,1 uA (zone 3). Le début du plateau est concomitant avec la première réduction du complexe, dont la forme réduite ( $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{-1}$ ), joue le rôle d'inhibiteur (Cf explications données au 4.3.3.). Le pic d'absorption (de 44 à 50 s soit de -1,7 V à -1,6 V balayage retour) n'est pas lié à la signature d'espèces greffées, et correspond à la formation d'une espèce réduite en solution. L'espèce formée pour cette plage de temps est le  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{-II}$ .
  - De 60 s à 68 s (-1,1 V à -0,7 V) : une rapide augmentation de l'absorbance de 0,06 uA à 0,075 uA est à nouveau observée et traduit une relance du greffage dans la zone 2, où le complexe n'existe plus sous forme réduite.
  - De 68 s à 92 s (-0,7 V à 0,5 V) : l'atteinte d'un plateau à 0,075 uA est obtenue au fur et à mesure que la force électromotrice décroît sur la fin du cycle retour (zone 3).
- Etude d'un film de  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$

Un film très épais de  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$  a été préparé par réduction à -1,1 V, puis le système redox  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{+1}/[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$  analysé par spectroélectrochimie à 100 mV/s sur 2 cycles de 0,4 V à 1,2 V. Les données sont présentées sur la Figure 86, et mises en parallèle de celles enregistrées lors de la caractérisation du complexe en solution (partie 4.2.3).

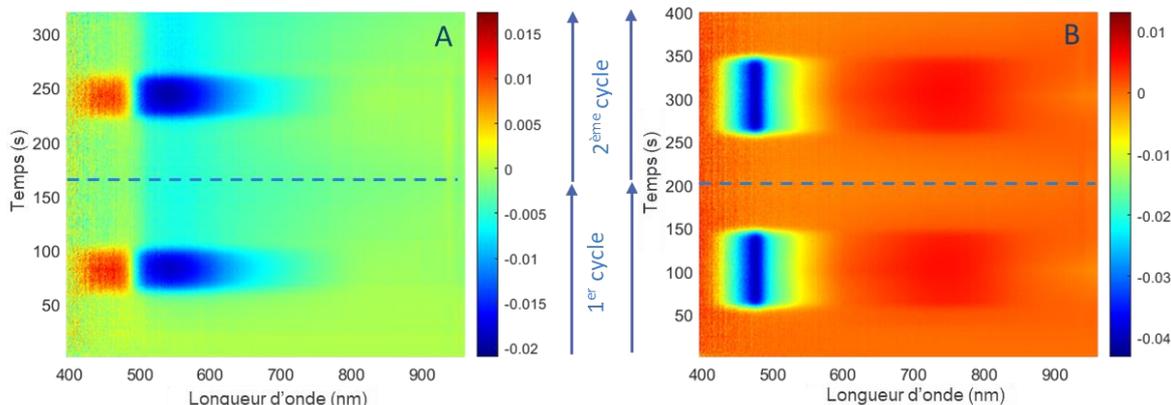


Figure 86. Suivi spectroélectrochimique de l'oxydation du  $[Ru(tpy)_2]$  dans  $ACN/nBu_4NPF_6 0,1 M$  : (A) sur une électrode de carbone vitreux modifiée par réduction chronoampérométrique de 5 min à  $-1,0 V$  dans une solution à  $1 mM$  de  $[Ru(tpy)(tpy-ph-N_2^+)]$ . (B) en solution en couche mince à  $1 mM$  sur électrode de carbone vitreux.

Le voltabsorptogramme du film de  $[Ru(tpy)_2]$  sur surface montre deux bandes d'absorption positive (rouge) et négative (bleue) lors de l'oxydation ( $E_{Ox} = 1 V$ ) du complexe de 60 s à 100 s. Ces deux bandes représentent respectivement la formation de  $[Ru(tpy)_2]^{+1}$  (bande rouge de 430 à 490 nm) et la consommation de  $[Ru(tpy)_2]$  (bande bleue de 500 à 600 nm). Les spectres des deux formes redox se chevauchent, et il est donc difficile de connaître avec précision les longueurs d'onde des maxima d'absorption. On voit néanmoins que ces maxima sont décalés vers le rouge : la bande d'absorption de la forme  $[Ru(tpy)_2]^{+1}$ , qui n'apparaît pas sur le spectre enregistré en solution, est présente à environ 450 nm ; de même, la bande négative correspondant à la disparition de la forme  $[Ru(tpy)_2]$  est observée vers 550 nm. On peut enfin noter que ce dernier signal s'étale sur une bien plus large gamme de longueurs d'onde que celui qui caractérise le complexe en solution. Le décalage vers le rouge, déjà mis en évidence pour d'autres types de structures lors du passage de l'état libre à l'état confiné, traduit la présence d'interactions intermoléculaires.<sup>120</sup> L'important étalement des bandes d'absorption fait écho aux observations faites en 2.2.3 lors de la caractérisation SEC des motifs anthraquinone et sera discuté dans le chapitre IV.

## 5. Bilan

Dans ce chapitre, le contrôle du greffage par le dioxygène a été démontré sur des précurseurs diazotés possédant des potentiels de réduction variables allant de  $0,12 V$  (1-AQD) à  $-0,61 V$  (4-Et<sub>2</sub>NBD). Dans tous les cas, des baisses importantes de la concentration surfacique et de la  $R_{CT}$  ont été observées, confirmant l'obtention de monocouches aux potentiels les plus réducteurs.

Les études des couches formées par XPS à partir du 4-BrBD et du 4-IBD ont montré une quantité importante d'azote issu de ponts azoïques pour les greffages réalisés en conditions inertes, corroborant les observations faites pour le greffage du 4-NO<sub>2</sub>BD. Ces données suggèrent des mécanismes de formations dépendant des conditions de croissance, point qui sera discuté dans le chapitre IV.

La méthode de contrôle par le dioxygène a été employée pour la formation de films contrôlés de complexe de ruthénium. La limitation du greffage a été démontré par la baisse de la concentration surfacique des films. Des études complémentaires sur le greffage de cette espèce en conditions inertes ont permis de révéler que d'importantes multicouches peuvent être obtenues pour une réduction entre -0,7 V et -1,1 V, en raison d'un transfert électronique amélioré au sein de la couche. Lorsque la force électromotrice est augmentée, une inhibition du greffage est observée suite à la production de la forme réduite du complexe en solution qui agit comme un médiateur redox. L'étude des films de [Ru(tpy)<sub>2</sub>] obtenu a montré leur capacité à être électriquement « transparent » malgré un greffage désorganisé.

## Chapitre IV. Contrôler pour mieux comprendre la nature du greffage

### 1. Introduction

Les études menées dans les chapitres précédents ont démontré l'efficacité du contrôle par le dioxygène activé de l'épaisseur des films formés à partir des sels de diazonium. Les analyses réalisées ont non seulement montré que la polymérisation radicalaire menant à la formation de multicouches pouvait être considérablement réduite, mais ont aussi permis de relever des différences de composition ou de comportement en fonction des conditions de greffage. En premier lieu, les études par XPS de surfaces modifiées ont permis de mettre en évidence une proportion plus importante de ponts azoïques dans les couches issues des greffages réalisés en conditions inertes. Bien que la présence de ponts azoïques ait été démontrée dans la plupart des films générés par cette méthode, une telle augmentation de concentration surfacique suggère des mécanismes de formation différents. Ce chapitre propose d'exploiter les possibilités offertes par le contrôle du greffage et de les coupler à des études spectroélectrochimiques systématiques réalisées in-situ. L'objectif est de proposer des nouvelles pistes de compréhension de la structuration des couches organiques pour mieux appréhender leur comportement électrochimique et exploiter leurs propriétés électroniques.

### 2. Suivi in-situ de la réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD par spectroélectrochimie

#### 2.1. Greffage en conditions atmosphériques

La réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD a été suivie en spectroélectrochimie d'absorbance. Les espèces générées en réduction apparaîtront sur le voltabsorptogramme si elles absorbent sur la plage de longueurs d'onde sondée (400 nm à 950 nm). La réduction du précurseur a, en premier lieu, été suivie par voltampérométrie cyclique. La plage de potentiels s'étend de 0,4 V à -0,8 V à 50 mV/s sur 2 cycles dans une solution de nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> à 0,1 M contenant 1 mM de diazonium dans l'acétonitrile. La mesure de spectroélectrochimie est présentée sur la Figure 87.

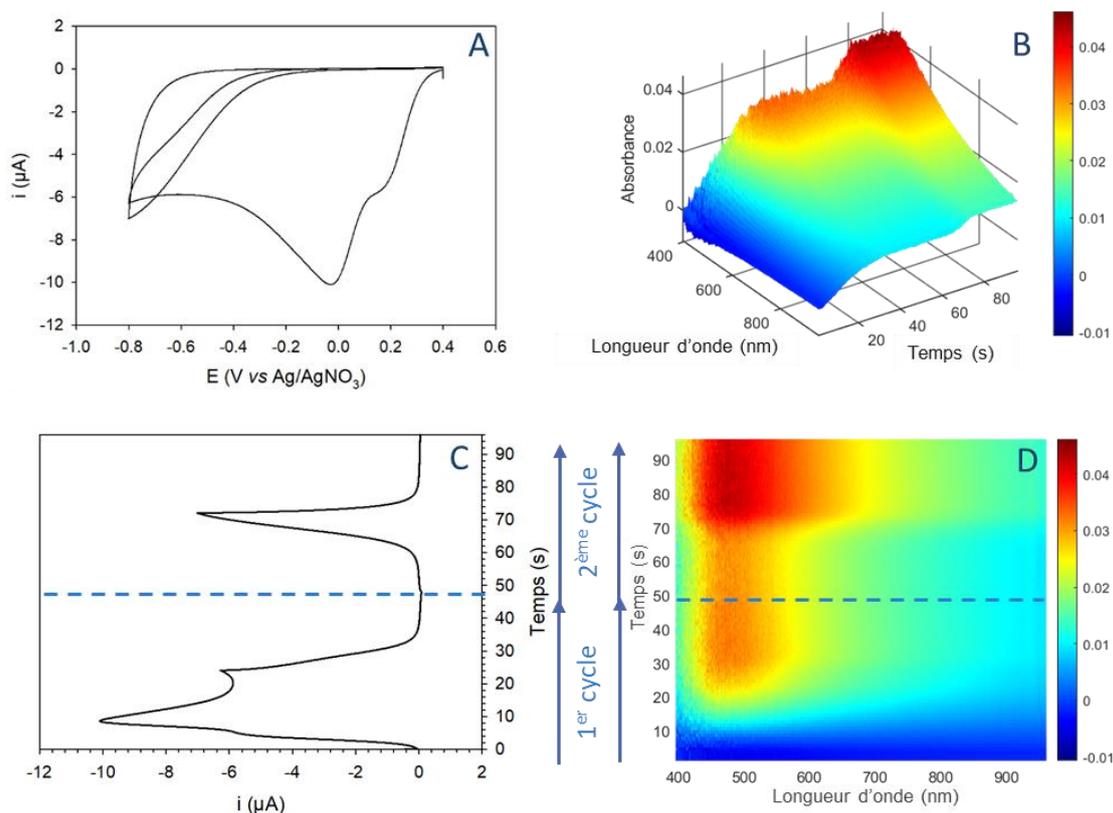


Figure 87. Mesure de spectroélectrochimie réalisée pour suivre la réduction *in situ* du 4-NO<sub>2</sub>BD (1 mM) dans ACN/nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M sur carbone vitreux. (A) Voltampérogramme cyclique enregistré à 50 mV/s sur 2 cycles. (B) Représentation tridimensionnelle des spectres d'absorption UV-visible enregistrés (C) Comparaison du voltampérogramme expérimental développé en fonction du temps (D) Projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la voltampérométrie cyclique.

On observe très clairement l'apparition d'espèces lors de la réduction (Figure 87D). Durant le premier cycle, une bande d'absorbance positive apparaît à partir de -0.1 V (10 s) et augmente jusqu'à un palier de 0,034 uA s'étendant sur la quasi-totalité de la plage de longueurs d'onde. Le maximum d'absorbance est situé à 470 nm. On observe ensuite une stabilisation de l'absorbance, puis au cours du 2<sup>ème</sup> cycle, une nouvelle augmentation de l'absorbance à partir de -0.7 V (70 s), jusqu'à une valeur de 0,045 uA. La corrélation entre le voltampérogramme et le voltabsorptogramme montre clairement que la variation d'absorbance est liée à la présence de la couche greffée sur la surface (Figure 87C). Le fait que la bande d'absorption ne s'atténue pas entre les deux séquences de réduction confirme que les espèces ne peuvent diffuser, et sont par conséquent bien immobilisées à la surface. On voit clairement que la largeur de la bande d'absorption n'est absolument pas caractéristique de la signature de motifs nitrophényle individuels, qui sont caractérisés par une bande d'absorption étroite centrée à 270 nm.<sup>121</sup> Classiquement, l'élargissement du domaine d'absorption est attribué à une augmentation de la délocalisation électronique, même s'il est rarement aussi prononcé. Il faut également noter que la bande ne semble pas s'élargir au cours de l'expérience mais présente simplement une

augmentation d'intensité (bien visible sur la vue 3D Figure 87B). Ce fait signifie que la largeur spectrale obtenue n'est pas directement proportionnelle à l'augmentation de l'épaisseur de la couche organique mais est peut-être liée à l'interaction avec le substrat. Dans leur étude du greffage de 4-azobenzène diazoniums sur films de carbone semi-transparents, McCreery *et coll* ont déjà mentionné un élargissement notable du spectre d'absorbance de ces espèces, couplé à un important décalage vers le rouge.<sup>34</sup> Cette première étude confirme qu'il est possible de suivre et de caractériser le greffage de films d'épaisseur nanométrique par spectroélectrochimie et ouvre des perspectives pour sonder la structure de ces derniers.

Pour mieux caractériser l'effet du potentiel sur le greffage, la réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD en mode chronoampérométrie a ensuite été suivie par spectroélectrochimie. Pour toute cette série d'expériences, l'électrode de travail est fixée à 1 mm de la fenêtre de quartz de la cellule spectroélectrochimique pour maintenir le chemin optique constant et donc obtenir des données relatives sur la concentration des espèces en solution. Par ailleurs, un très léger flux d'argon est maintenu dans la cellule pour travailler en présence d'une quantité finie de dioxygène atmosphérique. Le contenu de la cellule est identique à celui décrit dans le cadre de l'étude voltampérométrie (1 mM de 4-NO<sub>2</sub>BD et 0,1 M de nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> dans l'acétonitrile). Le programme de potentiel utilisé est le suivant :

- +0,5 V pendant 30 s. A ce potentiel, aucun greffage ne doit être observé, ce qui nous permet d'obtenir une valeur d'absorbance de référence.
- E<sub>Red</sub> durant 15 min. Ce temps correspond à la durée de la réduction électrochimique.
- +0,5 V pendant 5 min. Ce potentiel, pour lequel aucune réduction ne doit être observée, permet de visualiser, par comparaison avec l'absorbance observée en tout début d'expérience, les espèces immobilisées ou non sur la surface.

La Figure 88 présente l'évolution de la courbe intensité-temps et le chronoabsorptogramme correspondant pour l'application d'un potentiel de réduction de -0,4 V.

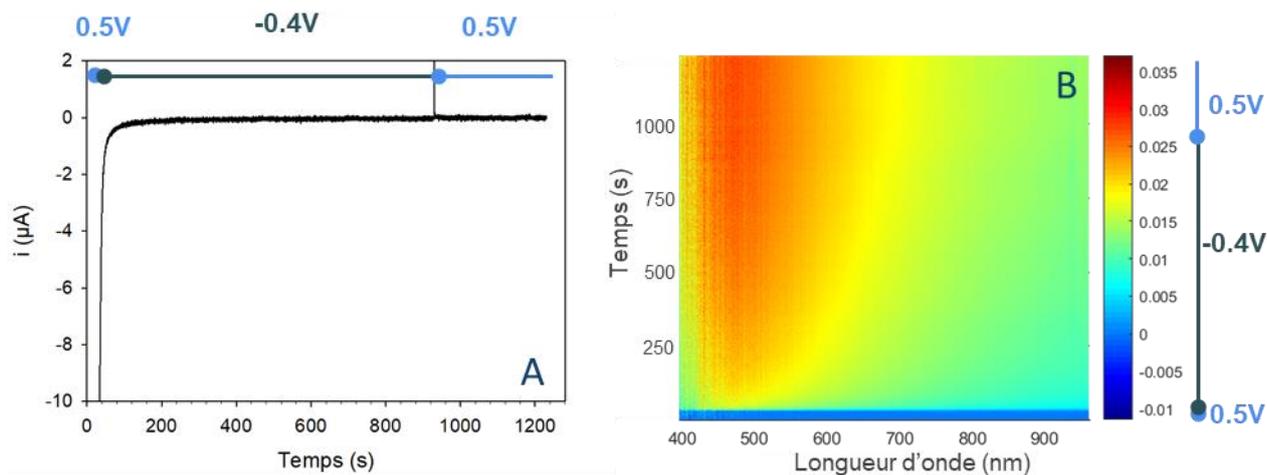


Figure 88. Mesure de spectroélectrochimie réalisée pour suivre la réduction *in situ* du 4-NO<sub>2</sub>BD (1 mM) dans ACN/*n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M sur carbone vitreux. (A) Réduction chronoampérométrique à -0,4 V pendant 15 min. (B) Projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la chronoampérométrie

Lors du premier palier (+0,5 V), aucun signal n'est observé (zone bleue). L'application du potentiel réducteur (-0,4 V) entraîne instantanément un signal d'absorbance dont le maximum est localisé à 475 nm, mais qui s'étend sur toute la gamme de longueurs d'onde (Figure 88B). Lors du 3<sup>ème</sup> palier (+0,5 V), le signal se stabilise, ce qui est en accord avec le fait que les espèces responsables du signal sont bien immobilisées sur la surface et ne diffusent donc pas. Les études de greffage réalisées à des potentiels de réduction plus faibles (0 V et -0,2 V) présentent des résultats similaires, qui traduisent la formation d'un film sur la surface. Le greffage chronoampérométrique a ensuite été réalisé pour des potentiels de réduction inférieurs (-0,6 V et -0,9 V). Les résultats (courbes intensité-temps et chronoabsorptogrammes) sont présentés sur la Figure 89.

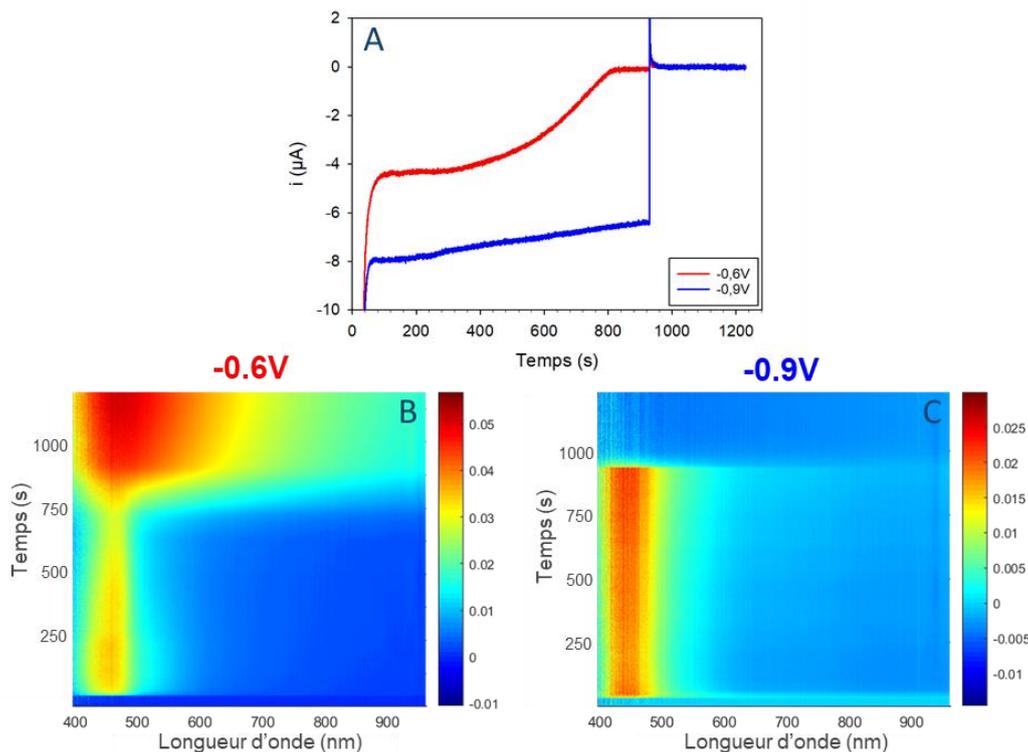


Figure 89. Mesure de spectroélectrochimie réalisée pour suivre la réduction *in situ* du 4-NO<sub>2</sub>BD (1 mM) dans ACN/*n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M sur carbone vitreux. (A) Réduction chronoampérométrique à -0,6 V et -0,9 V pendant 15 min. Projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la chronoampérométrie à (B) -0,6 V et (C) -0,9 V.

L'expérience menée à un potentiel de réduction de -0,9 V montre une courbe intensité-temps radicalement différente de celle obtenue à -0,4 V. Durant la totalité du palier de réduction, un courant quasi-constant est observé (environ 7 à 8  $\mu\text{A}$ ), démontrant l'absence de passivation de la surface. Le chronoabsorptogramme correspondant (Figure 89C) montre, lors de l'application du potentiel de réduction, l'apparition d'une bande d'absorbance étroite, centrée à 455 nm, dont l'intensité augmente lentement jusqu'à 0,021 uA. A l'instant du passage au 3<sup>ème</sup> palier (+0,5 V), la bande d'absorbance disparaît brutalement. Ce comportement démontre clairement que la bande d'absorbance obtenue n'est pas générée par des espèces greffées à la surface, mais présentes dans la couche de diffusion, et donc générées par réduction électrochimique. Il faut par ailleurs noter que la vitesse de disparition du signal n'est pas cohérente avec la décroissance attendue dans le cadre de la diffusion d'une espèce au sein de la solution. Pour confirmer cela, la diffusion de l'espèce radical anion d'un dérivé de pérylène diimide (PDI) a été suivie en spectroélectrochimie. Trois chronoampérométries successives (0 V de 30s, -0,75 V de 30 s et 0 V de 30 s) ont été appliquées pour générer l'espèce réduite et observer sa diffusion en solution. La mesure de spectroélectrochimie est présentée Figure 90.

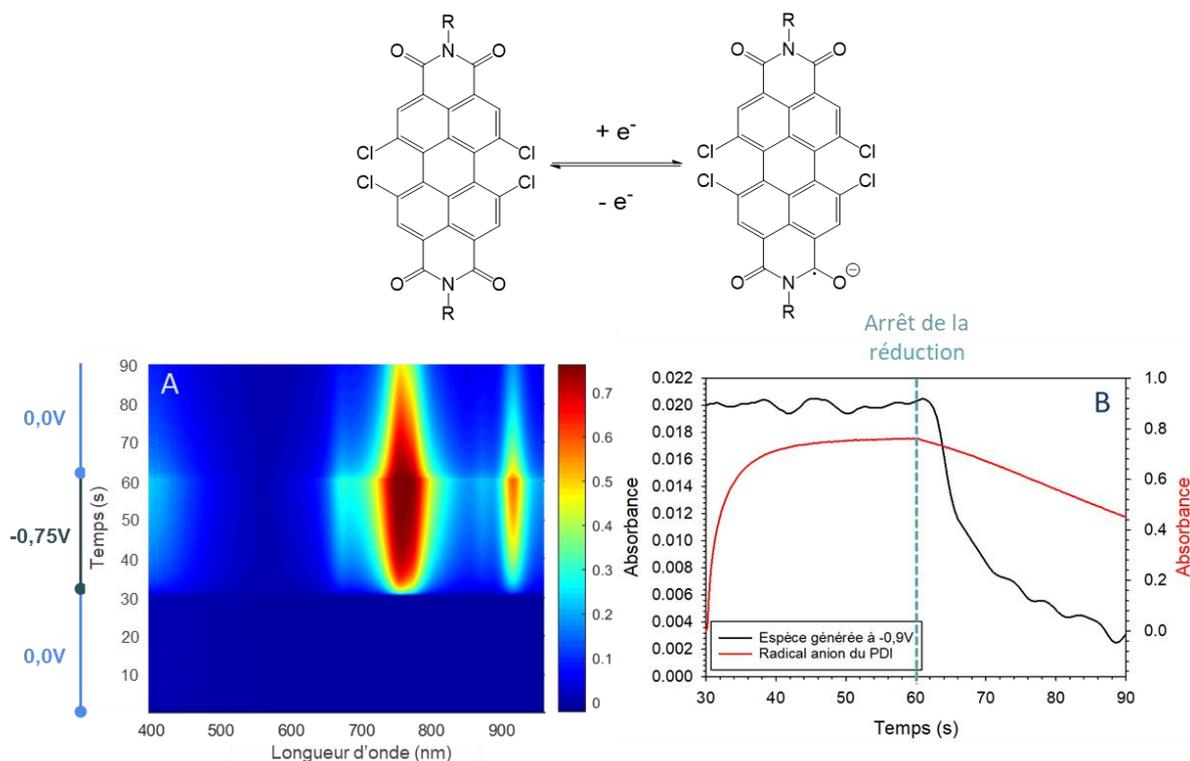


Figure 90. (Haut) Schéma de la réduction du PDI en radical anion. (Bas) Mesure de spectroélectrochimie réalisée pour suivre in situ la réduction du PDI (1 mM) dans DCM/*n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M sur carbone vitreux. (A) Projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres UV visible enregistrés au cours des chronoampérométries et (B) Evolution de l'absorbance de l'espèce radical anion du PDI (à 750 nm courbe rouge) et de l'espèce électrogénérée à -0,9 V (à 455 nm courbe noire) à partir du 4-NO<sub>2</sub>BD après arrêt de la réduction.

Le radical anion du PDI (bande à 750 nm) est formé (Figure 90A) lorsqu'un potentiel est imposé à -0,75 V, puis l'intensité de sa bande d'absorption diminue progressivement une fois la réduction stoppée. L'évolution de cette absorbance dans le temps (Figure 90B) montre qu'elle ne disparaît pas immédiatement à la fin de la réduction. Son absorbance décroît progressivement de 0,8 uA à 0,4 uA au bout de 30 s. En revanche, l'absorbance de l'espèce générée à -0,9 V à partir du 4-NO<sub>2</sub>BD chute brusquement de 0,020 uA à 0,007 uA en 10 s, pour ne laisser qu'une très faible absorbance correspondant à la monocouche qui s'est formée. Ce comportement n'est pas représentatif d'une espèce stable en solution. L'hypothèse est donc la formation, à l'interface électrode-solution, d'une espèce à court temps de vie. Pour des expériences spectroélectrochimiques sur la réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD réalisées à E<sub>Red</sub> = -0,8 V et -0,7 V (résultats non montrés), un comportement similaire à -0,9 V est observé, mais présentant des courants de réduction et des intensités de bandes d'absorption d'autant moins importants que la force électromotrice décroît (respectivement 0,020 uA et 0,015 uA).

Pour un potentiel de réduction de -0,6 V, la courbe intensité-temps (Figure 89A) présente un courant quasi-constant sur les 400 premières secondes, puis une baisse progressive (en valeur absolue) jusqu'à l'obtention d'un courant nul. De la même façon, le chronoabsorptogramme

(Figure 89B) présente deux zones distinctes. Une première pour laquelle la bande d'absorbance est étroite avec un maximum à 460 nm, et une seconde caractérisée par une absorbance très étendue présentant un maximum à 470 nm. Ces expériences montrent clairement la transition entre un régime pour lequel aucun greffage n'est observé ( $E_{\text{Red}} < -0,6 \text{ V}$ ) à un régime de greffage ( $E_{\text{Red}} > -0,6 \text{ V}$ ), illustrant le contrôle mis en évidence au chapitre 2.

En analysant de plus près l'évolution de l'absorbance enregistrée à 455 nm pour  $E_{\text{Red}} = -0,6 \text{ V}$  avant le passage en régime de greffage, on peut observer une décroissance progressive du signal. En rappelant que le courant enregistré ici correspond majoritairement à la réduction du dioxygène (conduisant à la réaction cross-redox avec les espèces diazotées diffusant vers l'électrode), on visualise en fait indirectement la baisse de concentration de l'oxygène dissous à l'interface électrode-solution. Cette baisse progressive conduit à ne plus assurer la réaction cross-redox et découle sur la réduction directe du 4-NO<sub>2</sub>BD sur l'électrode, et donc au greffage du radical correspondant.

## 2.2. Greffage en absence d'oxygène.

La même série de réductions chronoampérométriques a été suivie par spectroélectrochimie en conditions inertes. Les paramètres électrochimiques et la solution de greffage sont identiques. Les courbes intensité-temps et les chronoabsorptogrammes enregistrés à  $-0,4 \text{ V}$ ,  $-0,6 \text{ V}$  et  $-0,9 \text{ V}$  sont présentés en Figure 91.

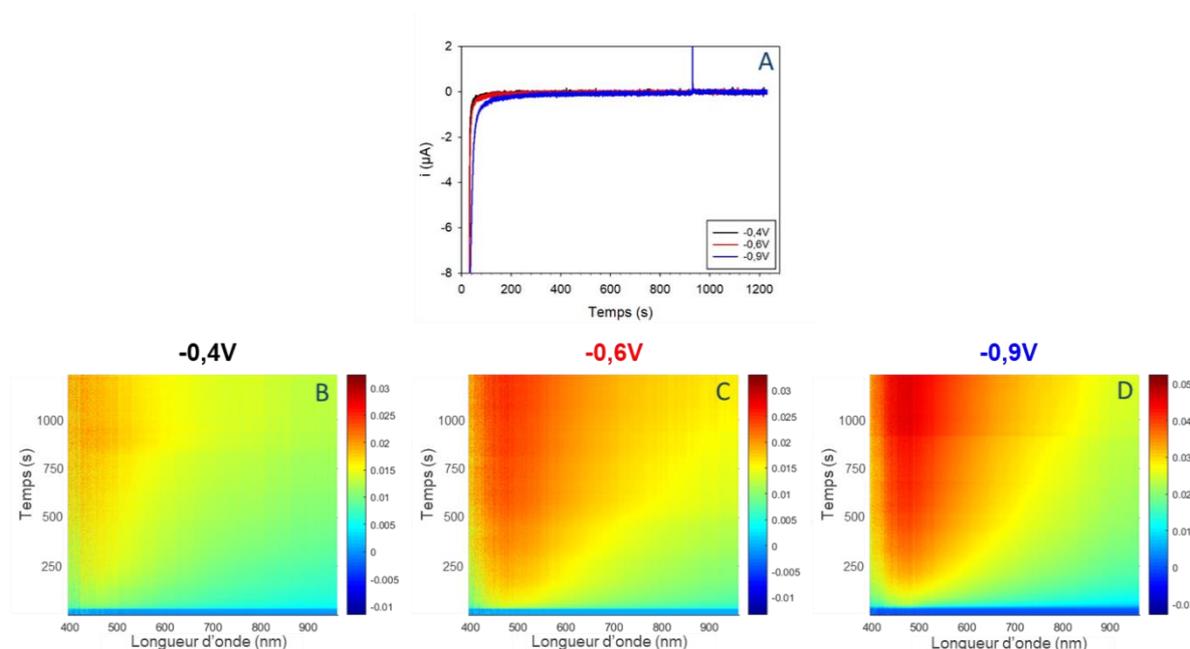


Figure 91. Mesure de spectroélectrochimie réalisée pour suivre la réduction in situ du 4-NO<sub>2</sub>BD (1 mM) dans ACN/nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M sur carbone vitreux en conditions inertes. (A) Réduction chronoampérométrique à  $-0,4 \text{ V}$ ,  $-0,6 \text{ V}$  et  $-0,9 \text{ V}$  pendant 15 min. Projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la chronoampérométrie à (B)  $-0,4 \text{ V}$ , (C)  $-0,6 \text{ V}$  et (D)  $-0,9 \text{ V}$ .

Pour tous les potentiels, on observe une passivation rapide de l'électrode, traduite par une décroissance exponentielle du courant de réduction (Figure 91A). Dans les 3 cas, une large bande d'absorbance sur l'ensemble du spectre est observée. La signature est similaire à celle obtenue pour un greffage à -0,4 V en conditions atmosphériques et est cohérente avec la formation d'un film sur l'électrode. L'ensemble de ces données est en cohérence avec l'évolution des concentrations surfaciques et des résistances au transfert de charge présentées au chapitre 2, et confirme la formation de film épais. On observe que l'intensité de la bande d'absorbance est d'autant plus importante que la force électromotrice augmente (i.e. respectivement 0,019 et 0,047  $\mu\text{A}$  à -0,4 et -0,9 V mesurée à  $t = 1230$  s), ce qui traduit la formation d'un film plus épais. L'évolution de cette intensité d'absorbance a été représentée en fonction de la concentration surfacique sur la Figure 92.

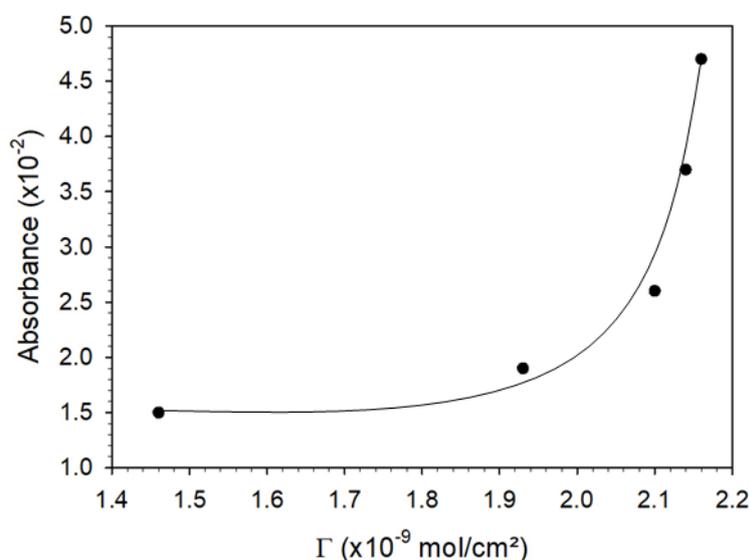


Figure 92. Evolution de l'absorbance mesurée à  $t = 1230$  s pour les films obtenus en conditions inertes en fonction de la concentration surfacique en motifs nitrophényle.

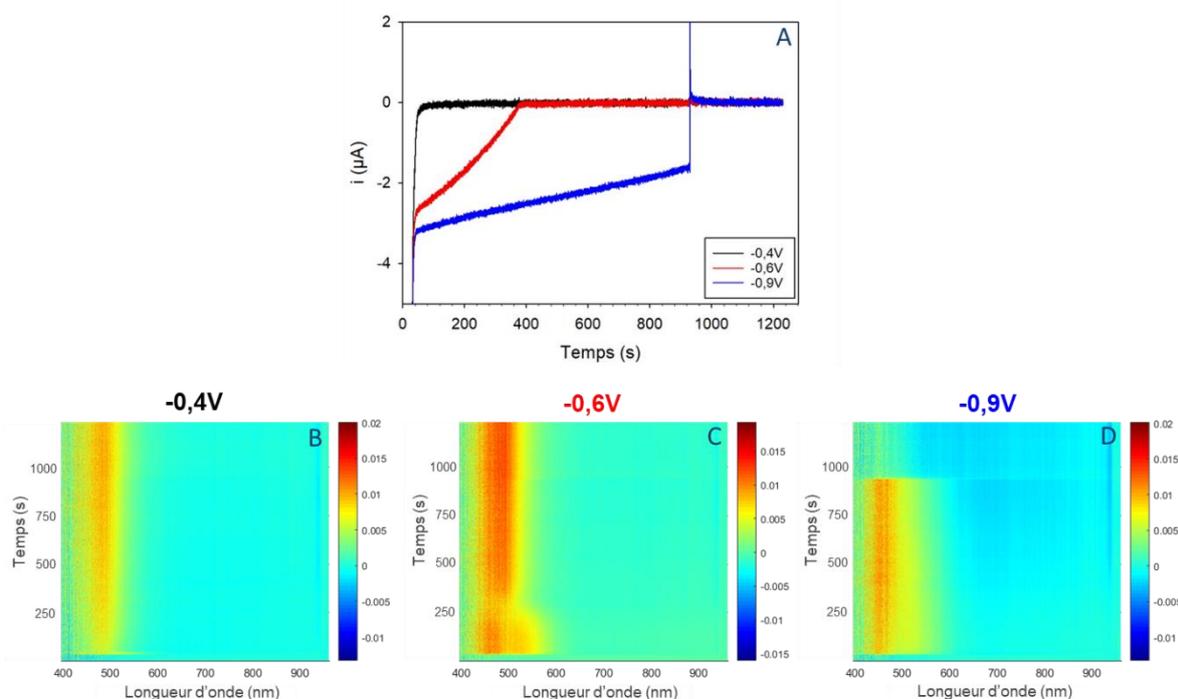
De façon surprenante, l'évolution suit une allure exponentielle. Ce type de résultat peut être interprété comme une évolution non linéaire de la concentration en espèces responsables du signal d'absorbance en fonction de l'épaisseur des films. On pourrait, en première hypothèse, relier ce phénomène à l'excédent de liens azoïques mis en évidence au sein des couches préparées en absence d'oxygène, mais cela reste, pour l'heure, qu'une hypothèse, car nous ne disposons pas de modèle structural détaillé des films formés.

Par ailleurs, un léger effet bathochrome est identifié lorsque le signal augmente (décalage du maximum de 465 à 480 nm pour des potentiels respectifs de -0,4 et -0,9 V). Ce décalage est cohérent avec une plus grande délocalisation électronique au sein du film au cours de sa croissance.

Pour tenter de mieux cerner l'origine de la bande d'absorbance et quantifier l'impact du substrat sur la délocalisation électronique, des études d'électroréduction du 4-NO<sub>2</sub>BD ont été réalisées sur surface d'or polycristallin.

### 2.3. Impact de la nature du substrat sur la signature spectrale

La réduction chronoampérométrique du 4-NO<sub>2</sub>BD en conditions atmosphériques sur surface d'or a été suivie par spectroélectrochimie. Le montage et les paramètres électrochimiques sont identiques à ceux utilisés lors des études sur carbone vitreux (i.e. 30 s à +0,5 V, 15 min à E<sub>Red</sub>, puis 5 min à +0,5 V). Le greffage a été réalisé dans une solution contenant 1 mM du 4-NO<sub>2</sub>BD et 0,1 M de nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> dans l'acétonitrile. Les courbes intensité-temps et les données spectroélectrochimiques sont présentées sur la Figure 93.



Les courbes intensité-temps laissent apparaître 3 évolutions différentes :

- à -0,4 V : une décroissance exponentielle du courant de réduction, concordante avec une passivation rapide de l'électrode ;
- à -0,9 V : une décroissance linéaire lente du courant qui traduit l'absence de passivation ;

- à -0.6 V : une évolution intermédiaire, aboutissant à une passivation progressive de l'électrode

Pour un potentiel de réduction de -0,4 V, une bande d'absorption centrée à 483 nm est observée dès l'application du potentiel de réduction. Cette bande ne décroît pas en intensité après retour à un potentiel positif, ce qui indique que les espèces responsables de ce signal ont été immobilisées sur l'électrode. Contrairement aux résultats obtenus sur carbone, la bande observée ici ne présente pas d'étalement sur l'ensemble du spectre. Pour  $E_{\text{Red}} = -0,9 \text{ V}$  le chronoabsorptogramme obtenu est de forme très similaire sur l'intervalle de temps correspondant à l'électroréduction. En revanche, le signal disparaît rapidement dès lors qu'un potentiel de réduction n'est plus imposé, ce qui confirme que les espèces visualisées n'ont pas été greffées et ont une durée de vie courte. De même, le maximum d'absorbance est décalé d'environ 30 nm vers les courtes longueurs d'onde (457 nm). Enfin, pour un potentiel de -0,6 V, on observe la transition spectrale entre le signal correspondant aux espèces en solution et celui correspondant aux espèces greffées pour environ 5 minutes d'électroréduction. Toutes ces données semblent très bien corrélées à l'évolution des courbes intensité-temps.

Cette étude met en exergue l'influence du substrat sur les propriétés spectroscopiques du film : pour des concentrations surfaciques similaires en espèces greffées, le substrat de carbone provoque un étalement spectral très large qui n'est pas observé sur or. La liaison entre les entités aromatiques et la surface d'or reste mal définie dans la littérature,<sup>122</sup> mais il est évident que la nature de la liaison diffère de celle qui existe avec les surfaces carbonées. En faisant l'hypothèse d'une structuration de couche organique similaire sur les deux substrats, la différence pourrait être attribuée à une délocalisation électronique entre les motifs organiques et l'électrode de carbone. De Feyter *et coll* ont d'ailleurs démontré, *via* un suivi par microscopie à effet tunnel, qu'un changement structural du carbone est observé lorsque celui-ci subit une modification suite à la réduction de sels de diazonium.<sup>57</sup> L'ensemble de ces données est cohérent avec l'existence d'un continuum structural/électronique entre le carbone vitreux et le film greffé mais une caractérisation plus poussée est encore nécessaire pour clairement l'établir.

On peut par ailleurs noter que le décalage du maximum d'absorption observé entre espèces en solution et espèces immobilisées est indépendant du substrat, ce qui semble indiquer que les espèces mises en jeux sont identiques.

### 2.4. Simulation des spectres UV-visible d'espèces susceptibles de constituer le film

En s'appuyant sur les données disponibles dans la littérature concernant la composition des films générés par réduction de sels de diazonium, nous avons réalisé des simulations de spectres

UV-Visible d'espèces susceptibles d'être présentes dans le film. L'objectif est d'essayer de faire le lien entre le spectre d'absorption observé lors de la formation des films et la structuration moléculaire du matériau. Les calculs DFT, réalisés sous le logiciel Gaussian à l'aide de la fonctionnelle PBE1PBE, ont été focalisés sur les oligomères issus de la polymérisation radicalaire. Les spectres simulés du nitrobenzène, du para méthylnitrophényle et de deux ou trois entités nitrophényle couplées sont présentés sur la Figure 94. Le spectre d'un produit de couplage entre une entité nitrophényle et un radical cation diazonium, débouchant sur un lien azoïque, a également été simulé.<sup>98</sup> Un groupement méthyle a été placé sur le cycle aromatique pour simuler l'effet du lien avec la surface de carbone.

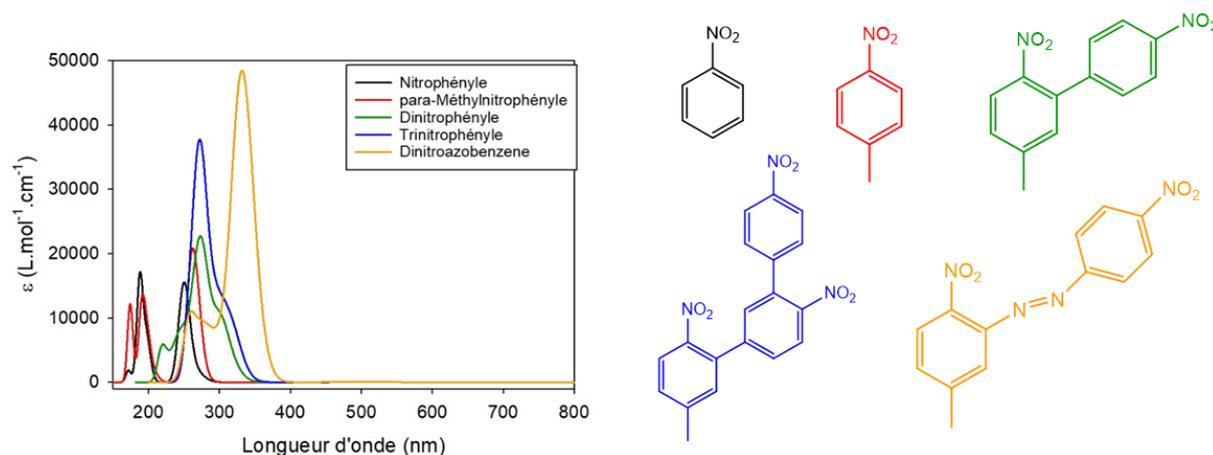


Figure 94. Spectres UV-visible simulés d'espèces provenant de couplage entre radicaux (gauche) et représentation des espèces simulées (droite).

Les spectres simulés présentent tous des bandes d'absorbance localisées dans l'ultra-violet, quel que soit le nombre d'entités aromatiques. Ce résultat s'explique par la faible délocalisation électronique caractérisant les chaînes polyphényles. On peut néanmoins noter que la présence d'un pont azoïque sur le dinitroazobenzène entraîne un décalage important des longueurs d'onde vers le visible, sans toutefois atteindre la valeur de 450 nm relevée lors de nos expériences. Quelle que soit la composition réelle des films, il apparaît que la nature du lien avec le substrat est une donnée essentielle pour comprendre les caractéristiques spectroscopiques de la surface modifiée.

### 3. Suivi in situ de la réduction du 1-AQD par spectroélectrochimie

Une étude similaire à celle réalisée pour l'électroréduction du 4-NO<sub>2</sub>BD a été menée sur le 1-AQD dans le but de connaître l'impact de la structure et de la substitution du sel de diazonium sur le comportement spectral. Des expériences en conditions atmosphériques et inertes ont été menées avec ce précurseur. Les paramètres électrochimiques sont similaires à ceux fixés pour

le 4-NO<sub>2</sub>BD (Cf p.90). La solution de greffage est composée de 1 mM de 1-AQD et 0,1 M de nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> dans l'acétonitrile.

Les courbes intensité-temps et les chronoabsorptogrammes obtenus lors de la réduction du diazonium à des potentiels de -0,4 V, -0,6 V et -0,9 V sont présentés sur la Figure 95.

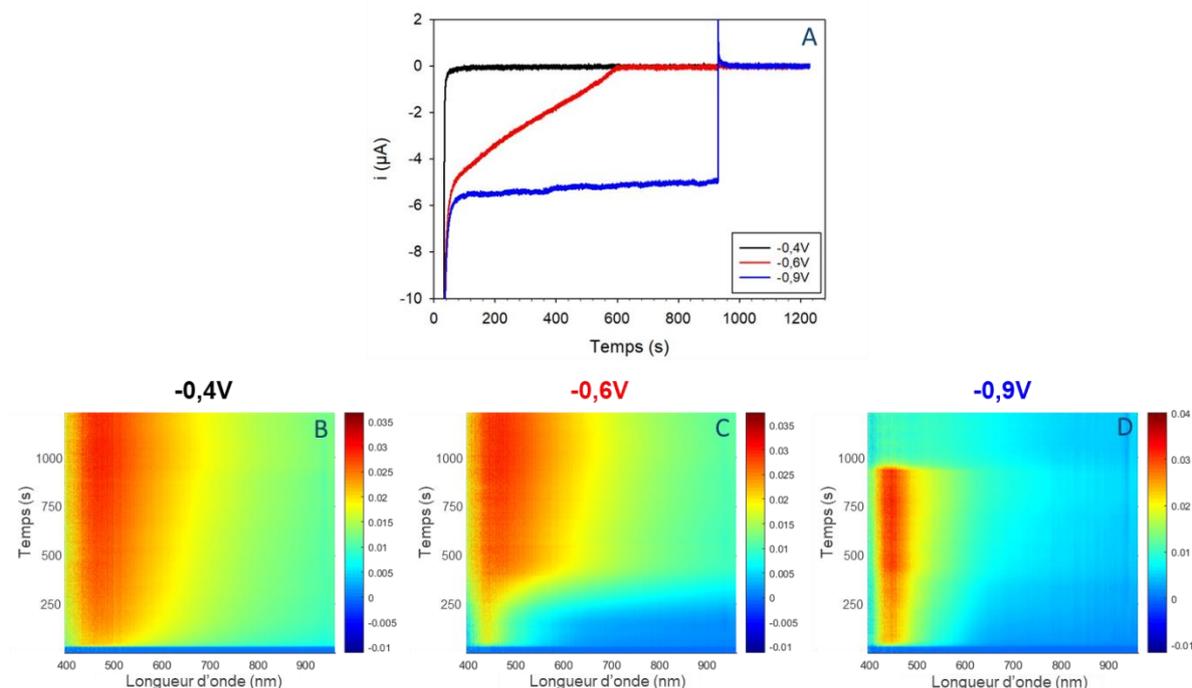


Figure 95. Mesure de spectroélectrochimie réalisée pour suivre la réduction *in situ* du 1-AQD (1 mM) dans ACN/nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M sur carbone vitreux. (A) Réduction chronoampérométrique à -0,4 V, -0,6 V et -0,9 V pendant 15 min. Projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la chronoampérométrie à (B) -0,4 V, (C) -0,6 V et (D) -0,9 V.

Les résultats, tant pour les courbes intensité-temps que pour les chronoabsorptogrammes, sont très proches de ceux discutés dans le cadre de l'électroréduction du 4-NO<sub>2</sub>BD (Cf p.106-107). Sans détailler de nouveau la description de ces résultats, on retient que l'augmentation de la force électromotrice a les mêmes conséquences sur le greffage du 1-AQ, à savoir :

- Un greffage enregistré pour des potentiels de réduction supérieurs à -0,6 V;
- Une absence de greffage pour des potentiels de réduction inférieurs à -0,6 V, combinée à la génération d'une espèce en solution à court temps de vie ;
- Une transition entre absence de greffage et greffage à -0,6 V après consommation de l'oxygène présent à l'interface électrode-solution.

On remarque de plus que les maxima des bandes d'absorption des espèces greffées (visibles pour une électroréduction à -0,4 V) sont quasi-identiques (i.e. 469 nm, pour 470 nm dans le cas du 4-NO<sub>2</sub>BD) et que les maxima des bandes d'absorption des espèces en solution (visibles pour

une électroréduction à  $-0,9$  V) sont très proches (i.e.  $445$  nm, pour  $453$  nm dans le cas du 4-NO<sub>2</sub>BD).

Ce résultat est assez inattendu car il traduit le fait que la structure du sel de diazonium n'a quasiment pas d'impact sur la forme et la position des bandes d'absorption.

Les courbes intensité-temps et les chronoabsorptogrammes correspondant au greffage à  $-0,4$  V,  $-0,6$  V et  $-0,9$  V réalisés en absence d'oxygène sont présentés sur la Figure 96.

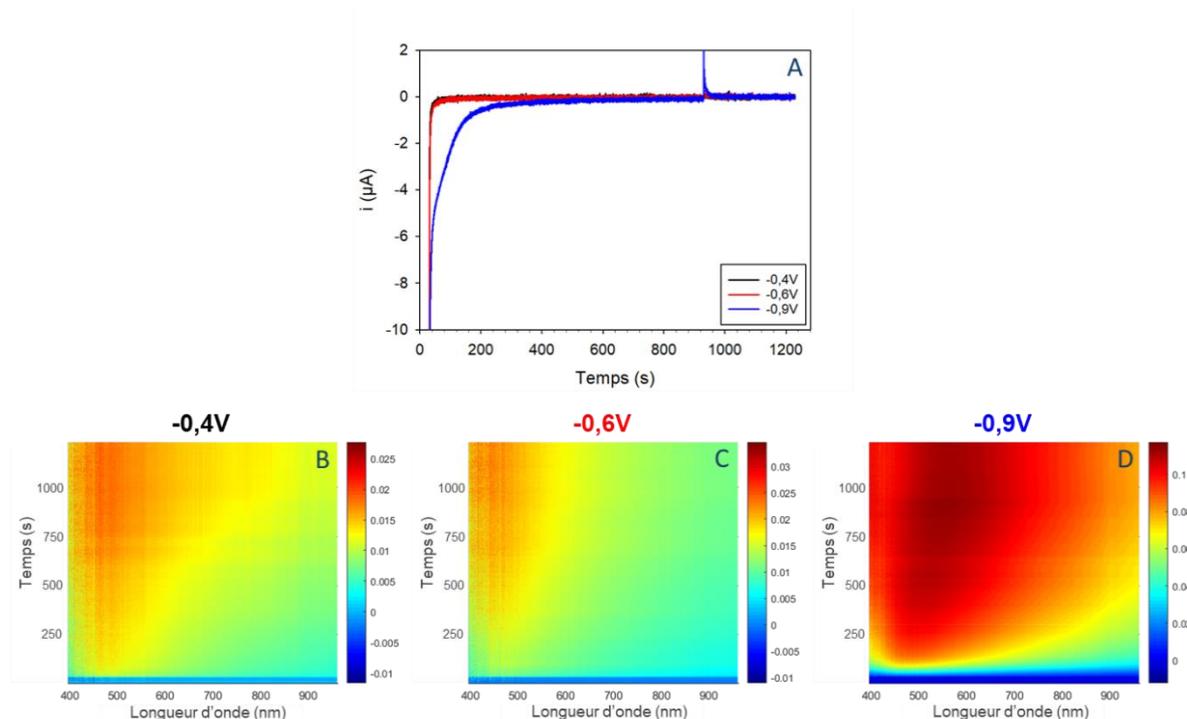


Figure 96. Mesure de spectroélectrochimie réalisée pour suivre la réduction *in situ* du 1-AQD ( $1$  mM) dans ACN/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$   $0,1$  M sur carbone vitreux en conditions inertes. (A) Réduction chronoampérométrique à  $-0,4$  V,  $-0,6$  V et  $-0,9$  V pendant 15 min. Projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la chronoampérométrie à (B)  $-0,4$  V, (C)  $-0,6$  V et (D)  $-0,9$  V.

L'évolution du courant de réduction en fonction du temps montre dans les 3 cas une passivation de l'électrode. De façon analogue à ce qui a été observé dans le cas du 4-NO<sub>2</sub>BD, l'obtention de cette passivation est décalée d'environ 200 s lorsque la réduction est réalisée à  $-0,9$  V, ce qui peut être expliqué par un rendement faradique moins élevé du fait de la présence d'oxygène résiduel. Pour les 3 potentiels de réduction considérés, de façon similaire à ce qui a été observé pour la réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD, la bande d'absorption s'étend sur toute la gamme de longueurs d'onde. En revanche, l'effet bathochrome observé sur le film généré au potentiel le plus cathodique est un peu plus prononcé que ce qui a été mis en évidence avec le 4-NO<sub>2</sub>BD (maximum à  $490$  nm pour une modification à  $-0,9$  V).

Les surfaces modifiées issues de ces expériences ont été analysées par voltampérométrie cyclique dans une solution de KOH 0,1 M et ont permis de calculer les valeurs de concentration surfacique *via* l'exploitation du signal de réduction réversible du motif anthraquinone. L'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration surfacique est présentée sur la Figure 97.

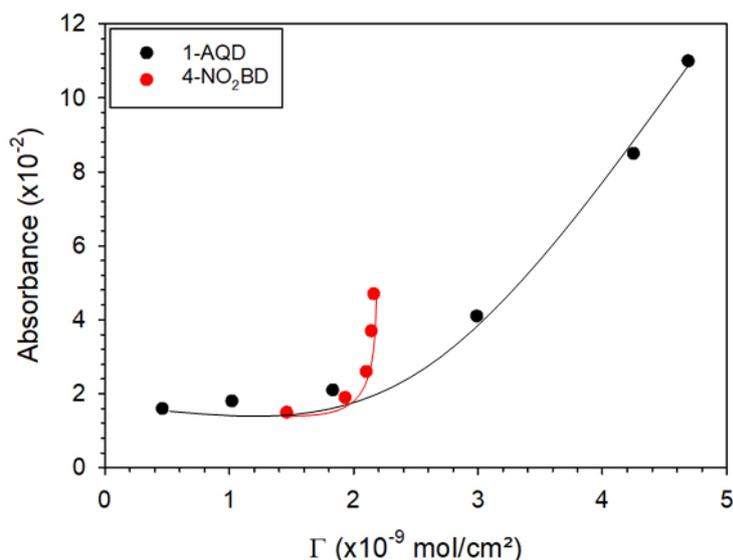


Figure 97. Evolution de l'absorbance des films obtenus en conditions inertes (mesurée à  $t = 1230$  s) en fonction de la concentration surfacique en motifs anthraquinone comparée aux résultats obtenus pour les motifs nitrophényle.

Comme dans le cas du greffage du 4-NO<sub>2</sub>BD, l'évolution de l'absorbance n'est pas linéaire mais présente une première phase quasi-constante, suivie d'une augmentation marquée. La superposition des deux courbes montre qu'à partir d'une concentration surfacique d'environ  $2 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, l'intensité de la bande relative au film « nitrophényle » varie très rapidement, dépassant nettement l'intensité de la bande attribuée au film « anthraquinone ». Ce résultat nous confirme que la bande d'absorption n'est pas directement reliée à la substitution des précurseurs diazonium et qu'elle tire davantage son origine dans la structuration de la couche formée (type et site de polymérisation).

Afin de confirmer l'effet du substrat sur le comportement spectral, l'électroréduction du 1-AQD sur surface d'or a été réalisée à -0,4 V, potentiel entraînant un greffage de la surface (Figure 98).

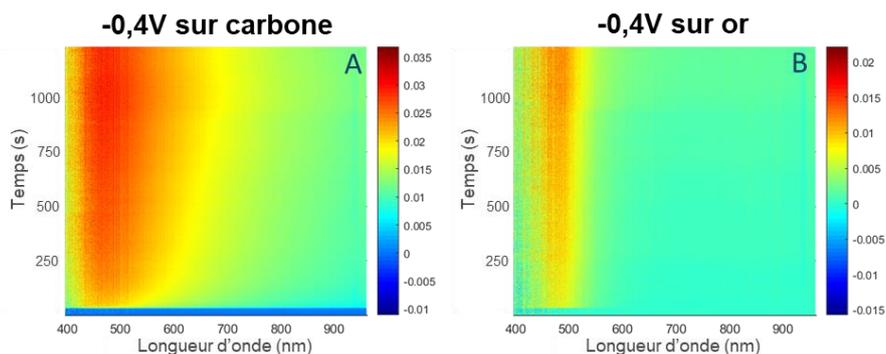


Figure 98. Mesure de spectroélectrochimie réalisée pour suivre la réduction *in situ* du 1-AQD (1 mM) dans ACN/*n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M. Projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la chronoampérométrie à (A) -0,4 V sur électrode de carbone vitreux et (B) -0,4 V sur électrode d'or.

Le chronoabsorptogramme obtenu sur surface d'or est similaire à celui obtenu dans le cas du 4-NO<sub>2</sub>BD au même potentiel. Une bande plus fine que sur carbone, centrée à 480 nm, est obtenue lors de la formation du film. Au vu de ces résultats, il apparaît clair que c'est bien la nature du substrat qui induit la forme de la signature spectrale, et que la structure (mono-aromatique ou bi-aromatique) et la substitution du diazonium ne semblent avoir qu'un rôle mineur. Dans ce qui suit, les études spectroélectrochimiques ont été étendues à l'électroréduction des sels de diazonium étudiés au chapitre III.

#### 4. Effet de la substitution des sels de diazonium sur le comportement spectral

Dans cette partie, nous avons réalisé le suivi spectroélectrochimique *in-situ* des trois structures diazotées étudiées dans le chapitre III dans le but de quantifier l'impact des propriétés électroniques des substituants sur la nature des bandes d'absorption et tenter d'obtenir des informations sur l'espèce à courte durée de vie générée à -0,9 V.

##### 4.1. Greffage du 4-IBD

L'électroréduction du 4-IBD a été étudiée pour  $E_{\text{Red}} = -0,4 \text{ V}$ ,  $-0,6 \text{ V}$  et  $-0,9 \text{ V}$ . Les courbes intensité-temps et les chronoabsorptogrammes sont présentés en Figure 99.

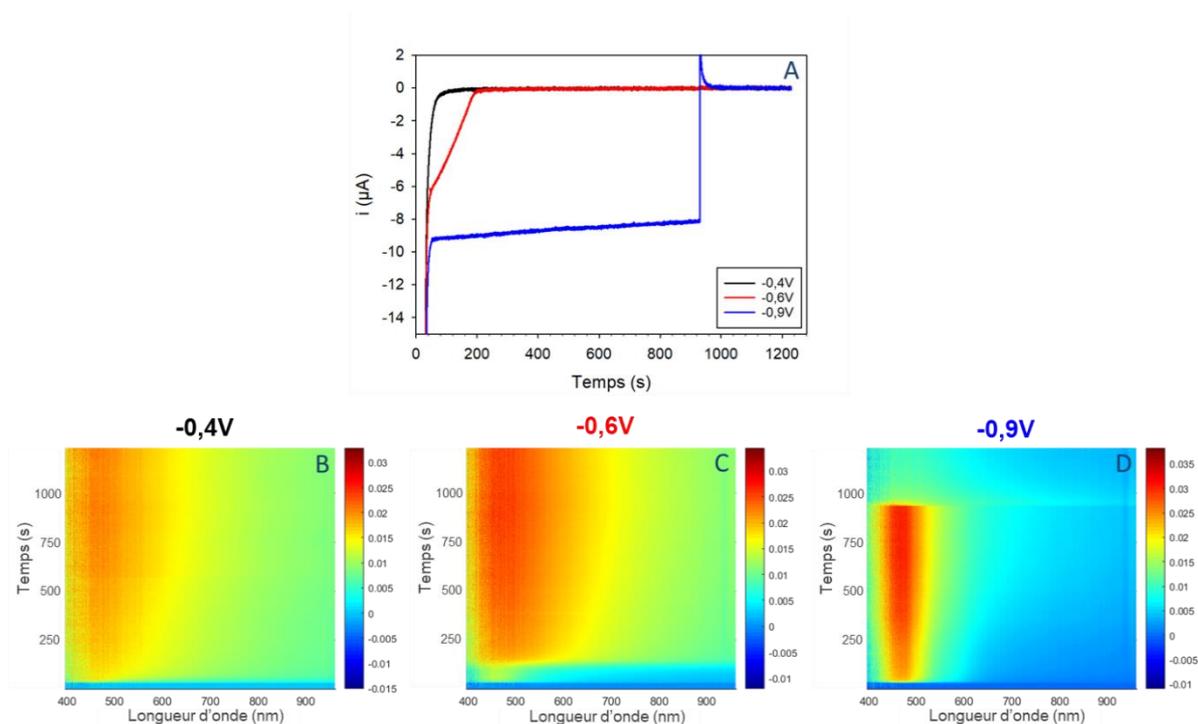


Figure 99. Mesure de spectroélectrochimie réalisée pour suivre la réduction *in situ* du 4-IBD (1 mM) dans ACN/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M sur carbone vitreux. (A) Réduction chronoampérométrique à -0,4 V, -0,6 V et -0,9 V pendant 15 min. Projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la chronoampérométrie à (B) -0,4 V, (C) -0,6 V et (D) -0,9 V.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus sont similaires à ceux décrits pour les structures 4- $\text{NO}_2\text{BD}$  et 1-AQD (Cf p. 107 et 114) (Figure 95). On peut néanmoins noter une différence pour la réduction réalisée à  $E_{\text{Red}} = -0,6$  V. En effet, la courbe intensité-temps, de même que le chronoabsorptogramme montrent une transition entre contrôle et greffage atteinte plus rapidement (120 s) que dans le cas de la réduction du 4- $\text{NO}_2\text{BD}$  (750 s). Cette différence de temps ne nous apparaît pas significative car cette transition correspond à l'atteinte d'un équilibre réactionnel faisant intervenir la concentration d' $\text{O}_2$  qui n'est pas strictement maîtrisée. Par ailleurs, la vitesse de réaction entre l'oxygène activé et le sel de diazonium étudié, pour laquelle nous n'avons pas de données, joue également un rôle prépondérant et peut donc faire fortement varier le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre. On peut noter par ailleurs que la bande d'absorption correspondant à l'espèce générée en régime de contrôle est centrée à 465 nm, soit une longueur d'onde légèrement plus élevée que dans les cas des diazoniums précédemment étudiés (4- $\text{NO}_2\text{BD}$  et 1-AQD).

#### 4.2. Greffage du 4-BrBD

Le 4-BrBD a ensuite été étudié dans les mêmes conditions de potentiel (i.e. -0,4 V, -0,6 V et -0,9 V). La Figure 100 rassemble les courbes intensité-temps et les chronoabsorptogrammes obtenus.

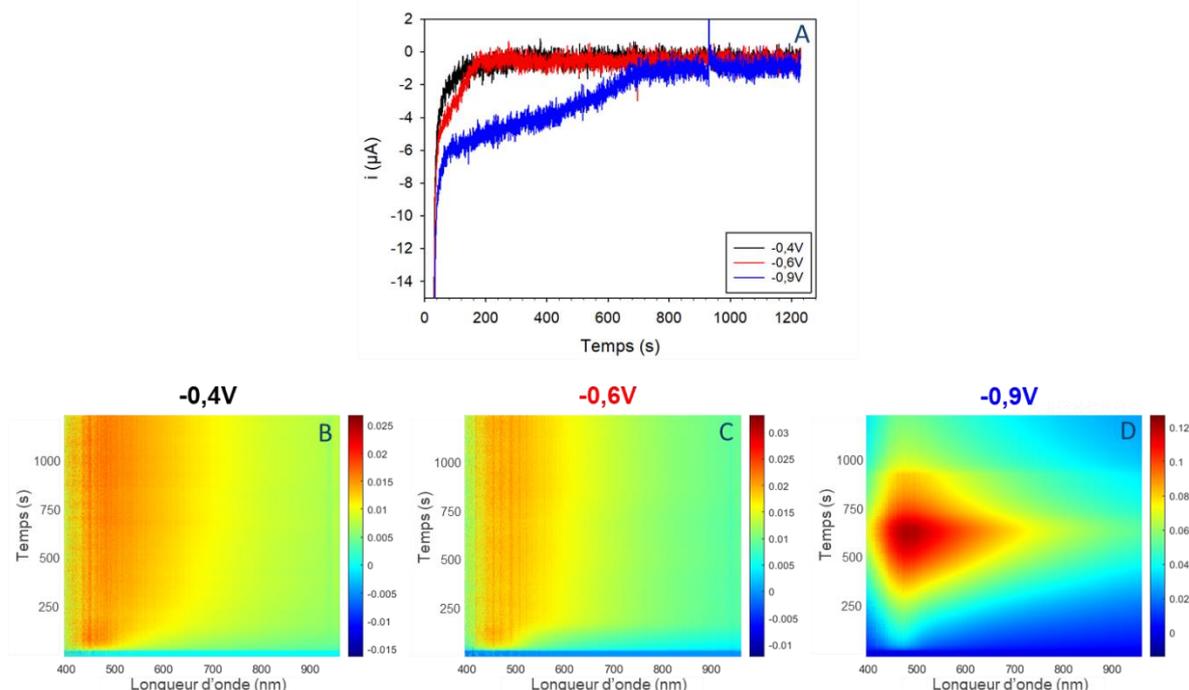


Figure 100. Mesure de spectroélectrochimie réalisée pour suivre la réduction in situ du 4-BrBD (1 mM) dans ACN/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M sur carbone vitreux. (A) Réduction chronoampérométrie à -0,4 V, -0,6 V et -0,9 V pendant 15 min. Projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la chronoampérométrie à (B) -0,4 V, (C) -0,6 V et (D) -0,9 V.

Pour des potentiels de -0,4 V et -0,6 V, les résultats obtenus sont très proches de ceux décrits précédemment. La présence d'une espèce greffée est clairement visible sur les deux chronoabsorptogrammes correspondants. On peut cependant noter qu'à -0,6 V, la transition entre régime de contrôle et régime de greffage s'observe très rapidement après l'imposition de  $E_{\text{Red}}$ . Ce résultat est clairement visible sur la courbe intensité-temps, sur laquelle on note une passivation dès les 2 premières minutes de greffage.

Pour un potentiel d'électroréduction de -0,9 V, les résultats diffèrent de ce qui a été obtenu pour les autres sels de diazonium. En premier lieu, la courbe intensité-temps montre une passivation après 650 s de réduction. Les valeurs de courant résiduel étant plus élevées que celles obtenues avec les autres sels de diazonium, on peut faire l'hypothèse de la formation d'un film organique peu épais, ce qui est confirmé par la mesure de résistance au transfert de charge d'environ 4 K $\Omega$  (soit bien plus faible que les 100 K $\Omega$  déterminés dans le chapitre III pour une multicouche réalisée à partir de ce précurseur). La bande d'absorbance centrée à 483 nm voit son intensité augmenter jusqu'à un temps de réduction d'environ 650 s, avant de décroître progressivement. Après retour à +0,5 V, cette bande s'éteint rapidement, laissant la place à une absorbance résiduelle attribuable au film mince formé. L'intensité croissante de la bande est attribuée à la production et l'accumulation, sur le chemin optique, d'une espèce en solution, dont la durée de

vie est plus longue que celle des espèces mises en évidence dans les cas précédents et dont le domaine d'absorption est beaucoup plus étendu. La diminution d'intensité observée après 700 s de réduction provient sans doute de la passivation de l'électrode (bien visible sur la courbe intensité-temps), qui ne permet plus d'activer le dioxygène à l'interface et empêche par conséquent la formation de cette espèce.

Cette série d'expériences semble indiquer que le temps de vie de l'espèce produite à force électromotrice élevée (-0,9 V) est dépendant de la structure du sel de diazonium considéré.

#### 4.3. Greffage du 4-Et<sub>2</sub>NBD

Parmi les structures diazotées étudiées, le Et<sub>2</sub>NBD est le précurseur présentant le potentiel de réduction le plus bas. L'étude des conditions de contrôle du greffage réalisée au chapitre III (p. 72) a montré que celui-ci n'intervenait que pour des potentiels inférieurs à -1 V. Le suivi spectroélectrochimique de la réduction a donc été étendu à -1,2 V pour tenir compte de ce décalage. Les courbes intensité-temps et les chronoabsorptogrammes enregistrés à -0,6 V, -0,9 V et -1,2 V sont présentés sur la Figure 101.

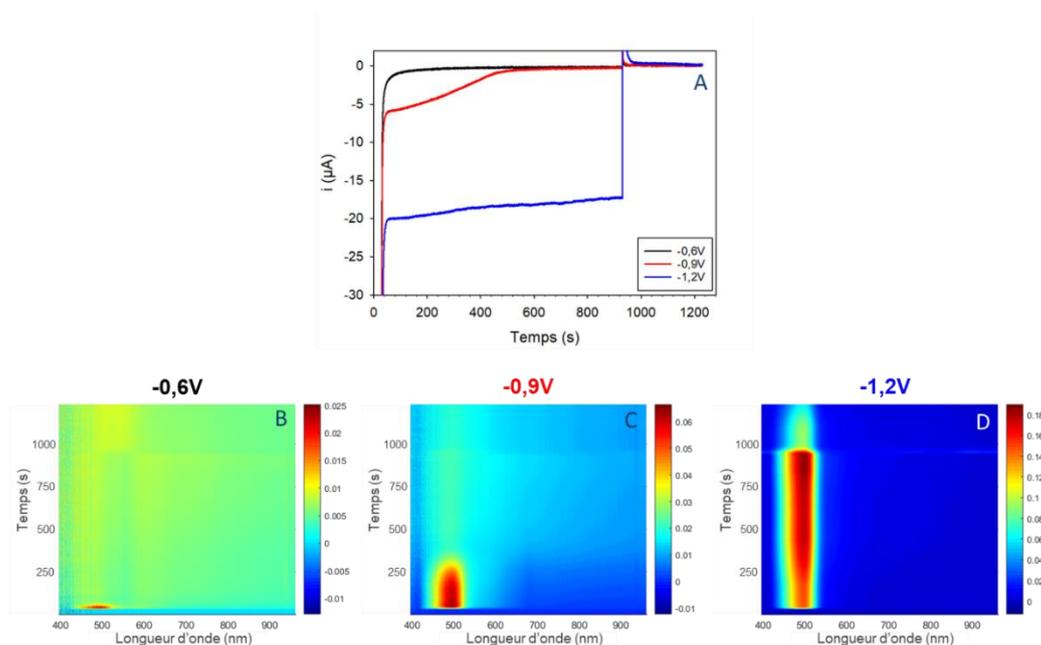


Figure 101. Mesure de spectroélectrochimie réalisée pour suivre la réduction *in situ* du 4-Et<sub>2</sub>NBD (1 mM) dans ACN/*n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M sur carbone vitreux. (A) Réduction chronoampérométrique à -0,4 V, -0,6 V et -0,9 V pendant 15 min. Projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la chronoampérométrie à (B) -0,4 V, (C) -0,6 V et (D) -0,9 V.

Les données intensité-temps obtenues à -0,6 V montrent une passivation rapide de l'électrode de carbone après quelques secondes de greffage. Le chronoabsorptogramme correspondant confirme ce fait en mettant en évidence la formation d'une espèce en solution absorbant vers 480 nm aux temps initiaux, puis la persistance d'une absorbance sur l'ensemble du spectre pour

le reste de l'expérience. On note ici que l'absorbance générée par le film greffé est beaucoup plus faible (environ 0,01 uA) que celle observée dans le cadre des autres études (comprise entre 0,02 et 0,03 uA). Cette observation est tout à fait en accord avec les faibles valeurs de  $R_{CT}$  estimées au chapitre III (Cf p.85) comparativement à celles obtenues pour les surfaces modifiées à partir des autres sels de diazonium.

A -0,9 V, on observe la transition entre régime de contrôle (couplé à la génération de l'espèce en solution absorbant à 480 nm) et le régime de greffage, ce qui est confirmé par la courbe intensité-temps correspondante. L'absorbance du film est encore plus faible que celle mesurée pour une réduction réalisée à -0,6 V, mais montre tout de même un étalement sur toute la gamme spectrale.

A -1,2 V, aucune passivation n'est observée sur la courbe intensité-temps. Le chronoabsorptogramme traduit cette absence de greffage par la présence unique d'une bande d'absorbance centrée à 500 nm, correspondant à une espèce en solution. Il est intéressant de noter que la disparition de cette bande n'est pas aussi rapide que dans le cas de la réduction de 4-NO<sub>2</sub>BD, 1-AQD et 4-IBD, suggérant un temps de vie plus long en solution.

Au bilan, les résultats fournis par les mesures spectroélectrochimiques sur la réduction des différents précurseurs, indiquent que lorsqu'un film est formé sur l'électrode, une absorbance s'étalant sur toute la plage de longueurs d'onde est observée. L'intensité de cette absorbance est liée à la concentration surfacique des espèces greffées, et donc à l'épaisseur des films, mais pas de façon linéaire. En régime de contrôle du greffage (force électromotrice élevée, en conditions atmosphériques), on identifie clairement la présence d'une espèce électrogénérée en solution, dont le temps de vie est court à l'échelle de l'expérience. Dans tous les cas, la longueur d'onde du maximum d'absorption de cette espèce est située entre 450 et 490 nm, ce qui suggère la formation du même type d'espèce.

### 5. Investigation sur l'espèce électrogénérée à bas potentiel

Dans cette partie, les travaux ont été concentrés sur l'identification de l'espèce produite en présence de dioxygène pour les potentiels les plus négatifs (-0,6 et -0,9 V) et qui présente une bande d'absorption à 450-500 nm. Les conditions expérimentales nous indiquent que cette espèce instable est sans doute produite *via* une réduction par l'oxygène activé (ion superoxyde notamment) de la structure diazotée. Suite aux travaux théoriques de Savéant,<sup>123</sup> il est admis depuis la fin des années 90 que la réduction électrochimique ou chimique des composés de type

aryldiazonium se fait selon un mécanisme concerté, donnant naissance à un radical aryle et une molécule de diazote.

### 5.1. Impact de la quantité de dioxygène dissous

Pour confirmer le fait que l'espèce réduite produite à  $-0,9$  V en conditions atmosphériques est bien issue d'une réaction avec le dioxygène, un suivi spectroélectrochimique de l'électroréduction du 4-NO<sub>2</sub>BD a été réalisé en modulant la concentration de dioxygène dans la cellule. Le programme de potentiel est similaire à celui mis en œuvre dans le début du chapitre, mais le temps d'électrolyse est porté à 30 min (i.e. 30 s à  $+0,5$  V, 30 min à  $-0,9$  V, puis 5 min à  $+0,5$  V). Dans un premier temps, un léger flux d'argon a été ajouté dans la cellule pour abaisser progressivement la concentration de dioxygène. Ce flux modéré permet de ne pas éliminer l'oxygène trop rapidement et donc de ne pas provoquer de passivation instantanée de l'électrode. La solution contient, comme précédemment, 1 mM de 4-NO<sub>2</sub>BD et 0,1 M de nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> dans l'acétonitrile. Le chronoabsorptogramme obtenu est présenté Figure 102B.

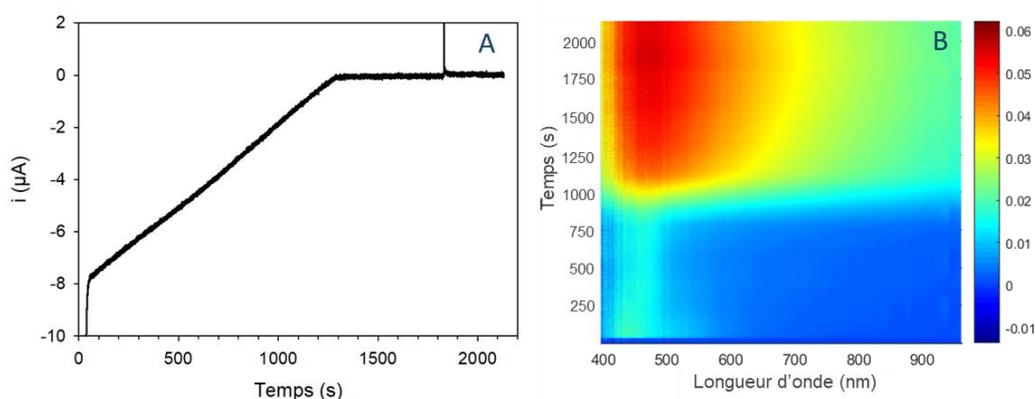


Figure 102. Mesure de spectroélectrochimie réalisée pour suivre la réduction *in situ* du 4-NO<sub>2</sub>BD (1 mM) dans ACN/nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M sur carbone vitreux sous un flux d'argon. (A) Réduction chronoampérométrique à  $-0,9$  V pendant 30 min. (B) Projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés au cours de la chronoampérométrie.

Lorsque la cellule est soumise à un flux d'argon, l'absorbance de l'espèce réduite (visible entre 400 et 500 nm pour des temps inférieurs à 900 s) est peu intense comparée aux données enregistrées en conditions classiques (Cf p.107). Pour des temps supérieurs à 900 s, la signature spectrale caractéristique de la formation d'un film sur la surface est observée. Cette transition marque le passage d'un régime de contrôle à un régime de greffage, confirmé par le fait que l'absorbance ne décroît pas après retour à un potentiel positif ( $+0,5$  V). Cette transition n'a jamais été observée en conditions atmosphériques pour un potentiel aussi cathodique. Les résultats obtenus confirment que la concentration de l'espèce identifiée à 450 nm est bien fonction de la concentration en dioxygène dans le milieu.

## 5.2. Suivi in situ de la réduction chimique du 4-NO<sub>2</sub>BD par spectroscopie d'absorption UV-visible

Dans le but de s'assurer que cette espèce est bien générée par voie de réduction, le suivi spectroscopique de la réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD par le ferrocène a été réalisé. La réaction a été menée pour des quantités équimolaires de ferrocène et de 4-NO<sub>2</sub>BD (1 mM) en milieu acétonitrile. Le suivi spectral obtenu est présenté sur la Figure 103A. D'un point de vue opératoire, le ferrocène, dissous dans un minimum de solvant, a été ajouté à la solution de 4-NO<sub>2</sub>BD à t = 30 s.

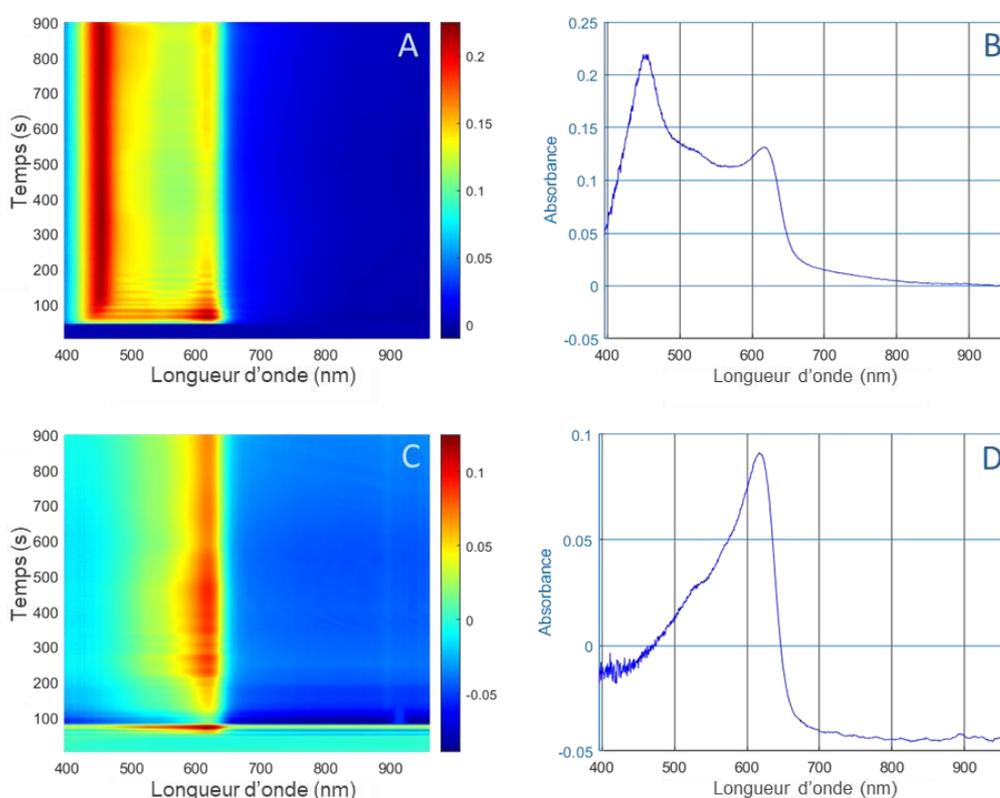


Figure 103. Mesure spectroscopique réalisée sur le banc de SEC pour suivre (A) et (B) la réduction chimique in situ du 4-NO<sub>2</sub>BD (1 mM) par le ferrocène (1 mM) dans ACN avec (A) la projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés et (B) une coupe 2D à 450 s. (C) et (D) l'oxydation chimique du ferrocène (1 mM) par le NOBF<sub>4</sub> (1 mM) dans ACN avec (C) la projection selon l'axe Z (absorbance) de l'ensemble des spectres d'absorption UV-visible enregistrés et (D) une coupe 2D à 450 s.

L'image spectrale présente une bande d'absorption qui s'étend de 430 nm à 650 nm dès que le diazonium est ajouté à la solution. Cette bande d'absorption présente deux maxima : le premier à 455 nm et le second à 618 nm (Figure 103B). La longueur d'onde du premier pic est en accord avec celle du pic d'absorption que nous avons observé lors des électroréductions à bas potentiel, et correspond vraisemblablement à la génération de la même espèce. Le second pic (à 618 nm) est attribué à l'ion ferrocénium, produit par la réaction redox avec le sel de diazonium. Pour

vérifier cette hypothèse, le suivi spectral de l'oxydation du ferrocène par le tétrafluoroborate de nitrosonium ( $\text{NOBF}_4$ ) a été réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites pour la réduction du 4- $\text{NO}_2\text{BD}$  (Figure 103C). Lors de l'injection de  $\text{NOBF}_4$ , une bande d'absorption présentant un maximum à 618 nm, assortie d'un épaulement à 534 nm, est obtenue (Figure 103D). Ces caractéristiques spectrales étant identiques à celles enregistrées lors de la réduction du 4- $\text{NO}_2\text{BD}$ , on déduit que l'espèce correspondante est bien l'ion ferrocénium.

### 5.3. Un premier indice apporté par la simulation des spectres d'absorption UV-Visible d'espèces à courte durée de vie

Au vu de la très rapide disparition de la bande d'absorption localisée à 450 nm lorsque l'électrode n'est plus sous potentiel de réduction, il apparaît clair que l'espèce électrogénérée possède un temps de vie court. En raisonnant sur le sel de 4-nitrobenzène diazonium, nous proposons ici de simuler les spectres d'une série de structures ioniques, radicalaires ou peu stables, susceptibles d'être produites dans les conditions de l'expérience. Les spectres des radicaux aryle, diazényle, dinitrophényle, du cation diazonium et de l'anion nitrophényle ont été simulés et sont présentés en Figure 104. Le spectre du tetrazadiène, dont l'existence fugace a été proposée par Becker *et coll* pour expliquer l'absorbance des produits de radiolyse des sels de diazonium, a également été simulé.<sup>124</sup>

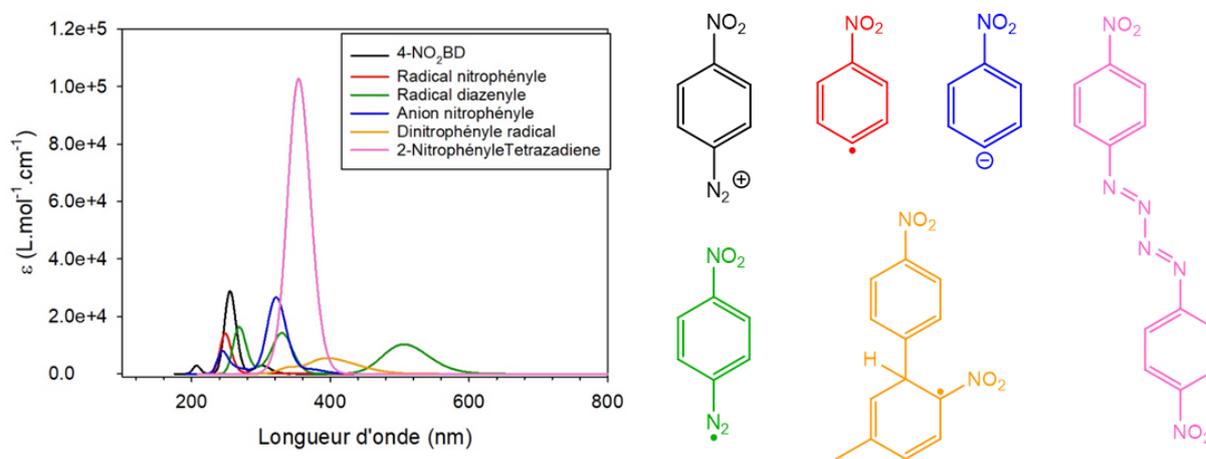


Figure 104. Spectres UV-visible simulés d'espèces radicalaires ou chargées (gauche) et représentation des espèces pour lesquelles les spectres ont été simulés (droite).

Les spectres obtenus montrent des bandes d'absorption principalement localisées dans l'ultraviolet. Le tetrazadiène (rose) possède une forte absorbance mais n'absorbe pas dans le visible. Les deux seules espèces dont le spectre s'étale au-delà de 400 nm sont le radical dinitrophényle et le radical diazényle. Parmi ces deux structures, le candidat le plus intéressant,

tant par la position de sa bande d'absorption que par l'intensité de son coefficient d'extinction molaire, est le radical diazényle.

#### 5.4. Piégeage radicalaire d'une espèce intermédiaire

Sur la base des simulations UV-Visible indiquant que seules les espèces radicalaires présentent une délocalisation électronique suffisante pour provoquer une absorption de lumière à environ 450 nm, nous avons réalisé des électrolyses réductrices en présence de piègeurs de radicaux pour tenter d'isoler cette espèce. Une réduction chronoampérométrique à -0,9 V a été réalisée sur carbone vitreux en présence de 2 mM de 4-NO<sub>2</sub>BD et 10 mM de N-tert-butyl-alpha-phenylnitron (PBN, Figure 105) pendant 20 min, en conditions atmosphériques. Après électrolyse, la solution contenant le mélange a été purifiée sur colonne<sup>†</sup>, permettant d'isoler deux espèces. Leur analyse en spectrométrie de masse a indiqué des valeurs de m/z de 327,15 et 238,11 (R<sub>f</sub> = 0,29 et 0,59 respectivement pour (2 :8) acétone/éther de pétrole). La structure du composé à m/z = 327,15 a été confirmée par RMN et correspond au composé 1 (Figure 105).

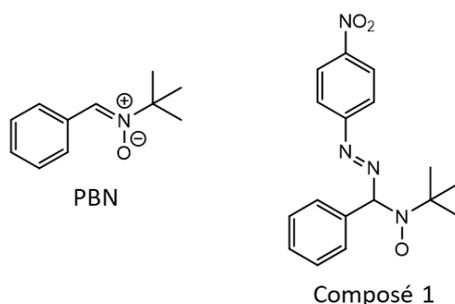


Figure 105. Schéma du piègeur de radicaux PBN et du composé 1 isolé suite au couplage du PBN avec les radicaux formés au cours de la réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD.

Ce composé correspond au couplage du piègeur de radicaux avec le radical diazényle. Des cristaux orange ont pu être obtenus mais l'analyse par DRX (diffraction des rayons X) n'a pas permis de mettre en évidence la structure. En revanche, la seconde espèce (m/z = 238,11) a cristallisé sous la forme de cristaux jaunes dont la structure a pu être résolue par DRX (Figure 106A) et correspond au composé 2 (Figure 106B).

<sup>†</sup> La purification a été réalisée sur gel de silice avec un éluant acétone/éther de pétrole (2 :8) pour éviter de faire migrer le nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> qui migre à partir de (3 :8) en acétone/éther de pétrole. La purification a été assez difficile en raison de la présence de beaucoup de produits dans le mélange ayant des R<sub>f</sub> très proches. Une autre colonne sur gel de silice a été nécessaire avec (1 :9) puis (2 :8) acétone/éther de pétrole pour correctement isoler les composés 1 et 2.

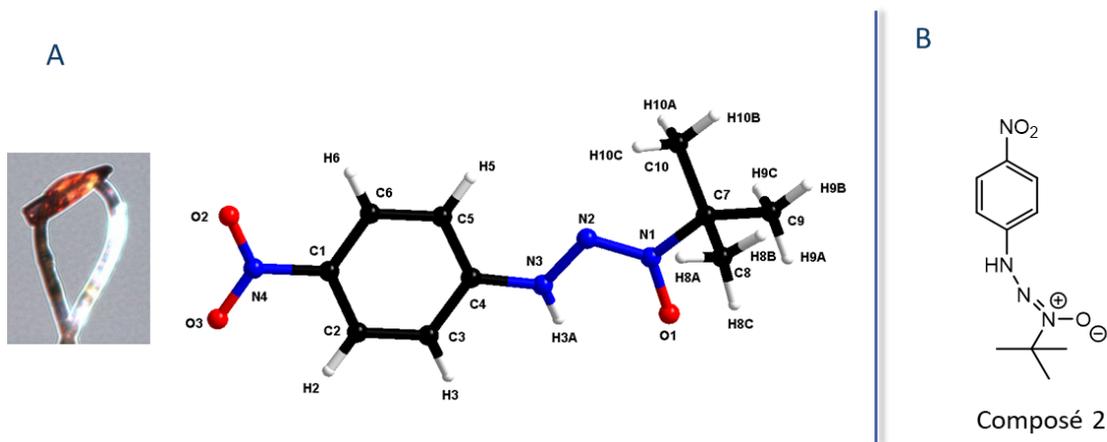


Figure 106. Représentation (A) de la structure cristallographique (avec une image du crystal) et (B) topologique du composé 2 obtenu par la réaction du PBN avec le 4-NO<sub>2</sub>BD

Cette structure zwitterionique ne correspond pas au couplage direct du radical diazényle avec le PBN mais avec son produit de décomposition, qui est un autre piègeur de radicaux usuel. Il est en effet connu que le PBN se décompose spontanément en son dérivé 2-méthyl-2-nitrosopropane (MNP) après perte de cycle aromatique (Figure 107).<sup>125,126</sup>

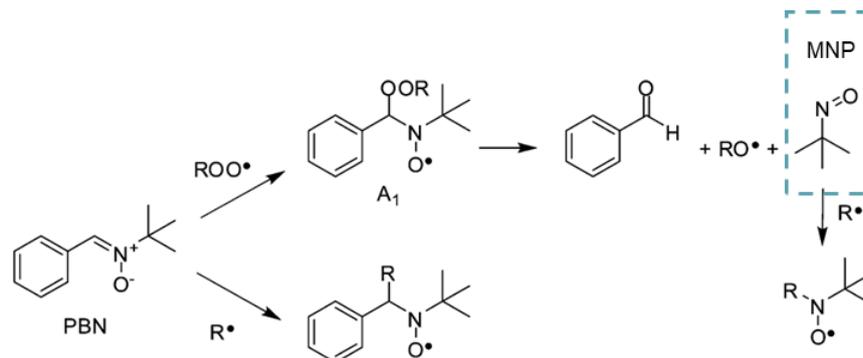


Figure 107. Schéma de la décomposition du PBN en MNP. Adapté de la Réf. 103

L'isolement du composé 1 et la résolution de cette structure du composé 2 démontrent sans ambiguïté l'existence d'une entité radicalaire de type diazényle. Ce résultat remet en question le mécanisme communément admis par la communauté scientifique depuis les études théoriques détaillées par Savéant *et coll.*<sup>127</sup> Ces travaux établissent que le mécanisme de réduction des sels de diazonium aromatiques est de type concerté dans les conditions usuelles de réaction (force électromotrice modérée ou réaction redox) et que seules des réactions induites par de hautes énergies (i.e. radiolyse ou électrochimie à très bas potentiel) peuvent conduire à un mécanisme en deux étapes impliquant une espèce transitoire radicalaire (Figure 108).

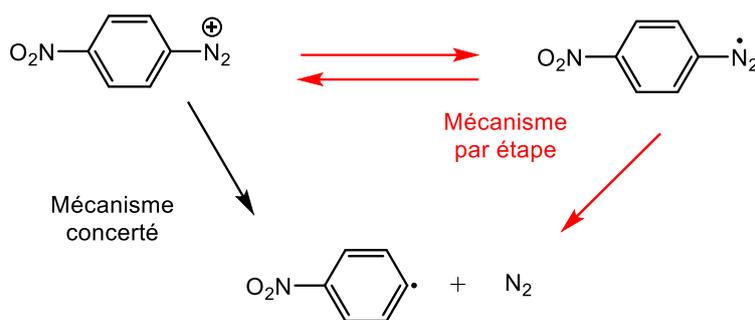


Figure 108. Mécanisme de réduction du diazonium par voie concertée ou par étape

Le piègeur de radicaux MNP a également été utilisé dans les mêmes conditions. Un composé 3 (Figure 109), dont le rapport m/z est égal à 237,10 a été détecté, mais pas isolé.

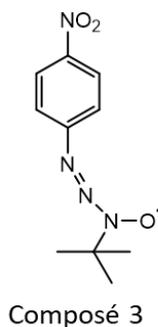


Figure 109. Composé 3 issu du couplage entre la MNP et les radicaux formés lors de la réduction du 4-NO<sub>2</sub>BD.

Compte tenu de la nature chimique du composé 2, il est probable que ce composé 3 soit issu de sa protonation. Enfin, il est surprenant de n'avoir détecté aucune trace du produit issu d'un piègeur de radicaux et du radical aryle, attendu comme produit majoritaire de la réduction du sel de diazonium. Ce radical aryle avait pourtant déjà été mis en évidence dans les travaux de Palacin *et coll.* via une analyse RPE par piégeage radicalaire au MNP.<sup>128</sup> Ces expériences avaient cependant été réalisées dans des conditions différentes, impliquant une réduction chimique des sels de diazonium à l'acide ascorbique.

### 5.5. Validation de la structure de l'espèce intermédiaire par voltampérométrie ultra-rapide

Pour confirmer l'existence du radical diazényle (issu du mécanisme en deux étapes), une étude voltampérométrique à très haute vitesse de balayage a été envisagée.<sup>‡</sup> Cette technique est exploitée pour identifier des espèces dont la durée de vie est trop courte pour être identifiée en conditions classiques. Cette expérience a été réalisée sur une ultra-microélectrode d'or dans une solution de nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> à 0,3 M dans l'acétonitrile, en présence de 5 mM de 4-NO<sub>2</sub>BD. Le

<sup>‡</sup> Expérience réalisée en collaboration avec L. Fillaud et E. Maisonhaute au laboratoire LISE de l'UPMC.

voltampérogramme cyclique, enregistré à 8080 V/s entre 1,0 V et -1,2 V sur 3 cycles est présenté sur la Figure 110.

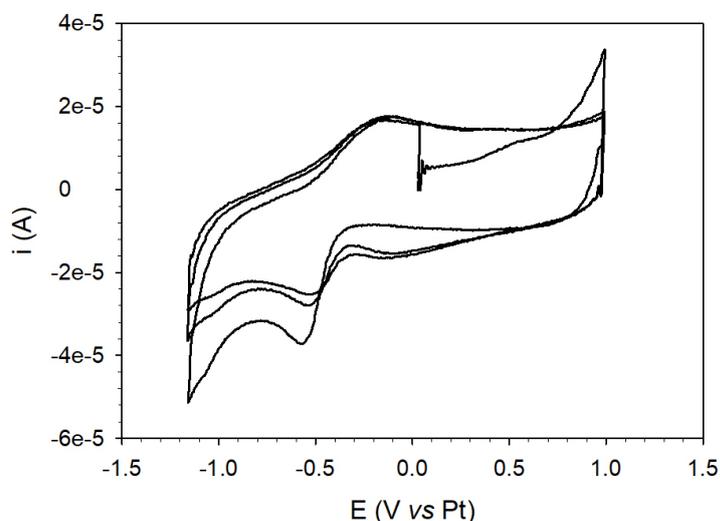


Figure 110. Voltampérométrie cyclique enregistrée à 8080 V/s sur 3 cycles dans ACN/nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,3 M en présence de 5 mM de 4-NO<sub>2</sub>BD sur ultra-microélectrode d'or.

A partir d'une vitesse d'environ 8000 V/s, la réversibilité de la réduction du sel de diazonium à -0,56 V vs Pt est clairement visible (i.e. pic d'oxydation à -0,15 V). Ce résultat confirme la formation du radical diazényle et valide la réduction en deux étapes du cation diazonium. L'existence de cette espèce transitoire apporte de nouveaux arguments pour expliquer la présence de ponts azo au sein des couches organiques. Il est en effet probable que les radicaux diazényle formés à l'interface électrode-solution puissent se greffer sur le substrat, au même titre que les radicaux aryle. La grande variabilité des proportions en ponts azo dans les films en fonction des conditions expérimentales pourrait être expliquée par une stabilisation plus ou moins prononcée de l'espèce diazényle.

Les résultats obtenus à partir des analyses par XPS et présentés dans les précédents chapitres démontrent que l'absence d'oxygène pendant la formation des films provoque une augmentation de la proportion d'entités greffées *via* des ponts azo. Il est envisageable que les radicaux diazényles se couplent à la molécule de dioxygène, orientant de fait un greffage préférentiel des radicaux aryles, et abaissant ainsi la proportion de ponts azo.

## 6. Bilan

Le suivi de la réduction de précurseurs diazonium en spectroélectrochimie a permis d'observer la formation des films *in situ* *via* l'évolution de l'absorbance.

Le premier constat ressortant de ces études est l'impact du substrat sur la signature spectrale obtenue. Une surface de carbone provoque un étalement spectral plus large qu'une surface d'or, suggérant une délocalisation électronique entre le substrat de carbone et les motifs organiques. Ce résultat est extrêmement intéressant car il permet d'imaginer la couche greffée comme une continuité électronique du substrat de carbone.

Le deuxième point est l'observation d'une espèce réduite de courte durée de vie obtenue à l'interface électrode-solution lors des réductions des sels de diazonium. Une étude centrée sur l'électroréduction du 4-NO<sub>2</sub>BD a permis de rassembler des preuves de l'existence du radical diazényle et donc de confirmer qu'un mécanisme de type « stepwise » opère. Des études supplémentaires seront requises pour enrichir ces premières conclusions et faire le lien entre l'orientation des mécanismes de réduction et l'impact sur la proportion de ponts azo au sein des couches.



## Conclusion générale

Cette thèse visait à développer une méthodologie de contrôle de la préparation de films organiques à partir de la réduction de sels de diazonium en exploitant le dioxygène atmosphérique comme médiateur redox. Les travaux réalisés ont démontré la pertinence de l'approche sur la limitation du greffage de structures variées et ont apporté une meilleure compréhension des relations structures/propriétés des matériaux.

Dans un premier temps, l'étude de la réduction du 4-nitrobenzène diazonium dans diverses conditions a permis de confirmer l'impact du dioxygène activé sur la croissance des films. Il a été démontré que la stratégie reste opérante pour une large gamme de conditions électrolytiques et semble peu dépendante du substrat ciblé. En corrolaire, l'étude de la composition chimique des films a révélé une augmentation significative de la proportion de liens azoïque lorsque la modification de surface est réalisée en conditions inertes.

Le contrôle du greffage via l'exploitation du dioxygène activé a ensuite été généralisé à des précurseurs diazotés présentant des potentiels de réduction variés. La composition élémentaire des films obtenus a confirmé l'impact des conditions de greffage sur la concentration de structures immobilisées via des liens azoïques, suggérant l'intervention d'un mécanisme de formation des couches différent. Le suivi spectroélectrochimique du greffage d'un complexe de ruthénium électroactif a démontré que les sites redox de la structure diazotée sont exploitables pour accélérer ou inhiber la fonctionnalisation en fonction des conditions de potentiel sélectionnées. Les surfaces ainsi générées présentent des propriétés spectroscopiques qui semblent propres au matériau, et qui diffèrent donc de celles des molécules isolées.

Dans la dernière partie, les études spectrales systématiques du greffage sur carbone ont mis en évidence la formation d'une interface tout à fait caractéristique, caractérisée par un étalement de la réponse optique sur plusieurs centaines de nanomètres. Ces résultats, qui devront faire l'objet d'études approfondies, suggèrent une continuité structurale entre le substrat et la couche organique.

Le suivi spectroélectrochimique a permis de détecter la formation d'une espèce réduite peu stable en régime de greffage contrôlé. Sans que le lien soit encore établi avec cette signature spectrale, des expériences complémentaires ont conduit à détecter, et isoler sans équivoque, l'espèce radicalaire diazényle. Ce résultat remet en question le mécanisme de réduction des sels de diazonium communément admis et permet d'expliquer la présence de ponts azoïques au sein des couches organiques préparées via cette technique.



## Partie expérimentale

### 7. Matériel et méthode

#### 7.1. Caractérisation électrochimique

##### 7.1.1. Matériels utilisés

Les greffages électrochimiques et les études ont été menés dans une cellule électrochimique à 3 électrodes :

- Une électrode de référence Ag/AgNO<sub>3</sub> (0,01 M AgNO<sub>3</sub> + 0,1 M TBAPF<sub>6</sub> dans ACN) pour les milieux organiques et une électrode au calomel saturé (ECS) pour les milieux aqueux.
- Une électrode de travail en carbone vitreux de 3 mm de diamètre (Bioanalytical Systems Inc. Model MF-2012)
- Une contre électrode en platine

Avant toutes ces expériences, les électrodes de travail sont polies sur un tapis de polissage à l'aide d'une suspension abrasive d'alumine 40 nm (type gamma de chez Presi) pendant 5 min. Elles sont ensuite rincées à l'eau ultrapure (18,2 MΩ.cm<sup>-1</sup>) puis passées aux ultrasons dans un bain d'eau ultrapure pendant 2 min. Elles sont de nouveau rincées à l'eau ultrapure puis séchées avec un flux d'argon. Les solvants d'électrolyte (ACN, DMSO, DMF) et d'analyse sont de grade HPLC et les sels de fonds utilisés (nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, nBu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, NaPF<sub>6</sub>) ont un grade d'électrochimie (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>). Les expériences sont réalisées à l'aide de potentiostats Biologic<sup>®</sup> SP-150 et SP-300 contrôlés par le logiciel EC-lab<sup>®</sup>.

##### 7.1.2. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une méthode d'électroanalyse qui permet une étude du comportement électrochimique d'espèces électroactives à l'interface électrode/solution. Le principe de cette méthode repose sur un balayage linéaire en potentiel, aller et retour entre deux bornes bien définies, qui se fait en absence de convection. Appliqué à l'électrode de travail, cette surtension permet d'étudier l'évolution du courant en fonction du temps, le courant qui en résulte est mesuré entre l'électrode de référence et la contre-électrode. Le résultat obtenu est souvent représenté sous la forme d'un voltampérogramme cyclique tracé de l'intensité du courant (A) en fonction du potentiel (V). Les études par voltampérométrie cyclique permettent d'obtenir des informations sur la cinétique du système électrochimique sur le

nombre d'électrons mis en jeu et sur sa réversibilité. Les expériences de voltampérométrie cyclique peuvent être réalisées en condition de diffusion semi-infini ou en couche mince. Le paramètre variant entre ces deux expériences est la couche de diffusion qui est définie par la relation suivante :  $l = \sqrt{2Dt}$  avec  $l$ , l'épaisseur de la couche de diffusion,  $t$ , le temps de la réaction et  $D$ , le coefficient de diffusion de l'espèce étudiée. En condition de diffusion semi-infinie la distance entre l'électrode de travail et les parois de la cellule est supérieure à l'épaisseur de la couche de diffusion tandis que la distance est comprise entre 2 et 100  $\mu\text{m}$  pour des conditions en couche mince. Ce procédé consiste à confiner un petit volume de solution entre la paroi et la surface de l'électrode permettant de s'affranchir du phénomène de diffusion, impliquant la réaction totale de l'espèce étudiée dans ce volume. En négligeant le phénomène de diffusion des espèces électroactives, cette technique permet de se rapprocher au mieux des conditions d'étude sur surface. Cette technique est utilisée dans les études de spectroélectrochimie en solution, ce qui permet de confronter les résultats obtenus en solution avec les résultats sur surface.

### 7.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance est utilisée pour mesurer la résistance au transfert de charge ( $R_{CT}$ ) des différents films après leur immobilisation sur la surface. Cette étude est réalisée dans une solution aqueuse de KCl à 0,1 M 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). Le potentiel de circuit ouvert est appliqué avec une amplitude de surtension de  $\pm 10$  mV et l'amplitude ainsi que le déphasage du courant réponse est mesuré. Cette mesure est réalisée sur des fréquences variant entre 200 kHz et 100 mHz. Les données récupérées peuvent être présentées sous la forme d'un diagramme de Nyquist présentant l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance ( $-\text{Im}Z$  ( $\Omega$ )) en fonction de sa partie réelle ( $\text{Re}Z$  ( $\Omega$ )). Ce diagramme peut être modélisé par un circuit électrique équivalent et le modèle choisi pour les mesures dans cette thèse est le modèle de Randles. Ce circuit équivalent prend en compte la chute ohmique  $R_\Omega$ , la résistance au transfert de charge  $R_{CT}$ , une capacité de double couche  $C_{dl}$  et un module d'impédance de Warburg  $W$  modélisant la diffusion au sein du système (Figure 111).

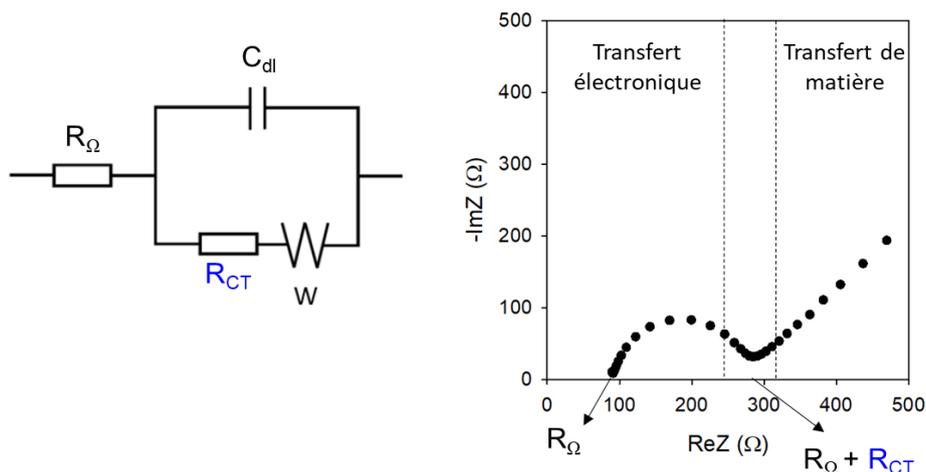


Figure 111. (Gauche) Circuit équivalent du modèle de Randles. (Droite) Diagramme de Nyquist

#### 7.1.4. Spectroélectrochimie d'absorption UV-visible

La spectroélectrochimie permet de suivre in situ les variations d'absorbance d'une espèce électroactive consécutives à l'application d'un stimulus électrochimique. Cette méthode peut être dédiée aux études en solution ou sur surface. L'expérience est réalisée à l'aide d'un banc de mesure, schématisé Figure 112, conçu au laboratoire.

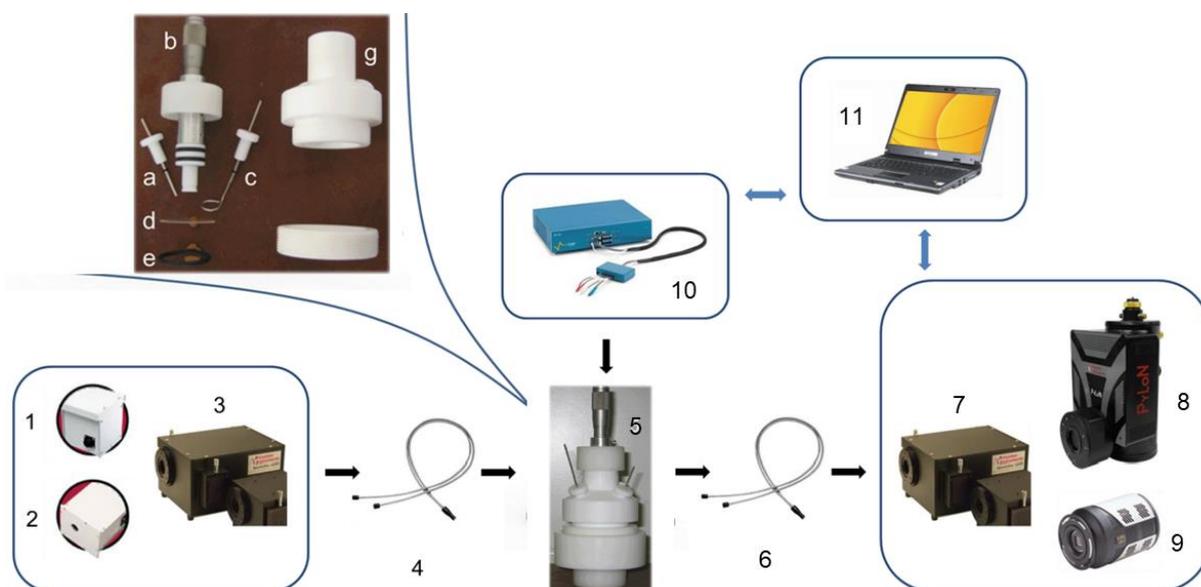


Figure 112. 1) Source UV-Visible (lampe tungstène) 2) Source NIR (lampe halogène) 3) Monochromateur (ACTON SP2155) 4) Fibre optique source 5) Cellule d'analyse à trois électrodes 6) Fibre optique de sortie 7) Monochromateur (ACTON SP2155) 8) Détecteur NIR (PyLoN-IR-1024-1.7) 9) Détecteur visible (PIXIS-100B-eXcelon) 10) Potentiostat (BioLogic SP150) 11) Contrôle informatique des appareils et traitement du signal. Zoom : vue éclatée de la cellule.

Le banc est constitué d'une source pour le domaine UV-visible (1) (lampe tungstène) et pour le proche infrarouge (2) (lampe halogène). Les expériences dans cette thèse sont réalisées avec la source pour le domaine UV-visible. La lumière émise passe à travers un monochromateur (3)

ACTON SP2155 et est acheminée à la cellule électrochimique par un toron de fibres optiques. Dans ce toron, les fibres sont configurées en Y pour qu'une partie achemine la lumière (4) (18 fibres) et que l'autre collecte la lumière réfléchi (6) (19 fibres). La lumière collectée est envoyée sur un monochromateur ACTON SP2155 équipé d'un détecteur CCD PIXIS-100B-eXcelon. Ce détecteur permet d'obtenir des spectres avec un temps d'acquisition très courts et avec une très grande sensibilité. Les expériences électrochimiques sont réalisées, en parallèle, grâce à un potentiostat Bio-logic SP-150. Une cellule électrochimique spécifique a été conçue en Teflon pour s'adapter au banc de mesure. L'électrode de travail (vue éclatée en haut à gauche sur la Figure 112) est placée à la verticale (b), dans l'axe des fibres optiques, au-dessus d'une fenêtre de quartz (d). Des fils d'argent et de platine (a et c) sont placés pour servir de pseudo-référence et de contre électrode respectivement.

Les données spectroscopiques et électrochimiques obtenues sont exportées et traitées par le logiciel « SEC Plot » développé sous MatLab par Olivier Alévêque, Yohann Morille et Eric Levillain. Les données recueillies correspondent à un ensemble de spectres d'absorbance, acquis avec un intervalle de temps régulier et recoupé avec l'expérience électrochimique. L'installation ne permettant pas l'acquisition d'un blanc, une moyenne des 10 premiers spectres est réalisée pour servir de référence. A la suite du traitement de données, un spectre 3D est obtenu représentant la variation d'absorbance en fonction du temps et de la longueur d'onde. Pour éliminer le bruit et améliorer la lisibilité des spectres, un traitement algorithmique de lissage peut être appliqué.

## 7.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectron X est une technique de caractérisation de surface analysant jusqu'à 10 nm de profondeur. Elle exploite l'effet photoélectrique pour générer des électrons photoinduits. Lors de son irradiation par des rayons X, l'atome absorbe un photon d'énergie  $h\nu$ . L'électron de cet atome récupère l'énergie  $h\nu$  pour s'éjecter de l'atome et acquérir une énergie cinétique ( $E_c$ ). L'énergie générée va dépendre de l'énergie du photon émis ( $h\nu$ ) et de l'énergie de liaison ( $E_L$ ) de l'électron avant l'ionisation. Ces 3 valeurs sont reliées par cette réaction :

$$E_L = h\nu - E_c$$

L'énergie de liaison est dépendante de différents facteurs : la nature de l'atome (C, O, N, ...), l'orbitale d'où est émis l'électron (s, p, ...) et l'environnement chimique de l'atome (O-N-O, C=O, ...). En mesurant l'énergie cinétique de l'électron émis il est donc possible de déterminer quels éléments sont présents à la surface, leur état chimique et leur environnement au sein du film.

Les études par XPS ont été réalisées à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) à Nantes et menées sur des plaques de carbone vitreux. L'appareil de mesure est un AXIS Nova de chez Kratos<sup>®</sup> avec une source de photon X provenant de la raie K $\alpha$  (1486,6 eV) de l'aluminium. Les spectres ont été réalisés à un angle de 90° avec un spot d'irradiation de 0,7 × 0,3 mm à une pression inférieure à 10<sup>-8</sup> mbar. Les spectres haute résolution ont été enregistrés avec un pas de 0,1 eV et une énergie de 20 eV. L'ensemble des spectres a été calibré par rapport à la composante C1s du graphite à 284,5 eV. Les données ont été traitées en utilisant le logiciel CASA XPS<sup>®</sup>. Une ligne de base de type Shirley a été utilisée et les facteurs de sensibilité de chaque élément sont de 2,93 pour O1s, 1,778 pour N1s, 1 pour C1s.

### 7.3. Caractérisation microscopique

#### 7.3.1. Elaboration de surface PPF (Pyrolysed Photoresist Film)

Les électrodes qui ont été utilisées lors des expériences de cette thèse sont en carbone vitreux. En raison de leur rugosité élevée pour l'étude de couches à l'échelle nanométrique, des surfaces de carbone avec une rugosité inférieure au nanomètre ont été préparées. Ces électrodes ont été développées par l'équipe de McCreery<sup>102</sup> et possèdent des propriétés électrochimiques similaires au carbone vitreux.

Ces films de PPF ont été préparés en déposant deux couches de résine photosensible sur un wafer de silicium avant de pyrolyser les plaques. Les surfaces ont été préparées en salle noire (pour éviter la réticulation de la résine) comme suit :

- Un wafer de silicium (Si (100)) est découpé en plaque 1,5 cm × 1,5 cm par une pointe diamant. Avant le dépôt de la résine, les plaques sont nettoyées dans des bains successifs d'acétone, de méthanol et d'isopropanol.
- Après avoir séché les plaques à l'azote, la résine photosensible Clariant<sup>®</sup> AZ-4620 est déposée à la tournette à 400 tr/min pendant 60 s à l'aide du « spincoater » POLOS<sup>®</sup> Spin 150i. Ces plaques sont ensuite chauffées à 90°C dans une étuve pendant 20 min.
- Un deuxième dépôt de résine est effectué sur les plaques puis elles sont mises à l'étuve à 90°C pendant 20 min
- Les plaques sont ensuite placées dans une nacelle en quartz puis dans un four tubulaire Nabertherm<sup>®</sup> R80/750/12-C40. Un flux d'argon/hydrogène (95/5) à 2500 cm<sup>3</sup>/min est mis en circulation avant de lancer le programme de pyrolyse :

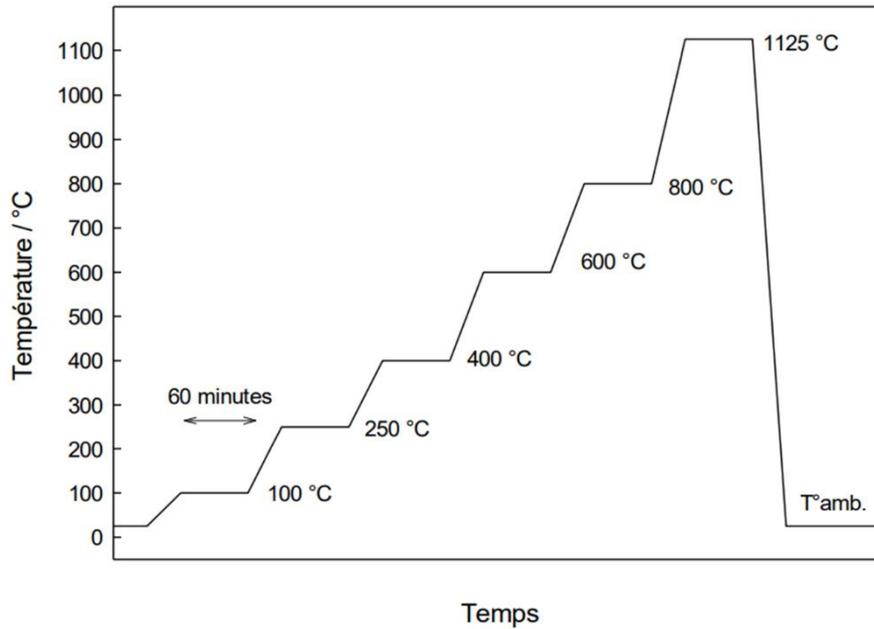


Figure 113. Rampe de température appliquée lors de la pyrolyse de la résine

- Après retour à température ambiante, les échantillons sont stockés dans le noir.

### 7.3.2. Microscopie à force atomique (AFM)

Les mesures de microscopie à force atomique sont réalisées avec un AFM Nano Observer CSI Instruments<sup>®</sup>. L'analyse AFM est basée sur la mesure des forces répulsives et attractives qui existent lorsqu'une pointe, fixée à un levier, et une surface sont séparées d'une courte distance (inférieure à 100 nm) (Figure 114). Ces forces sont dépendantes de la distance pointe/surface, ainsi le levier subit dans un premier temps des forces attractives puis dans un second temps des forces répulsives. La variation de ces forces, lors d'un balayage de la surface, est mesurée grâce à la déformation du levier. Plusieurs modes de fonctionnement de l'AFM existent et parmi eux le mode contact et le mode tapping qui sont utilisés pour l'étude des échantillons :

- Le mode contact : la pointe est mise au contact de la surface et fait intervenir des forces répulsives.
- Le mode tapping : la pointe oscille au dessus de l'échantillon à la fréquence de résonance du levier. Les forces d'interactions (répulsives ou attractive) entre la pointe et la surface sont modifiées au cours du balayage et ces variations sont exploitées pour déterminer la topographie de la surface.

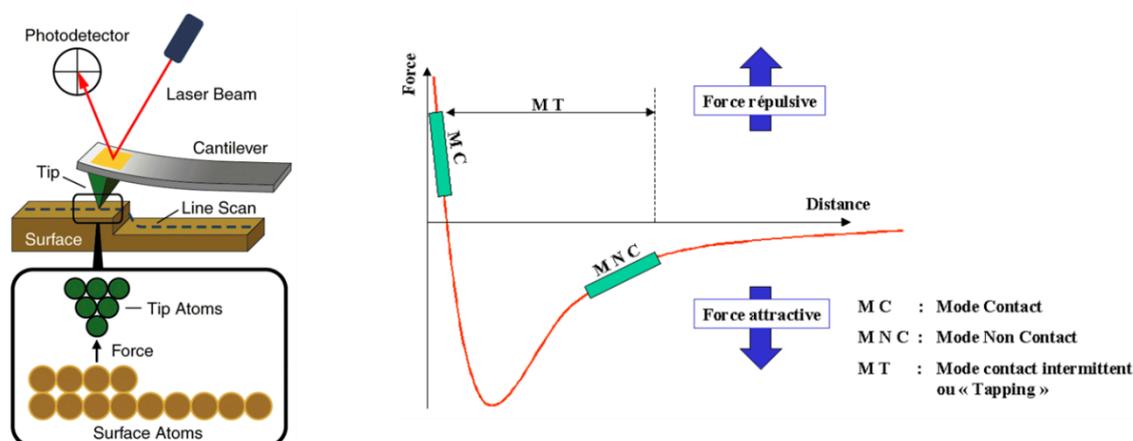


Figure 114. (Gauche) Schéma du principe de l'AFM. (Droite) Evolution de la force d'interaction en fonction de la distance pointe/échantillon.

Pour l'étude des couches organiques sur PPF, la méthode de scratching est utilisée et se réalise comme suit :

- Le scratch est réalisé en mode contact sur une zone de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ .
- Un élargissement de la zone est réalisé pour repérer le scratch et effectuer un balayage en mode tapping.
- Un zoom est ensuite réalisé sur une plus propre et petite zone du scratch pour déterminer la hauteur de la dépression.
- Ces différentes étapes sont reproduites sur d'autres zones de l'échantillon pour recouper les valeurs.

Les images sont ensuite traitées à l'aide du logiciel Gwyddon et le profil (ajusté à un modèle de marche) du scratch est réalisé à plusieurs endroits pour établir une moyenne. Les pointes utilisées (modèle FORTA de chez AppNano) pour ces expériences sont en silicium avec un revêtement en aluminium, pour plus de signal, et avec un rayon de courbure à 6 nm.

## 8. Synthèse des molécules

### 8.1. Techniques de caractérisation

#### Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur des spectromètres à double faisceaux Shimadzu UV-1800<sup>®</sup>. Les solvants utilisés sont de grade HPLC.

#### Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN 300 MHz ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Advance III 300. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par millions (ppm) par rapport au signal

du tétraméthylsilane (TMS) et les constantes de couplage  $J$  en Hz. Les spectres obtenus sont recalés par rapport aux signaux  $^1\text{H}$  des solvants deutérés.

Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire la multiplicité des signaux : s : singulet ; d : doublet ; t : triplet ; m : multiplet ; dd : doublet de doublet ; td : triplet de doublet ; tt : triplet de triplet.

### Spectrométrie de masse

Les mesures de masse par ionisation electrospray (ESI) ont été enregistrées sur un appareil de type Trappe ionique Esquire 3000 Plus Bruker. Les spectres MALDI-TOF ont été réalisés sur un appareil MALDI-TOF Biflex III Bruker.

### Diffraction des rayons X

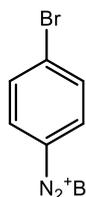
Le cristal est monté sur une boucle en fibre de verre et fixé à l'aide d'une huile visqueuse. L'échantillon est analysé sous un flux d'azote froid à 200 K à l'aide d'un appareil Agilent Supernova avec une source  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ). Les structures sont résolues par méthode direct à l'aide du programme SIR92 et affiné selon toutes les valeurs  $F_2$  avec le programme SHELXL-97 *via* le logiciel WinGX.

### Calculs théoriques

Le logiciel Gaussian 09 (révision D.01) est utilisé pour tous les calculs. Les géométries des molécules ont été optimisées après la réorganisation de la charge, suite à la première oxydation à un électron, avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonction hybride PBE1PBE.

## 8.2. Modes opératoires des synthèses organiques

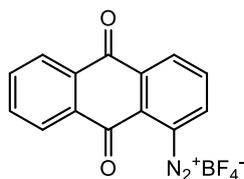
### Tetrafluoroborate de 4 bromobenzène diazonium



La bromoaniline (1 g, 5,81 mmol) est dissoute dans un mélange de 3 mL de  $\text{HBF}_4$  (48 %) et 3 mL d'eau. Le mélange est agité et refroidi à  $0^\circ\text{C}$ . Une solution de  $\text{NaNO}_2$  (600 mg, 8,7 mmol, 3 éq) dans 6 mL d'eau est préparée puis ajoutée à la solution de bromoaniline. Le mélange est agité pendant 30 min à  $0^\circ\text{C}$ . Un précipité blanc se forme. Le mélange est filtré et lavé avec 10 mL d'une solution froide saturée en  $\text{NaBF}_4$ . Le solide est lavé 2 fois avec de l'éther diéthylique froid. Une fois séché un solide blanc d'une masse de 640 mg (41 %) est récupéré puis conservé au congélateur.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) :**  $\delta = 8,34$  ppm (m, 2H), 8,11 ppm (m, 2H)

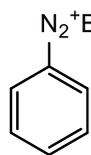
**MS (MALDI-TOF, ionisation positive) :** 182,9  $[\text{M}]^+$ , calculé pour  $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrN}_2^+$  : 182,96

**1-anthraquinone diazonium**

La 1-amino anthraquinone (500 mg, 2,2 mmol) est dissoute dans 15 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré. La solution est ensuite refroidie à -10°C. Une solution de NaNO<sub>2</sub> (371 mg, 5,4 mmol, 2 éq) dans 15 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est préparée puis ajoutée à la solution de 1-amino anthraquinone. Le mélange est agité pendant 2 h à -10°C (obtention d'un mélange de couleur vert). Le mélange est versé sur de la glace et prend une teinte brune. Il est ensuite filtré et le filtrat est récupéré. 50 mL de HBF<sub>4</sub> sont ajoutés au filtrat et un précipité jaune est observé. Le mélange est filtré et le solide est lavé avec de l'eau jusqu'à pH neutre puis avec du méthanol. Le solide est séché sous vide et un solide jaune d'une masse de 222 mg (42 %) est récupéré.

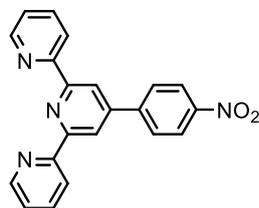
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO d<sub>6</sub>)** : δ = 9,24 ppm (dd, J = 8,2 Hz et 1,1 Hz, 1H), 8,93 ppm (dd, J = 7,9 Hz et 1,1 Hz, 1H), 8,47 ppm (t, J = 8,06 Hz, 1H), 8,32 ppm (m, 2H), 8,08 ppm (m, 2H)

**MS (ESI, ionisation positive)** : 235 [M]<sup>+</sup>, calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> : 235,05

**Benzène diazonium**

L'aniline (500 μL, 5,37 mmol) est mélangée dans 1 mL de HBF<sub>4</sub> (48 %) puis la solution est refroidie à 0°C. Le NaNO<sub>2</sub> (555 mg, 8,05 mmol, 1,5 éq.) est ajouté à la solution et le mélange est agité pendant 15 min à 0°C. Le précipité formé est filtré puis lavé avec une solution froide saturée en NaBF<sub>4</sub> et plusieurs fois avec de l'éther diéthylique froid. Le précipité est séché sous vide et un solide blanc d'une masse de 717 mg (69,6 %) est obtenu.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN)** : δ = 8,47 ppm (m, 2H), 8,27 ppm (m, 1H), 7,95 ppm (m, 2H)

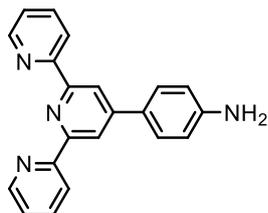
**4'-(4-nitrophényl)-2,2' :6',2''-terpyridine (1)**

Le 4-nitrobenzaldéhyde (1,5 g, 9,93 mmol) est dissous dans 90 mL de méthanol puis la 2-acétylpyridine (2,23 mL, 19,85 mmol, 2 éq) est ajoutée. Le mélange est agité vigoureusement pour tout dissoudre (passage aux ultrasons si nécessaire) et une solution jaune est obtenue. Un mélange contenant 75 ml de NH<sub>4</sub>OH à 25 % et 8 mL de KOH à 15 % est préparé puis ajouté à la solution précédente (passage d'une solution jaune à marron). Ce mélange est agité à température ambiante pendant 3 jours (la formation d'un précipité est observée). Il est ensuite filtré et le précipité est lavé 3 fois avec du méthanol froid puis de l'eau. Le solide est dissous dans 120 mL de CHCl<sub>3</sub> puis lavé avec 2 fois 120 mL d'une solution aqueuse de NaHCO<sub>3</sub> à 1 %. La phase organique récupérée est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée puis le solvant est évaporé. Un

solide marron d'une masse de 1,66 g (47 %) est récupéré. Il est ensuite engagé dans la synthèse du produit **2** sans purification préalable.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub> basifié sur alumine basique) :**  $\delta$  = 8,76 ppm (s, 2H), 8,74 ppm (m, 2H), 8,69 ppm (m, 2H), 8,38 ppm (d, J = 8,9 Hz, 2H), 8,05 ppm (d, J = 8,9 Hz, 2H), 7,91 ppm (td, J = 7,65 Hz et 1,8 Hz, 2H), 7,39 ppm (m, 2H)

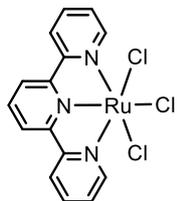
#### 4'-(4-aminophényl)-2,2':6',2''-terpyridine (**2**)



Le composé **1** (500 mg, 1,41 mmol) est dissous avec SnCl<sub>2</sub> (1,61 g, 8,47 mmol, 6 éq) dans 40 mL d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est agité et chauffé à 70°C pendant 6 h (formation d'un précipité). Le mélange est ensuite filtré et le solide est mélangé avec 10 mL de NaOH à 10 % pendant 1 h. La solution obtenue est filtrée et le solide lavé à l'eau. Celui-ci est ensuite dissous dans du CHCl<sub>3</sub> (où les impuretés sont non solubles) puis filtré et enfin le solvant est évaporé. Un solide jaune d'une masse de 140 mg (30 %) est récupéré.

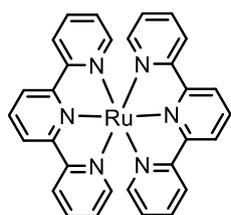
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub> basifié sur alumine basique) :**  $\delta$  = 8,73 ppm (m, 2H), 8,69 ppm (s, 2H), 8,66 ppm (m, 2H), 7,87 ppm (m, 2H), 7,78 ppm (m, 2H), 7,34 ppm (m, 2H), 6,80 ppm (m, 2H), 3,87 ppm (s, 2H)

#### Ru(tpy)Cl<sub>3</sub> (**3**)



Le RuCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O (262mg, 1,16 mmol) et la terpyridine (271 mg, 1,16 mmol, 1 éq) sont dissous dans 40 mL d'éthanol absolu. Le mélange est agité et chauffé à reflux pendant 3 h (formation d'un précipité marron). Après refroidissement à température ambiante, le précipité est filtré et lavé avec 3 fois 30 mL d'éthanol absolu puis 3 fois 30 mL d'éther diéthylique. Le précipité est séché sous vide et un solide marron d'une masse de 326 mg (74 %) est obtenu.

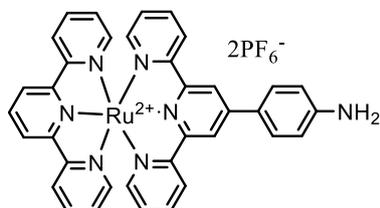
#### Ru(tpy)<sub>2</sub> (**3 bis**)



Le filtrat rouge obtenu pour la synthèse de (**3**) peut être récupéré pour obtenir le Ru(tpy)<sub>2</sub>. Après concentration du solvant, de l'éther diéthylique est ajouté dans la solution et un précipité rouge est obtenu. Le produit est filtré et purifié sur colonne de gel de silice avec un 1<sup>er</sup> éluant acétone/eau (4 :1) puis un 2<sup>ème</sup> éluant acétone/solution aqueuse KPF<sub>6</sub> 1 % (4 :1). Les fractions contenant le produit sont réunies puis évaporées. Le solide précipite dans l'eau et une filtration est réalisée. Le produit est lavé avec de l'eau et un solide rouge est obtenu.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )** :  $\delta = 8,73$  ppm (d,  $J = 8,17$  Hz, 4H), 8,48 ppm (d,  $J = 8,14$  Hz, 4H), 8,40 ppm (t,  $J = 8,14$  Hz, 2H), 7,90 ppm (td,  $J = 7,9$  et 1,1 Hz, 4H), 7,33 ppm (m, 4H), 7,15 ppm (m, 4H)

**[Ru(tpy)(tpy-ph-NH<sub>2</sub>)] [PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (4)**

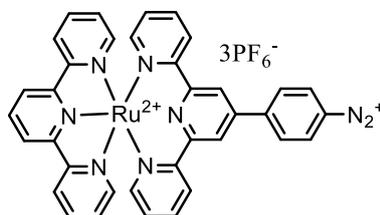


Le composé **3** (250 mg, 0,57 mmol), le composé **2** (184 mg, 0,57 mmol, 1 éq) et la triéthylamine (0,55 mL, 3,97 mmol, 7 éq) sont dissous dans 100 mL d'éthanol absolu sous argon. Le mélange est agité et chauffé à reflux sous argon pendant une nuit. Le solvant est évaporé après le refroidissement de la solution. Le brut obtenu est purifié sur colonne chromatographique de gel de silice en utilisant deux éluants. Le premier est un mélange acétone/eau (4 :1) pour séparer le mélange des impuretés et le deuxième est un mélange acétone/solution aqueuse de KPF<sub>6</sub> à 1 % (4 :1) pour faire migrer le complexe. Les fractions du produit sont réunies et l'acétone est évaporé, faisant précipiter le produit dans l'eau. Le précipité est filtré et rincé avec de l'eau. Un solide rouge cuivré d'une masse de 374 mg (70 %) est obtenu.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )** :  $\delta = 8,90$  ppm (s, 2H), 8,73 ppm (d,  $J = 8,15$  Hz, 2H), 8,60 ppm (m, 2H), 8,48 ppm (m, 2H), 8,38 ppm (t,  $J = 8,1$  Hz, 1H), 8,01 ppm (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H), 7,91 ppm (tt,  $J = 7,8$  Hz et 1,56 Hz, 4H), 7,43 (m, 2H), 7,30 ppm (m, 2H), 7,15 ppm (m, 4H), 6,95 ppm (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H), 4,78 ppm (s, 2H)

**MS (MALDI-TOF, ionisation positive)** : 804,3 [M]<sup>+</sup>, 659,3 [M]<sup>+</sup> calculé pour C<sub>36</sub>H<sub>27</sub>N<sub>7</sub>Ru : 659,14

**[Ru(tpy)(tpy-ph-N<sub>2</sub>)] [PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub> (5)**



Le composé **4** (100 mg, 0,11 mmol) est dissous dans 15 mL de HCl à 0,5 M (obtention d'une suspension rouge). La solution est refroidie à 0°C et du NaNO<sub>2</sub> (21,82 mg, 0,33 mmol, 3 éq) solubilisé dans un minimum de HCl 0,5 M est ajouté. Le mélange est agité à 0°C pendant 3 h (la solution se fonce ainsi que la suspension). Après ce temps, 2 mL d'une solution saturée de KPF<sub>6</sub> sont ajoutés. Le précipité est filtré et lavé avec de l'eau froide et de l'éther diéthylique froid. Une poudre rouge d'une masse de 107 mg (92%) est obtenue et est conservée au congélateur.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )** :  $\delta = 9,04$  ppm (s, 2H), 8,8 ppm (m, 4H), 8,65 ppm (m, 4H), 8,48 ppm (m, 3H), 7,96 ppm (m, 4H), 7,38 ppm (m, 4H), 7,18 ppm (m, 4H)

## Références:

- (1) Bélanger, D.; Pinson, J. Electrografting: A Powerful Method for Surface Modification. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (7), 3995. <https://doi.org/10.1039/c0cs00149j>.
- (2) Wildgoose, G. G.; Leventis, H. C.; Davies, I. J.; Crossley, A.; Lawrence, N. S.; Jiang, L.; Jones, T. G. J.; Compton, R. G. Graphite Powder Derivatized with Poly-L-Cysteine Using “Building-Block” Chemistry—a Novel Material for the Extraction of Heavy Metal Ions. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (24), 2375. <https://doi.org/10.1039/b504170h>.
- (3) Mévellec, V.; Roussel, S.; Tessier, L.; Chancelon, J.; Mayne-L’Hermite, M.; Deniau, G.; Viel, P.; Palacin, S. Grafting Polymers on Surfaces: A New Powerful and Versatile Diazonium Salt-Based One-Step Process in Aqueous Media. *Chemistry of Materials* **2007**, *19* (25), 6323–6330. <https://doi.org/10.1021/cm071371i>.
- (4) Combellas, C.; Delamar, M.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Spontaneous Grafting of Iron Surfaces by Reduction of Aryldiazonium Salts in Acidic or Neutral Aqueous Solution. Application to the Protection of Iron against Corrosion. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (15), 3968–3975. <https://doi.org/10.1021/cm050339q>.
- (5) Busson, M.; Berisha, A.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J. Photochemical Grafting of Diazonium Salts on Metals. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (47), 12631. <https://doi.org/10.1039/c1cc16241a>.
- (6) Bernard, M.-C.; Chaussé, A.; Cabet-Deliry, E.; Chehimi, M. M.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Vautrin-UI, C. Organic Layers Bonded to Industrial, Coinage, and Noble Metals through Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *Chemistry of Materials* **2003**, *15* (18), 3450–3462. <https://doi.org/10.1021/cm034167d>.
- (7) Chamoulaud, G.; Bélanger, D. Spontaneous Derivatization of a Copper Electrode with in Situ Generated Diazonium Cations in Aprotic and Aqueous Media. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (20), 7501–7507. <https://doi.org/10.1021/jp0704012>.
- (8) Adenier, A.; Bernard, M.-C.; Chehimi, M. M.; Cabet-Deliry, E.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Pinson, J.; Podvorica, F. Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (19), 4541–4549. <https://doi.org/10.1021/ja003276f>.
- (9) Kullapere, M.; Marandi, M.; Matisen, L.; Mirkhalaf, F.; Carvalho, A. E.; Maia, G.; Sammelselg, V.; Tammeveski, K. Blocking Properties of Gold Electrodes Modified with 4-Nitrophenyl and 4-Decylphenyl Groups. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2012**, *16*, 569–578.
- (10) Lehr, J.; Williamson, B. E.; Flavel, B. S.; Downard, A. J. Reaction of Gold Substrates with Diazonium Salts in Acidic Solution at Open-Circuit Potential. *Langmuir* **2009**, *25* (23), 13503–13509. <https://doi.org/10.1021/la902002n>.
- (11) Allongue, P.; Henry de Villeneuve, C.; Cherouvrier, G.; Cortès, R.; Bernard, M.-C. Phenyl Layers on H-Si(111) by Electrochemical Reduction of Diazonium Salts: Monolayer versus Multilayer Formation. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *550*, 161–174.
- (12) Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Saveant, J. M. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Grafting of Functionalized Aryl Radicals Produced from Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (14), 5883–5884. <https://doi.org/10.1021/ja00040a074>.
- (13) Stewart, M. P.; Maya, F.; Kosynkin, D. V.; Dirk, S. M.; Stapleton, J. J.; McGuinness, C. L.; Allara, D. L.; Tour, J. M. Direct Covalent Grafting of Conjugated Molecules onto Si,

- GaAs, and Pd Surfaces from Aryldiazonium Salts. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 370–378.
- (14) Barrière, F.; Downard, A. J. Covalent Modification of Graphitic Carbon Substrates by Non-Electrochemical Methods. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2008**, *12* (10), 1231–1244. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0526-2>.
- (15) Gooding, J. J. Advances in Interfacial Design for Electrochemical Biosensors and Sensors: Aryl Diazonium Salts for Modifying Carbon and Metal Electrodes. *Electroanalysis* **2008**, *20* (6), 573–582. <https://doi.org/10.1002/elan.200704124>.
- (16) Kuo, T.-C.; McCreery, R. L.; Swain, G. M. Electrochemical Modification of Boron-Doped Chemical Vapor Deposited Diamond Surfaces with Covalently Bonded Monolayers. *Electrochemical and Solid State Letters* **1999**, *2*, 288–290.
- (17) Szunerits, S.; Boukherroub, R. Different Strategies for Functionalization of Diamond Surfaces. *J Solid State Electrochem* **2008**, *12* (10), 1205–1218. <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0473-3>.
- (18) Bahr, J. L.; Yang, J.; Kosynkin, D. V.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M. Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (27), 6536–6542. <https://doi.org/10.1021/ja010462s>.
- (19) Marcoux, P. R.; Hapiot, P.; Batail, P.; Pinson, J. Electrochemical Functionalization of Nanotube Films: Growth of Aryl Chains on Single-Walled Carbon Nanotubes. *New J. Chem.* **2004**, *28* (2), 302. <https://doi.org/10.1039/b309509f>.
- (20) Allongue, P.; Delamar, M.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J.-M. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119* (1), 201–207. <https://doi.org/10.1021/ja963354s>.
- (21) Brooksby, P. A.; Downard, A. J. Multilayer Nitroazobenzene Films Covalently Attached to Carbon. An AFM and Electrochemical Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (18), 8791–8798. <https://doi.org/10.1021/jp046095z>.
- (22) Anariba, F.; DuVall, S. H.; McCreery, R. L. Mono- and Multilayer Formation by Diazonium Reduction on Carbon Surfaces Monitored with Atomic Force Microscopy “Scratching.” *Analytical Chemistry* **2003**, *75* (15), 3837–3844. <https://doi.org/10.1021/ac034026v>.
- (23) Cullen, R. J.; Jayasundara, D. R.; Soldi, L.; Cheng, J. J.; Dufaure, G.; Colavita, P. E. Spontaneous Grafting of Nitrophenyl Groups on Amorphous Carbon Thin Films: A Structure–Reactivity Investigation. *Chemistry of Materials* **2012**, *24* (6), 1031–1040. <https://doi.org/10.1021/cm2030262>.
- (24) Kariuki, J. K.; McDermott, M. T. Nucleation and Growth of Functionalized Aryl Films on Graphite Electrodes. *Langmuir* **1999**, *15* (19), 6534–6540. <https://doi.org/10.1021/la990295y>.
- (25) Jiang, D.; Sumpter, B. G.; Dai, S. How Do Aryl Groups Attach to a Graphene Sheet? *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (47), 23628–23632. <https://doi.org/10.1021/jp065980+>.
- (26) Li, Q.; Batchelor-McAuley, C.; Lawrence, N. S.; Hartshorne, R. S.; Compton, R. G. The Synthesis and Characterisation of Controlled Thin Sub-Monolayer Films of 2-Anthraquinonyl Groups on Graphite Surfaces. *New Journal of Chemistry* **2011**, *35*, 2462–2470.
- (27) Velický, M.; Toth, P. S.; Woods, C. R.; Novoselov, K. S.; Dryfe, R. A. W. Electrochemistry of the Basal Plane versus Edge Plane of Graphite Revisited. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (18), 11677–11685. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01010>.

- (28) Liu, Y.-C.; McCreery, R. L. Reactions of Organic Monolayers on Carbon Surfaces Observed with Unenhanced Raman Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (45), 11254–11259. <https://doi.org/10.1021/ja00150a024>.
- (29) Paulik, M. G.; Brooksby, P. A.; Abell, A. D.; Downard, A. J. Grafting Aryl Diazonium Cations to Polycrystalline Gold: Insights into Film Structure Using Gold Oxide Reduction, Redox Probe Electrochemistry, and Contact Angle Behavior. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (21), 7808–7815. <https://doi.org/10.1021/jp0706578>.
- (30) Brooksby, P. A.; Downard, A. J. Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Langmuir* **2004**, *20* (12), 5038–5045. <https://doi.org/10.1021/la049616i>.
- (31) Menanteau, T.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T. Evidence of Monolayer Formation via Diazonium Grafting with a Radical Scavenger: Electrochemical, AFM and XPS Monitoring. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (19), 13137–13142. <https://doi.org/10.1039/C5CP01401H>.
- (32) Adenier, A.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Formation of Polyphenylene Films on Metal Electrodes by Electrochemical Reduction of Benzenediazonium Salts. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2021–2029.
- (33) McCreery, R.; Dieringer, J.; Solak, A. O.; Snyder, B.; Nowak, A. M.; McGovern, W. R.; DuVall, S. Molecular Rectification and Conductance Switching in Carbon-Based Molecular Junctions by Structural Rearrangement Accompanying Electron Injection. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (35), 10748–10758. <https://doi.org/10.1021/ja0362196>.
- (34) Tian, H.; Bergren, A. J.; McCreery, R. L. Ultraviolet-Visible Spectroelectrochemistry of Chemisorbed Molecular Layers on Optically Transparent Carbon Electrodes. *Applied Spectroscopy* **2007**, *61*, 1246–1253.
- (35) Najarian, A. M.; McCreery, R. L. Structure Controlled Long-Range Sequential Tunneling in Carbon-Based Molecular Junctions. *ACS Nano* **2017**, *11*, 3542–3552.
- (36) Van Dyck, C.; Bergren, A. J.; Mukundan, V.; Fereiro, J. A.; DiLabio, G. A. Extent of Conjugation in Diazonium-Derived Layers in Molecular Junction Devices Determined by Experiment and Modelling. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21* (30), 16762–16770. <https://doi.org/10.1039/C9CP03509E>.
- (37) Ceccato, M.; Nielsen, L. T.; Iruthayaraj, J.; Hinge, M.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Nitrophenyl Groups in Diazonium Generated Multilayered Films: Which Are Electrochemically Responsive? *Langmuir* **2010**, *26*, 10812–10821.
- (38) Noël, J.-M.; Sjöberg, B.; Marsac, R.; Zigah, D.; Bergamini, J.-F.; Wang, A.; Rigaut, S.; Hapiot, P.; Lagrost, C. Flexible Strategy for Immobilizing Redox-Active Compounds Using in Situ Generation of Diazonium Salts. Investigations of the Blocking and Catalytic Properties of the Layers. *Langmuir* **2009**, *25*, 12742–12749.
- (39) Hauquier, F.; Matrab, T.; Kanoufi, F.; Combellas, C. Local Direct and Indirect Reduction of Electrografted Aryldiazonium/Gold Surfaces for Polymer Brushes Patterning. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 5127–5136.
- (40) Downard, A. J. Nanoscale Films Covalently Attached to Conducting Substrates: Structure and Dynamic Behaviour of the Layers. *International Journal of Nanotechnology* **2009**, *6*, 233–244.
- (41) Mooste, M.; Kibena-Pöldsepp, E.; Marandi, M.; Matisen, L.; Sammelselg, V.; Tammeveski, K. Electrochemical Properties of Gold and Glassy Carbon Electrodes Electrografted with an Anthraquinone Diazonium Compound Using the Rotating Disc Electrode Method. *RSC Adv.* **2016**, *6* (47), 40982–40990. <https://doi.org/10.1039/C6RA05609A>.
- (42) Mooste, M.; Kibena, E.; Sarapuu, A.; Matisen, L.; Tammeveski, K. Oxygen Reduction on Thick Anthraquinone Films Electrografted to Glassy Carbon. *Journal of*

- (43) Lyskawa, J.; Bélanger, D. Direct Modification of a Gold Electrode with Aminophenyl Groups by Electrochemical Reduction of in Situ Generated Aminophenyl Monodiazonium Cations. *Chemistry of Materials* **2006**, 18 (20), 4755–4763. <https://doi.org/10.1021/cm060752d>.
- (44) Solak, A. O.; Eichorst, L. R.; Clark, W. J.; McCreery, R. L. Modified Carbon Surfaces as “Organic Electrodes” That Exhibit Conductance Switching. *Analytical Chemistry* **2003**, 75, 296–305.
- (45) Rostami, A. A.; McDermott, M. T. Study of Nitroazobenzene Films Covalently Attached at the Surface of Carbon That Exhibit Conductance Switching. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **2006**, 4, 419–425.
- (46) Fave, C.; Leroux, Y.; Trippé, G.; Randriamahazaka, H.; Noel, V.; Lacroix, J.-C. Tunable Electrochemical Switches Based on Ultrathin Organic Films. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 1890–1891.
- (47) Fave, C.; Noel, V.; Ghilane, J.; Trippé-Allard, G.; Randriamahazaka, H.; Lacroix, J. C. Electrochemical Switches Based on Ultrathin Organic Films: From Diode-like Behavior to Charge Transfer Transparency. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (47), 18638–18643. <https://doi.org/10.1021/jp806827a>.
- (48) Stockhausen, V.; Trippé-Allard, G.; Van Quynh, N.; Ghilane, J.; Lacroix, J.-C. Grafting  $\pi$ -Conjugated Oligomers Incorporating 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) and Thiophene Units on Surfaces by Diazonium Electroreduction. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119 (33), 19218–19227. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05456>.
- (49) Lacroix, J. C. Electrochemistry Does the Impossible: Robust and Reliable Large Area Molecular Junctions. *Current Opinion in Electrochemistry* **2018**, 7, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.11.017>.
- (50) Sayed, S. Y.; Fereiro, J. A.; Yan, H.; McCreery, R. L.; Bergren, A. J. Charge Transport in Molecular Electronic Junctions: Compression of the Molecular Tunnel Barrier in the Strong Coupling Regime. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, 109 (29), 11498–11503. <https://doi.org/10.1073/pnas.1201557109>.
- (51) Yan, H.; Bergren, A. J.; McCreery, R.; Della Rocca, M. L.; Martin, P.; Lafarge, P.; Lacroix, J. C. Activationless Charge Transport across 4.5 to 22 Nm in Molecular Electronic Junctions. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2013**, 110 (14), 5326–5330. <https://doi.org/10.1073/pnas.1221643110>.
- (52) Breton, T.; Downard, A. J. Controlling Grafting from Aryldiazonium Salts: A Review of Methods for the Preparation of Monolayers. *Australian Journal of Chemistry* **2017**, 70 (9), 960. <https://doi.org/10.1071/CH17262>.
- (53) Nielsen, L. T.; Vase, K. H.; Dong, M.; Besenbacher, F.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Electrochemical Approach for Constructing a Monolayer of Thiophenolates from Grafted Multilayers of Diaryl Disulfides. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129 (7), 1888–1889. <https://doi.org/10.1021/ja0682430>.
- (54) Malmos, K.; Dong, M.; Pillai, S.; Kingshott, P.; Besenbacher, F.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Using a Hydrazone-Protected Benzenediazonium Salt to Introduce a Near-Monolayer of Benzaldehyde on Glassy Carbon Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131 (13), 4928–4936. <https://doi.org/10.1021/ja809816x>.
- (55) Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Sterically Hindered Diazonium Salts for the Grafting of a Monolayer on Metals. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130 (27), 8576–8577. <https://doi.org/10.1021/ja8018912>.

- (56) Combellas, C.; Jiang, D.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Steric Effects in the Reaction of Aryl Radicals on Surfaces. *Langmuir* **2009**, *25* (1), 286–293. <https://doi.org/10.1021/la8025792>.
- (57) 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. Covalent Modification of Graphene and Graphite Using Diazonium Chemistry: Tunable Grafting and Nanomanipulation. *ACS Nano* **2015**, *9* (5), 5520–5535. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01580>.
- (58) Verstraete, L.; Greenwood, J.; Hirsch, B. E.; De Feyter, S. Self-Assembly under Confinement: Nanocorrals for Understanding Fundamentals of 2D Crystallization. *ACS Nano* **2016**, *10* (12), 10706–10715. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05954>.
- (59) Tahara, K.; Kubo, Y.; Lindner, B.; Hashimoto, S.; Hirose, S.; Brown, A.; Hirsch, B.; Daukiya, L.; De Feyter, S.; Tobe, Y. Steric and Electronic Effects of Electrochemically Generated Aryl Radicals on Grafting of the Graphite Surface. *Langmuir* **2019**, *35* (6), 2089–2098. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03339>.
- (60) Mattiuzzi, A.; Jabin, I.; Mangeney, C.; Roux, C.; Reinaud, O.; Santos, L.; Bergamini, J.-F.; Hapiot, P.; Lagrost, C. Electrografting of Calix[4]Arenediazonium Salts to Form Versatile Robust Platforms for Spatially Controlled Surface Functionalization. *Nature Communications* **2012**, *3* (1). <https://doi.org/10.1038/ncomms2121>.
- (61) Santos, L.; Mattiuzzi, A.; Jabin, I.; Vandencastele, N.; Reniers, F.; Reinaud, O.; Hapiot, P.; Lhenry, S.; Leroux, Y.; Lagrost, C. One-Pot Electrografting of Mixed Monolayers with Controlled Composition. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (29), 15919–15928. <https://doi.org/10.1021/jp5052003>.
- (62) Malyskyi, V.; Troian-Gautier, L.; Mattiuzzi, A.; Lambotte, S.; Cornelio, B.; Lagrost, C.; Jabin, I. Synthesis of a Calix[4]Arene-Monodiazonium Salt for Surface Modification: Synthesis of a Calix[4]Arene-Monodiazonium Salt for Surface Modification. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018* (46), 6590–6595. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201801253>.
- (63) Troian-Gautier, L.; Valkenier, H.; Mattiuzzi, A.; Jabin, I.; den Brande, N. V.; Mele, B. V.; Hubert, J.; Reniers, F.; Bruylants, G.; Lagrost, C.; Leroux, Y. Extremely Robust and Post-Functionalizable Gold Nanoparticles Coated with Calix[4]Arenes via Metal–Carbon Bonds. *Chemical Communications* **2016**, *52* (69), 10493–10496. <https://doi.org/10.1039/C6CC04534K>.
- (64) Troian-Gautier, L.; Mattiuzzi, A.; Reinaud, O.; Lagrost, C.; Jabin, I. Use of Calixarenes Bearing Diazonium Groups for the Development of Robust Monolayers with Unique Tailored Properties. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2020**, *18* (19), 3624–3637. <https://doi.org/10.1039/D0OB00070A>.
- (65) Nguyen, V. Q.; Sun, X.; Lafolet, F.; Audibert, J.-F.; Miomandre, F.; Lemerrier, G.; Loiseau, F.; Lacroix, J.-C. Unprecedented Self-Organized Monolayer of a Ru(II) Complex by Diazonium Electroreduction. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (30), 9381–9384. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b04827>.
- (66) Leroux, Y. R.; Fei, H.; Noël, J.-M.; Roux, C.; Hapiot, P. Efficient Covalent Modification of a Carbon Surface: Use of a Silyl Protecting Group To Form an Active Monolayer. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (40), 14039–14041. <https://doi.org/10.1021/ja106971x>.
- (67) Leroux, Y. R.; Hapiot, P. Photo-Modulation of the Permeation in Azobenzene Derivatives Monolayer Films Electrografted on Carbon Substrates. *Electrochemistry Communications* **2013**, *33*, 107–110. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.04.032>.
- (68) Jalkh, J.; Leroux, Y. R.; Vacher, A.; Lorcy, D.; Hapiot, P.; Lagrost, C. Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane Charge-Transfer Complexes Wired to

- Carbon Surfaces: Tuning of the Degree of Charge Transfer. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (49), 28021–28030. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09459>.
- (69) Hayat, A.; Marty, J.-L.; Radi, A.-E. Novel Amperometric Hydrogen Peroxide Biosensor Based on Horseradish Peroxidase Azide Covalently Immobilized on Ethynyl-Modified Screen-Printed Carbon Electrode via Click Chemistry. *Electroanalysis* **2012**, *24* (6), 1446–1452. <https://doi.org/10.1002/elan.201200053>.
- (70) Wei, P.-J.; Yu, G.-Q.; Naruta, Y.; Liu, J.-G. Covalent Grafting of Carbon Nanotubes with a Biomimetic Heme Model Compound To Enhance Oxygen Reduction Reactions. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (26), 6659–6663. <https://doi.org/10.1002/anie.201403133>.
- (71) Wang, R.-C.; Yin, T.-L.; Wei, P.-J.; Liu, J.-G. A Copper Complex Covalently Grafted on Carbon Nanotubes and Reduced Graphene Oxide Promotes Oxygen Reduction Reaction Activity and Catalyst Stability. *RSC Advances* **2015**, *5* (81), 66487–66493. <https://doi.org/10.1039/C5RA12972A>.
- (72) Xi, Y.-T.; Wei, P.-J.; Wang, R.-C.; Liu, J.-G. Bio-Inspired Multinuclear Copper Complexes Covalently Immobilized on Reduced Graphene Oxide as Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Chemical Communications* **2015**, *51* (35), 7455–7458. <https://doi.org/10.1039/C5CC00963D>.
- (73) Natsui, K.; Yamamoto, T.; Akahori, M.; Einaga, Y. Photochromism-Induced Amplification of Critical Current Density in Superconducting Boron-Doped Diamond with an Azobenzene Molecular Layer. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7* (1), 887–894. <https://doi.org/10.1021/am5074613>.
- (74) Lee, L.; Ma, H.; Brooksby, P. A.; Brown, S. A.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J. Covalently Anchored Carboxyphenyl Monolayer via Aryldiazonium Ion Grafting: A Well-Defined Reactive Tether Layer for On-Surface Chemistry. *Langmuir* **2014**, *30* (24), 7104–7111. <https://doi.org/10.1021/la5013632>.
- (75) Lee, L.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J. Amine-Terminated Monolayers on Carbon: Preparation, Characterization, and Coupling Reactions. *Langmuir* **2015**, *31* (18), 5071–5077. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00730>.
- (76) Liu, W.; Tilley, T. D. Sterically Controlled Functionalization of Carbon Surfaces with  $-C_6H_4CH_2X$  ( $X = OSO_2Me$  or  $N_3$ ) Groups for Surface Attachment of Redox-Active Molecules. *Langmuir* **2015**, *31* (3), 1189–1195. <https://doi.org/10.1021/la503796z>.
- (77) Lee, L.; Brooksby, P. A.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J. Mixed Monolayer Organic Films via Sequential Electrografting from Aryldiazonium Ion and Arylhydrazine Solutions. *Langmuir* **2013**, *29* (9), 3133–3139. <https://doi.org/10.1021/la400303x>.
- (78) Lee, L.; Gunby, N. R.; Crittenden, D. L.; Downard, A. J. Multifunctional and Stable Monolayers on Carbon: A Simple and Reliable Method for Backfilling Sparse Layers Grafted from Protected Aryldiazonium Ions. *Langmuir* **2016**, *32* (11), 2626–2637. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04546>.
- (79) Price, B. K.; Hudson, J. L.; Tour, J. M. Green Chemical Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes in Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (42), 14867–14870. <https://doi.org/10.1021/ja053998c>.
- (80) Liang, C.; Huang, J.-F.; Li, Z.; Luo, H.; Dai, S. A Diazonium Salt-Based Ionic Liquid for Solvent-Free Modification of Carbon. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006* (3), 586–589. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200500894>.
- (81) Actis, P.; Caulliez, G.; Shul, G.; Opallo, M.; Mermoux, M.; Marcus, B.; Boukherroub, R.; Szunerits, S. Functionalization of Glassy Carbon with Diazonium Salts in Ionic Liquids. *Langmuir* **2008**, *24* (12), 6327–6333. <https://doi.org/10.1021/la703714a>.

- (82) Shul, G.; Ruiz, C. A. C.; Rochefort, D.; Brooksby, P. A.; Bélanger, D. Electrochemical Functionalization of Glassy Carbon Electrode by Reduction of Diazonium Cations in Protic Ionic Liquid. *Electrochimica Acta* **2013**, *106*, 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.082>.
- (83) Ghilane, J.; Martin, P.; Fontaine, O.; Lacroix, J.-C.; Randriamahazaka, H. Modification of Carbon Electrode in Ionic Liquid through the Reduction of Phenyl Diazonium Salt. Electrochemical Evidence in Ionic Liquid. *Electrochemistry Communications* **2008**, *10* (7), 1060–1063. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.05.017>.
- (84) Fontaine, O.; Ghilane, J.; Martin, P.; Lacroix, J.-C.; Randriamahazaka, H. Ionic Liquid Viscosity Effects on the Functionalization of Electrode Material through the Electroreduction of Diazonium. *Langmuir* **2010**, *26* (23), 18542–18549. <https://doi.org/10.1021/la103000u>.
- (85) Kongsfelt, M.; Vinther, J.; Malmos, K.; Ceccato, M.; Torbensen, K.; Knudsen, C. S.; Gothelf, K. V.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Combining Aryltriazenes and Electrogenerated Acids To Create Well-Defined Aryl-Tethered Films and Patterns on Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (11), 3788–3791. <https://doi.org/10.1021/ja111731d>.
- (86) Menanteau, T.; Levillain, E.; Breton, T. Spontaneous Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon: Effect of Radical Scavenger on Organic Layer Formation. *Langmuir* **2014**, *30* (26), 7913–7918. <https://doi.org/10.1021/la501437g>.
- (87) González, M. C. R.; Orive, A. G.; Salvarezza, R. C.; Creus, A. H. Electrodeposition of Gold Nanoparticles on Aryl Diazonium Monolayer Functionalized HOPG Surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (3), 1953–1960. <https://doi.org/10.1039/C5CP06415E>.
- (88) González, M. C. R.; Carro, P.; Vázquez, L.; Creus, A. H. Mapping Nanometric Electronic Property Changes Induced by an Aryl Diazonium Sub-Monolayer on HOPG. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (42), 29218–29225. <https://doi.org/10.1039/C6CP05910D>.
- (89) Gabaji, M.; Médard, J.; Hemmerle, A.; Pinson, J.; Michel, J. P. From Langmuir–Blodgett to Grafted Films. *Langmuir* **2020**, *36* (10), 2534–2542. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03601>.
- (90) López, I.; Cesbron, M.; Levillain, E.; Breton, T. Diazonium Grafting Control through a Redox Cross-Reaction: Elucidation of the Mechanism Involved When Using 2,2-Diphenylpicrylhydrazyl as an Inhibitor. *ChemElectroChem* **2018**, *5* (8), 1197–1202. <https://doi.org/10.1002/celec.201701331>.
- (91) López, I.; Dabos-Seignon, S.; Breton, T. Use of Selective Redox Cross-Inhibitors for the Control of Organic Layer Formation Obtained via Diazonium Salt Reduction. *Langmuir* **2019**, *35* (34), 11048–11055. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01397>.
- (92) Adenier, A.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-Ul, C. Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (3), 491–501. <https://doi.org/10.1021/cm0490625>.
- (93) Ceccato, M.; Bousquet, A.; Hinge, M.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Using a Mediating Effect in the Electroreduction of Aryldiazonium Salts To Prepare Conducting Organic Films of High Thickness. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (6), 1551–1557. <https://doi.org/10.1021/cm1033244>.
- (94) Menanteau, T.; Levillain, E.; Breton, T. Electrografting via Diazonium Chemistry: From Multilayer to Monolayer Using Radical Scavenger. *Chemistry of Materials* **2013**, *25* (14), 2905–2909. <https://doi.org/10.1021/cm401512c>.

- (95) Lee, L.; Brooksby, P. A.; Hapiot, P.; Downard, A. J. Electrografting of 4-Nitrobenzenediazonium Ion at Carbon Electrodes: Catalyzed and Uncatalyzed Reduction Processes. *Langmuir* **2016**, *32* (2), 468–476. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03233>.
- (96) Brooksby, P. A.; Shields, J. D.; Farquhar, A. K.; Downard, A. J. Reduction of Nitrophenyl Films in Aqueous Solutions: How Many Electrons? *ChemElectroChem* **2016**, *3* (12), 2021–2026. <https://doi.org/10.1002/celc.201600395>.
- (97) Saby, C.; Ortiz, B.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D. Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups. *Langmuir* **1997**, *13* (25), 6805–6813. <https://doi.org/10.1021/la961033o>.
- (98) Doppelt, P.; Hallais, G.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Verneyre, S. Surface Modification of Conducting Substrates. Existence of Azo Bonds in the Structure of Organic Layers Obtained from Diazonium Salts. *Chemistry of Materials* **2007**, *19* (18), 4570–4575. <https://doi.org/10.1021/cm0700551>.
- (99) Ullien, D.; Thüne, P. C.; Jager, W. F.; Sudhölter, E. J. R.; de Smet, L. C. P. M. Controlled Amino-Functionalization by Electrochemical Reduction of Bromo and Nitro Azobenzene Layers Bound to Si(111) Surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (36), 19258–19265. <https://doi.org/10.1039/C4CP02464H>.
- (100) McCreery, R. L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. *Chemical Reviews* **2008**, *108* (7), 2646–2687. <https://doi.org/10.1021/cr068076m>.
- (101) Yu, S. S. C.; Tan, E. S. Q.; Jane, R. T.; Downard, A. J. An Electrochemical and XPS Study of Reduction of Nitrophenyl Films Covalently Grafted to Planar Carbon Surfaces. *Langmuir* **2007**, *23* (22), 11074–11082. <https://doi.org/10.1021/la701655w>.
- (102) Ranganathan, S.; McCreery, R.; Majji, S. M.; Madou, M. Photoresist-Derived Carbon for Microelectromechanical Systems and Electrochemical Applications. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (1), 277. <https://doi.org/10.1149/1.1393188>.
- (103) McDermott, M. T.; McDermott, C. Allred.; McCreery, R. L. Scanning Tunneling Microscopy of Carbon Surfaces: Relationships between Electrode Kinetics, Capacitance, and Morphology for Glassy Carbon Electrodes. *Anal. Chem.* **1993**, *65* (7), 937–944. <https://doi.org/10.1021/ac00055a017>.
- (104) Jusys, Z.; Behm, R. J. The Effect of Anions and PH on the Activity and Selectivity of an Annealed Polycrystalline Au Film Electrode in the Oxygen Reduction Reaction-Revisited. *ChemPhysChem* **2019**, *20* (24), 3276–3288. <https://doi.org/10.1002/cphc.201900960>.
- (105) Bielski, B. H. J.; Allen, A. O. Mechanism of the Disproportionation of Superoxide Radicals. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81* (11), 1048–1050. <https://doi.org/10.1021/j100526a005>.
- (106) Achord, J. M.; Hussey, C. L. Determination of Dissolved Oxygen in Nonaqueous Electrochemical Solvents. *Analytical Chemistry* **1980**, *52* (3), 601–602. <https://doi.org/10.1021/ac50053a061>.
- (107) Laoire, C. O.; Mukerjee, S.; Abraham, K. M.; Plichta, E. J.; Hendrickson, M. A. Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium–Air Battery. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (19), 9178–9186. <https://doi.org/10.1021/jp102019y>.
- (108) Laforgue, A.; Addou, T.; Bélanger, D. Characterization of the Deposition of Organic Molecules at the Surface of Gold by the Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Cations. *Langmuir* **2005**, *21* (15), 6855–6865. <https://doi.org/10.1021/la047369c>.

- (109) Revenga, J.; Rodríguez, F.; Tijero, J. Study of the Redox Behavior of Anthraquinone in Aqueous Medium. *Journal of The Electrochemical Society* **1994**, *141* (2), 330–333. <https://doi.org/10.1149/1.2054725>.
- (110) Alévêque, O.; Levillain, E.; Sanguinet, L. Spectroelectrochemistry on Electroactive Self-Assembled Monolayers: Cyclic Voltammetry Coupled to Spectrophotometry. *Electrochemistry Communications* **2015**, *51*, 108–112. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.12.014>.
- (111) Bousquet, A.; Ceccato, M.; Hinge, M.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Redox Grafting of Diazotated Anthraquinone as a Means of Forming Thick Conducting Organic Films. *Langmuir* **2012**, *28* (2), 1267–1275. <https://doi.org/10.1021/la203657n>.
- (112) Baranton, S.; Bélanger, D. Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 24401–24410.
- (113) Marcus, R. A.; Sutin, N. Electron Transfers in Chemistry and Biology. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Bioenergetics* **1985**, *811* (3), 265–322. [https://doi.org/10.1016/0304-4173\(85\)90014-X](https://doi.org/10.1016/0304-4173(85)90014-X).
- (114) Joussetme, B.; Bidan, G.; Billon, M.; Goyer, C.; Kervella, Y.; Guillerez, S.; Hamad, E. A.; Goze-Bac, C.; Mevellec, J.-Y.; Lefrant, S. One-Step Electrochemical Modification of Carbon Nanotubes by Ruthenium Complexes via New Diazonium Salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, *621* (2), 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.01.026>.
- (115) Sauvage, J. P.; Collin, J. P.; Chambron, J. C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L. Ruthenium(II) and Osmium(II) Bis(Terpyridine) Complexes in Covalently-Linked Multicomponent Systems: Synthesis, Electrochemical Behavior, Absorption Spectra, and Photochemical and Photophysical Properties. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (4), 993–1019. <https://doi.org/10.1021/cr00028a006>.
- (116) Denisevich, P.; Abruna, H. D.; Leidner, C. R.; Meyer, T. J.; Murray, R. W. Electropolymerization of Vinylpyridine and Vinylbipyridine Complexes of Iron and Ruthenium: Homopolymers, Copolymers, Reactive Polymers. *Inorg. Chem.* **1982**, *21* (6), 2153–2161. <https://doi.org/10.1021/ic00136a006>.
- (117) Shkirskiy, V.; Billon, J.; Levillain, E.; Gautier, C. From Monolayer to Multilayer: Perylenediimide Diazonium Derivative Acting Either as a Growth Inhibitor or a Growth Enhancer. *Langmuir* **2021**, *37* (44), 12834–12841. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01808>.
- (118) Nguyen, Q.; Tefashe, U.; Martin, P.; Della Rocca, M. L.; Laroche, F.; Lafarge, P.; McCreery, R. L.; Lacroix, J. Molecular Signature and Activationless Transport in Cobalt-Terpyridine-Based Molecular Junctions. *Adv. Electron. Mater.* **2020**, *6* (7), 1901416. <https://doi.org/10.1002/aelm.201901416>.
- (119) Sakamoto, R.; Wu, K.-H.; Matsuoka, R.; Maeda, H.; Nishihara, H.  $\pi$ -Conjugated Bis(Terpyridine)Metal Complex Molecular Wires. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (21), 7698–7714. <https://doi.org/10.1039/C5CS00081E>.
- (120) Gross, A. J.; Bucher, C.; Coche-Guerente, L.; Labbé, P.; Downard, A. J.; Moutet, J.-C. Nickel (II) Tetraphenylporphyrin Modified Surfaces via Electrografting of an Aryldiazonium Salt. *Electrochemistry Communications* **2011**, *13* (11), 1236–1239. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.035>.
- (121) Chu, C.; Wang, D.; Ma, H.; Yu, M.; Hao, J.; Liu, H.-G. Assembly of Foam and Honeycomb Films of a Diblock Copolymer Doped with Au or Ag Nanoparticles at the Liquid/Liquid Interface and Their Catalytic Properties. *Materials Chemistry and Physics* **2013**, *142* (1), 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.07.013>.

- (122) Shewchuk, D. M.; McDermott, M. T. Comparison of Diazonium Salt Derived and Thiol Derived Nitrobenzene Layers on Gold. *Langmuir* **2009**, *25* (8), 4556–4563. <https://doi.org/10.1021/la8040083>.
- (123) Pause, L.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Can Single-Electron Transfer Break an Aromatic Carbon–Heteroatom Bond in One Step? A Novel Example of Transition between Stepwise and Concerted Mechanisms in the Reduction of Aromatic Iodides. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (30), 7158–7159. <https://doi.org/10.1021/ja991365q>.
- (124) Brede, O.; Mehnert, R.; Naumann, W.; Becker, H. G. O. Pulse Radiolysis of Arenediazonium Salts in Water/Tert.-Butanol. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1980**, *84* (7), 666–672. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19800840711>.
- (125) Merckx, D. W. H.; Plankensteiner, L.; Yu, Y.; Wierenga, P. A.; Hennebelle, M.; Van Duynhoven, J. P. M. Evaluation of PBN Spin-Trapped Radicals as Early Markers of Lipid Oxidation in Mayonnaise. *Food Chemistry* **2021**, *334*, 127578. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127578>.
- (126) Silvagni, A.; Franco, L.; Bagno, A.; Rastrelli, F. Thermoinduced Lipid Oxidation of a Culinary Oil: A Kinetic Study of the Oxidation Products by Magnetic Resonance Spectroscopies. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (37), 10059–10065. <https://doi.org/10.1021/jp104295c>.
- (127) Electron Transfer, Bond Breaking, and Bond Formation. In *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2006; pp 182–250. <https://doi.org/10.1002/0471758078.ch3>.
- (128) Mesnage, A.; Esnouf, S.; Jégou, P.; Deniau, G.; Palacin, S. Understanding the Redox-Induced Polymer Grafting Process: A Dual Surface-Solution Analysis. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (23), 6229–6239. <https://doi.org/10.1021/cm1014702>.

---

**Titre :** Préparation contrôlée de nanofilms organiques par réduction de sels de diazonium : vers une meilleure compréhension de leur formation

**Mots clés :** Electrochimie, modification de surface, sel de diazonium, monocouche, dioxygène

**Résumé :** La réduction de sels de diazonium permet une modification rapide et efficace d'une large gamme de matériaux par des motifs organiques aux fonctionnalités variées. L'inconvénient majeur de cette méthode est lié à la formation d'espèces radicalaires qui réagissent non seulement avec le substrat mais également avec les molécules déjà immobilisées. Des films désorganisés et à épaisseurs variables sont ainsi obtenus. Dans l'objectif de contrôler cette immobilisation et de proposer une efficacité et une disponibilité plus importante des espèces sur la surface, des stratégies ont été développées pour limiter la croissance des films. Le sujet de cette thèse

porte sur l'élaboration de films contrôlés par la réduction du dioxygène atmosphérique, utilisé comme médiateur redox. Les travaux présentés dans ce mémoire ont mis en évidence l'efficacité de cette méthode pour contrôler la quantité d'espèces immobilisées par réduction du 4-nitrobenzène diazonium et de six autres diazoniums en conditions atmosphériques. L'étude des films formés a mis au jour une composition chimique différente selon les conditions de greffage ainsi qu'une délocalisation électronique entre les motifs organiques et le substrat carboné. Ces études ont également remis en question le mécanisme mis en jeu établi jusqu'alors.

---

**Title :** Preparation of controlled organic nanofilms by diazonium salt reduction : toward a better understanding of their formation

**Keywords :** Electrochemistry, surface modification, diazonium salt, monolayer, dioxygen

**Abstract :** The reduction of diazonium salt allow a quick and efficient modification of a wide range of materials using organic molecules with numerous properties. The main drawback of this method is due to the formation of radical species witch attack the substrate but also already grafted molecules. Thus, disorganized films with variable thicknesses are obtained. In order to offer a better efficiency and availability of the immobilized species, a control of the layer growth is needed and several strategies are developed. My thesis deals with the elaboration

of layers with controlled thicknesses by reduction of the atmospheric dioxygen used as a redox mediator. Reduction of the 4-nitrobenzene diazonium and 6 other molecules in atmospheric conditions highlighted the efficiency of this method. Depending on the grafting conditions, studies of the resulting films shown a different chemical composition and an electronic delocalisation between the organic moieties and the carbon substrate. Finally, the generally accepted grafting mechanism was also questioned.