



Rapport de Stage MASTER

Année 2016-2017

Antoine Joanne



Elaboration de multicouches mixtes par électro-réduction de sels de diazonium



Encadrants :

Christelle Gautier

Tony Breton



UNION EUROPÉENNE

CE PROJET EST COFINANCÉ PAR
LE FONDS EUROPÉEN DE DÉVELOPPEMENT RÉGIONAL



Remerciements

Ce stage a été effectué au Laboratoire MOLTECH-Anjou, et je tiens à remercier son directeur le professeur Marc Sallé de m'avoir accueilli au sein de cet établissement.

Merci au docteur Éric Levillain, responsable de l'équipe d'électrochimie ERDySS pour son accueil et ses conseils concernant le traitement des données. Je tiens aussi à remercier le docteur Olivier Alévêque pour son aide lors de la fabrication d'électrodes PVD.

Mes remerciements vont également à mes encadrants de stage, le docteur Tony Breton et Christelle Gautier, dont la bonne humeur, les conseils avisés et la disponibilité ont permis la réalisation de ce travail dans les meilleures conditions.

Merci à Marius, Ewen, Sihame, Isidoro, pour leur aide et les discussions enrichissantes, ainsi que pour avoir fait en sorte que ces quelques mois soient sous le signe de la bonne ambiance générale.

Enfin, merci à tous les membres du laboratoire, enseignants, chercheurs, doctorants, stagiaire. C'était un réel plaisir de travailler dans un lieu où il fait bon vivre.

Table des matières

Introduction	5
1. Introduction bibliographique	6
1.1. Principe du greffage par électro-réduction de sels de diazonium.....	6
1.2. Principe des couches mixtes	7
2. Synthèse et caractérisation de couches simples	8
2.1. Qualité de la surface	8
2.2. Etude du 4-nitrobenzene diazonium (NBD).....	10
2.2.1. Détermination des conditions optimales de greffage par voltampérométrie cyclique .	11
2.2.2. Angle de contact.....	13
2.3. Etude du greffage des sels de diazonium fluorés	13
2.3.1. Comparaison avec le NBD.....	14
2.3.2. Angle de contact.....	15
3. Préparation et caractérisation des couches mixtes	16
3.1. Principe et méthodologie	16
3.2. Caractérisation	17
3.2.1. Voltampérométrie cyclique (CV).....	17
4. Partie Expérimentale	19
5. Conclusion	21
6. Annexes.....	22

Abréviations :

CA : chronoampérométrie

CV : voltampérométrie cyclique

Γ : taux de recouvrement

NBD : 4-Nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate

345-TriF : 3,4,5-Trifluorobenzenediazonium tetrafluoroborate

CF₃ : 4-Trifluoromethylbenzenediazonium tetrafluoroborate

PPF : Photoresist Pyrolysed Film

PVD : Physical Vapor Deposition

TBAPF₆ : tetrabutylammonium hexafluorophosphate

Introduction

L'électro-réduction de composés diazonium est une des méthodes les plus prometteuses pour créer des liaisons fortes entre des molécules organiques et une surface. La découverte de ce procédé date de 1958 par Elofson¹, mais c'est sa mise en lumière par Pinson *et al*² dans les années 1990 qui a provoqué un grand engouement, notamment dans le domaine de la fonctionnalisation de surfaces. Bien qu'essentiellement développé sur des surfaces de carbone, ce principe peut également être appliqué à d'autres surfaces, notamment sur l'or.

La quasi-totalité des travaux reportés dans la littérature concernent la formation d'un dépôt organique résultant de la réduction d'un seul type de diazonium, et seulement quelques rares exemples³ ont pour objet le greffage simultané de deux diazoniums différents. Pourtant, il y a un véritable enjeu à former des couches mixtes car cela permet une plus grande diversité d'application en immobilisant sur une même surface deux molécules aux propriétés différentes. Arriver à contrôler la quantité de chaque espèce greffée est une avancée importante dans la compréhension des mécanismes de greffage. C'est cet objectif qui a servi de moteur à ce travail.

Dans une première partie nous avons cherché à déterminer les conditions optimales de formation de multicouches simples à partir du 4-nitrobenzene diazonium, qui ont ensuite été caractérisées à l'aide de plusieurs techniques : électrochimiques (voltampérométrie cyclique (CV), impédance) et physiques (angle de contact, spectroscopie de photoélectron X).

Puis dans une deuxième partie nous avons fait une comparaison de ces résultats avec des multicouches formées à partir de deux autres diazoniums, comportant chacun des groupements fluorés. L'objectif de ces deux premières parties est d'optimiser au mieux le greffage.

Enfin, nous avons étudié des multicouches mixtes avec les composés préalablement caractérisés. Les mêmes séries de mesures ont été faites afin de caractériser complètement les différentes surfaces formées.

¹ R. M. Elofson, "The Polarographic Reduction of Diazotized Aromatic Amines," *Canadian Journal of Chemistry* 36, no. 8 (1958): 1207–10.

² Jean Pinson et al., "Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts," *Journal of the American Chemical Society* 119, no. 1 (1997): 201–207.

³ Guozhen Liu et al., "A Comparative Study of the Modification of Gold and Glassy Carbon Surfaces with Mixed Layers of In Situ Generated Aryl Diazonium Compounds," *Electroanalysis* 22, no. 9 (May 2010): 918–26.

1. Introduction bibliographique

1.1. Principe du greffage par électro-réduction de sels de diazonium

Le greffage par électro-réduction de sels de diazonium est une technique simple et rapide pour greffer une couche organique sur une électrode. (Schéma 1).

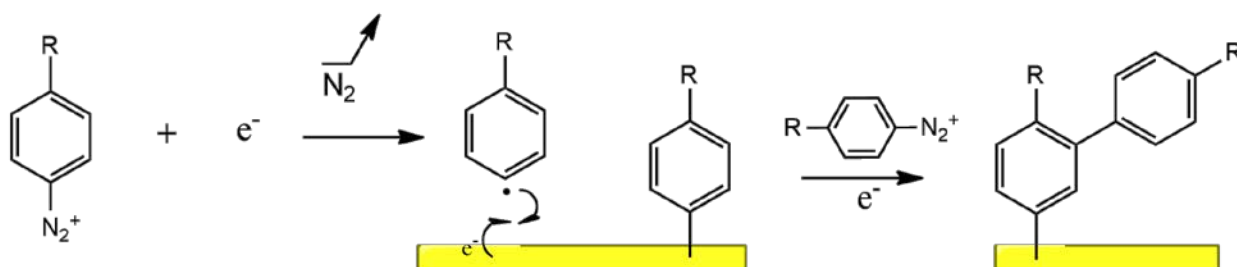


Schéma 1: mécanisme de greffage d'un sel de diazonium.

L'apport d'un électron venant de la cathode entraîne le départ de diazote et la formation d'un radical aryle. Ce dernier réagit avec la cathode (surface) pour créer une liaison covalente. Les autres radicaux toujours en solution peuvent réagir avec la couche préalablement formée. La réaction continue jusqu'à l'obtention d'une multicouche.

Le greffage peut s'effectuer en chronoampérométrie, mais aussi par voltampérométrie cyclique (CV) (Figure 1).

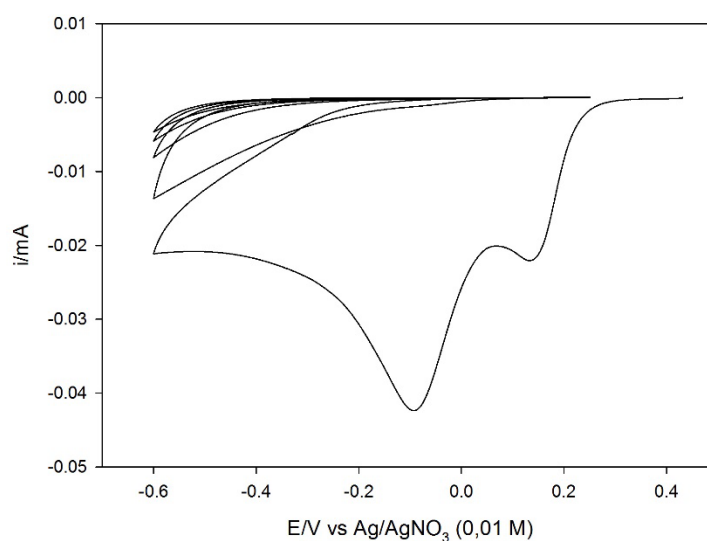


Figure 1: Voltampérométrie cyclique enregistrée lors de la réduction du 4-nitrobenzenediazonium tétrafluoroborate (1mM) sur électrode d'or dans ACN + TBAPF₆ 0,1M, à 50mV/s

Dans ce cas présent, lors du premier cycle, le pic situé à -0,1 V (vs Ag/AgNO₃) correspond à la réduction de l'ion aryldiazonium en radical aryle. Les cycles suivants ne présentent plus ce pic, signifiant qu'une couche de passivation empêche le transfert électronique de la cathode vers la solution.

Deux pics de réduction peuvent être observés sur or, alors que généralement un seul l'est sur électrode de carbone vitreux. La présence de ce deuxième pic n'est pas clairement identifiée, mais une hypothèse, rapportée par Benedetto⁴, met en cause différentes phases cristallines de l'or.

1.2. Principe des couches mixtes

Une des façons de créer des couches mixtes par électro-réduction de composés diazonium consiste à un greffage successif. C'est ce qui a été rapporté en 2012 par le groupe de Lacroix⁵ (Figure 2).

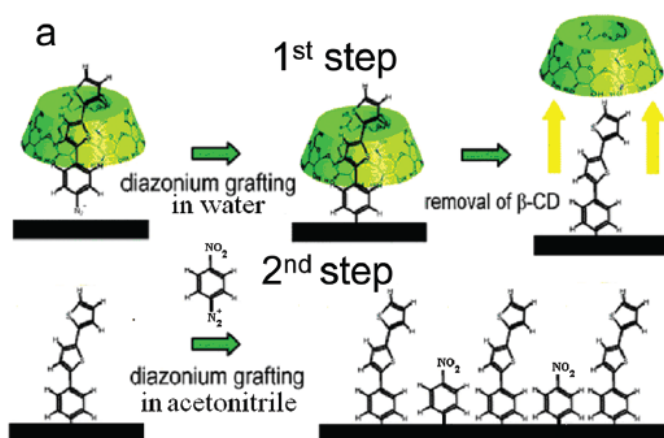


Figure 2: schéma de la formation de couches mixtes par réductions successives de diazoniums.⁵

Une première étape implique le greffage d'un diazonium comportant un groupement encombrant. Une fois la molécule fixée, le groupement est retiré. L'étape suivante voit le greffage d'un autre diazonium plus petit, qui peut se fixer dans les espaces laissés vacants. C'est une méthode efficace, mais qui nécessite plusieurs étapes.

Une autre approche a été envisagée par Esnault *et al.*⁶, où cette fois-ci un mélange de différents sels de diazonium est généré in-situ à partir des amines correspondantes, avant d'être greffés

⁴ Alessandro Benedetto et al., "Electro-Reduction of Diazonium Salts on Gold: Why Do We Observe Multi-Peaks?," *Electrochimica Acta* 53, no. 24 (October 2008): 7117–22.

⁵ Luis Santos, Jalal Ghilane, and Jean Christophe Lacroix, "Formation of Mixed Organic Layers by Stepwise Electrochemical Reduction of Diazonium Compounds," *Journal of the American Chemical Society* 134, no. 12 (March 28, 2012): 5476–79.

⁶ Charles Esnault et al., "One-Pot in Situ Mixed Film Formation by Azo Coupling and Diazonium Salt Electrografting," *ChemPhysChem* 14, no. 9 (June 24, 2013): 1793–96.

simultanément sur la surface. Dans ce cas, il n'y a qu'une seule étape de réduction, ce qui peut être limitant si les deux diazoniums ont des potentiels de réduction différents. On favoriserait ainsi le greffage de l'un par rapport à l'autre.

2. Synthèse et caractérisation de couches simples

Avant d'étudier des multicouches mixtes, il est nécessaire de caractériser indépendamment les multicouches formées avec chaque sel de diazonium.

2.1. Qualité de la surface

Les premiers résultats expérimentaux sur électrode d'or ont mis en évidence l'hypothèse évoquée au paragraphe 1.1, c'est-à-dire que l'or réagit différemment selon son orientation cristalline. Cela a été vérifié dans un premier temps en comparant deux électrodes d'or massives. Dans un second temps, une étude comparative entre électrode massive et électrode PVD a été faite. (Figure 3).

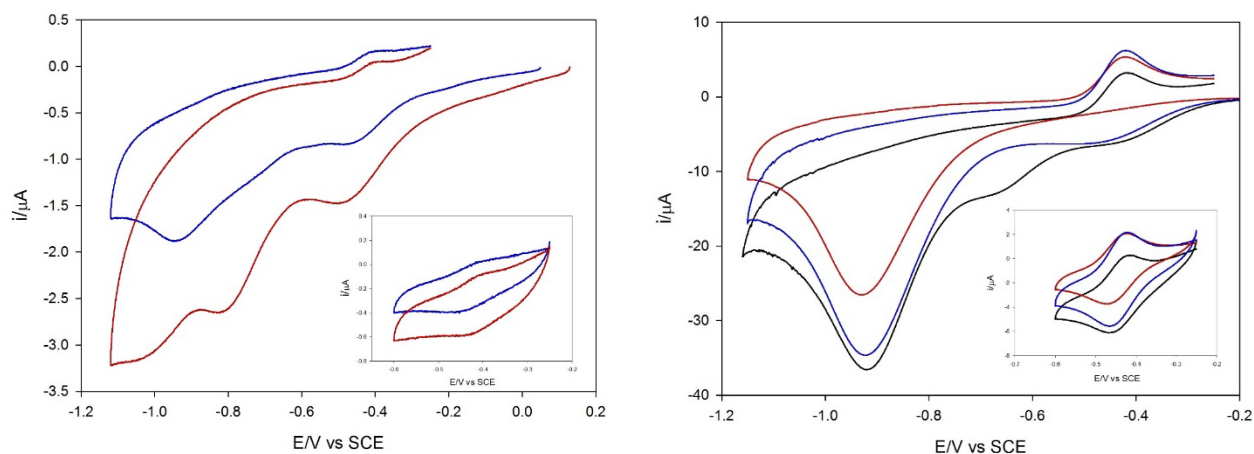


Figure 3: CV enregistré en milieu aqueux 0.1M KOH sur deux électrodes d'or massives modifiées (gauche), et sur électrodes d'or PVD (droite) à 50 mV/s. Le greffage a été fait à -0.6V pendant 15min dans ACN 0.1M TBAPF₆ en présence de 1mM NBD et 0.2mM DPPH (capteur de radical).

Ces résultats nous montrent que dans des conditions expérimentales identiques, des différences importantes entre deux électrodes peuvent apparaître.

Les meilleurs résultats obtenus avec des électrodes PVD nous ont incités à poursuivre l'étude avec celles-ci. La rugosité est moindre et la surface active plus grande, cela permet une meilleure intégration des pics.

Un traitement thermique de l'or peut dans certains cas améliorer la fixation de molécules sur sa surface⁷. Des tests ont été faits avec des électrodes PVD afin d'en étudier l'influence (Figure 4).

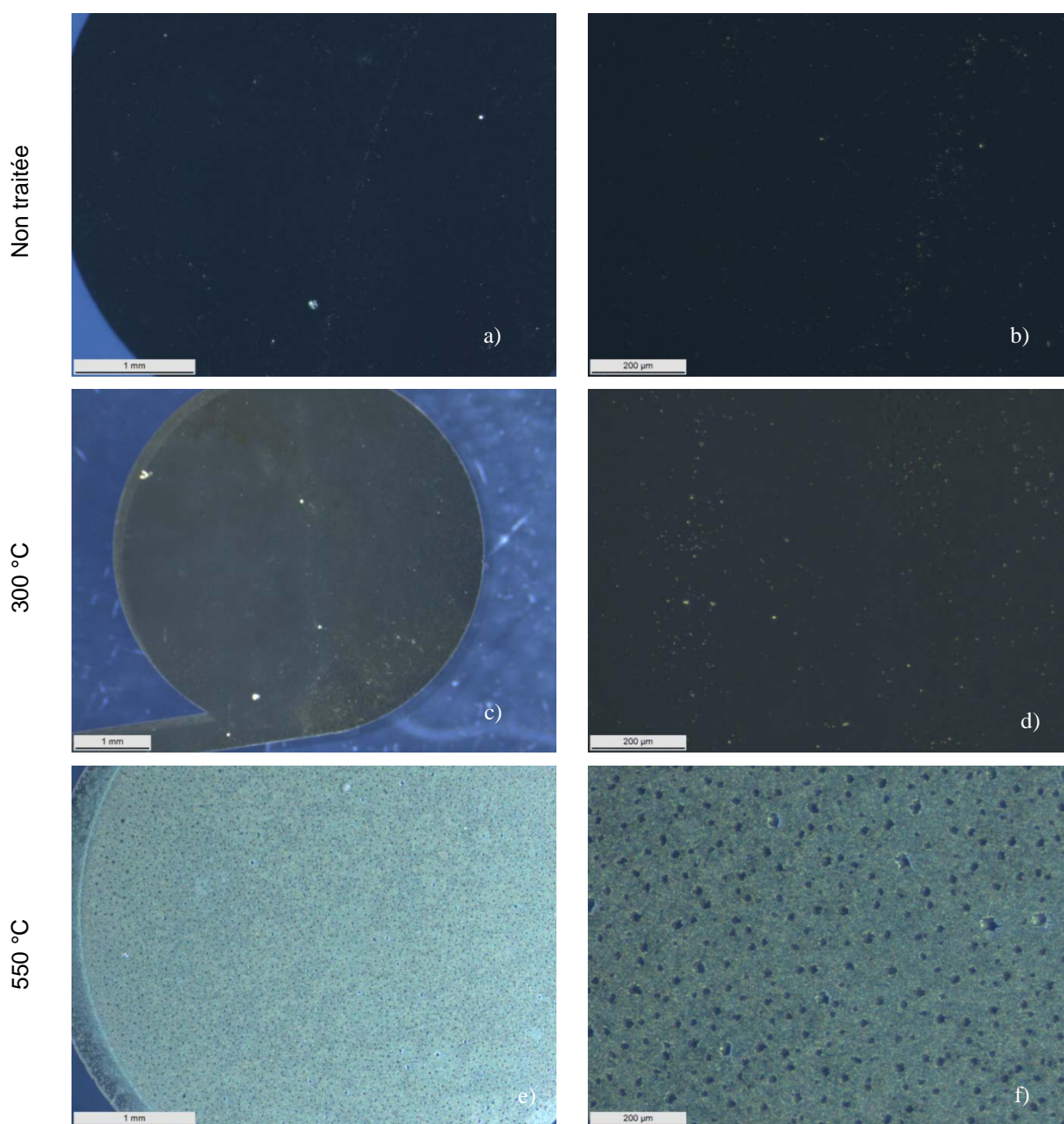


Figure 4: Images enregistrées au microscope optique en réflexion. *c)* : grossissement $\times 35$. *a), e)* : grossissement $\times 50$. *b), d), f)* : grossissement $\times 200$.

Compte tenu de la faible épaisseur déposée, une température trop élevée (550 °C) déforme de façon non négligeable le dépôt. On observe des micro-perforations sur la surface. A une température plus modérée, on n'observe pas de différence au microscope optique, mais les valeurs de recouvrement

⁷ Alison J. Downard et al., "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* 111, no. 21 (May 2007): 7808–15.

sont inférieures à celle obtenues sans recuit. Les électrodes PVD utilisées pour les études décrites dans ce rapport n'auront donc pas subi de traitement thermique préalable.

2.2. Etude du 4-nitrobenzene diazonium (NBD)

Ce composé est sans doute le plus utilisé dans l'analyse de la formation de couches organiques par réduction de diazonium, car d'une part il est l'un des rares composés diazonium à être commercialisé, et d'autre part sa fonction nitro permet une quantification par voltampérométrie cyclique de la quantité de molécules greffées à la surface (Figure 5).

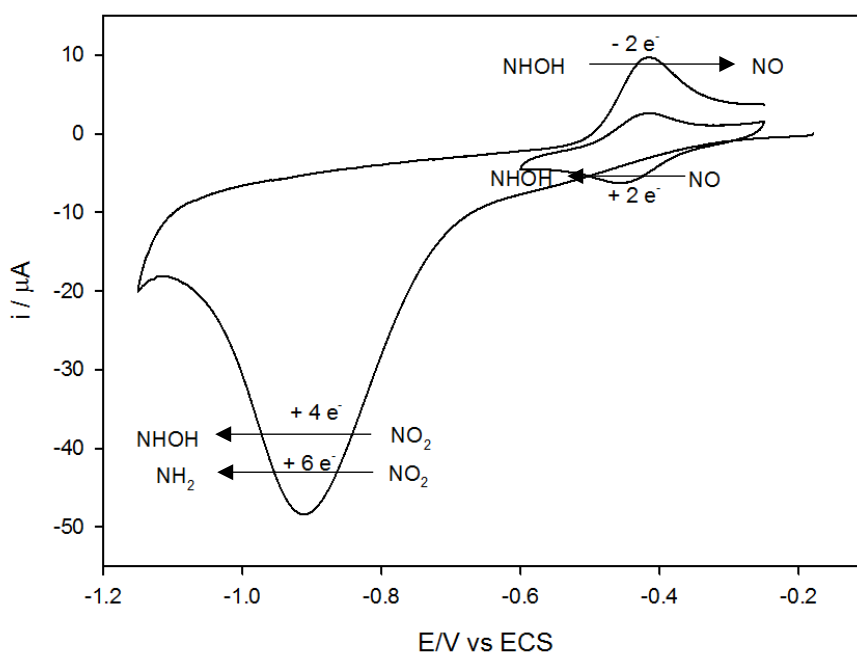
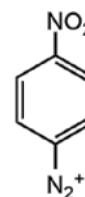
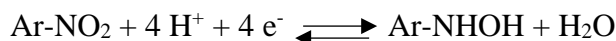


Figure 5: Etude dans KOH 0,1 M (50mV/s) d'un dépôt formé par réduction du NBD dans ACN + TBAPF₆ 0,1 M à 50mV/s

Lors du premier cycle, on observe une vague de réduction vers -0,9 V vs ECS, correspondant à la réduction du groupement nitro. Une fraction indéterminée de ces groupements est réduite en hydroxylamine (par un échange de 4 électrons), et une autre est réduite en amine (par un échange de 6 électrons)⁸. Lors des cycles suivants, le système observé aux alentours de -0,4 V vs ECS correspond à l'oxydation de l'hydroxylamine en nitroso. Les échanges électroniques peuvent être décrits ainsi :



⁸ Bertha Ortiz et al., "Electrochemical Modification of a Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 2. Electrochemistry of 4-Nitrophenyl Modified Glassy Carbon Electrodes in Aqueous Media," *Journal of Electroanalytical Chemistry* 455, no. 1 (1998): 75–81.

Comme le pic de réduction englobe plusieurs systèmes électrochimiques, le taux de recouvrement a été calculé de la façon suivante : nous avons intégré la totalité du pic de réduction ainsi que le pic d'oxydation, et nous avons considéré un système à 6 électrons.

$$\Gamma (\text{mol}/\text{cm}^2) = \frac{\text{charge totale du système (C)}}{\text{surface électrode (cm}^2) * \text{cste Faraday (C/mol)} * \text{nbre électrons échangés}}$$

Surface électrode massive = 0,03 cm²

Surface électrode PVD = 0,2 cm²

Constante de Faraday = 96 485 C/mol

Nombre électrons échangés = 6

2.2.1. Détermination des conditions optimales de greffage par voltampérométrie cyclique

Zone d'étude de la fonction nitro

La zone de potentiel utilisée pour la réduction du groupement nitro est le premier paramètre à déterminer pour le reste de l'étude. Nous avons donc fait varier le potentiel maximum de réduction de la fonction nitro (Figure 6).

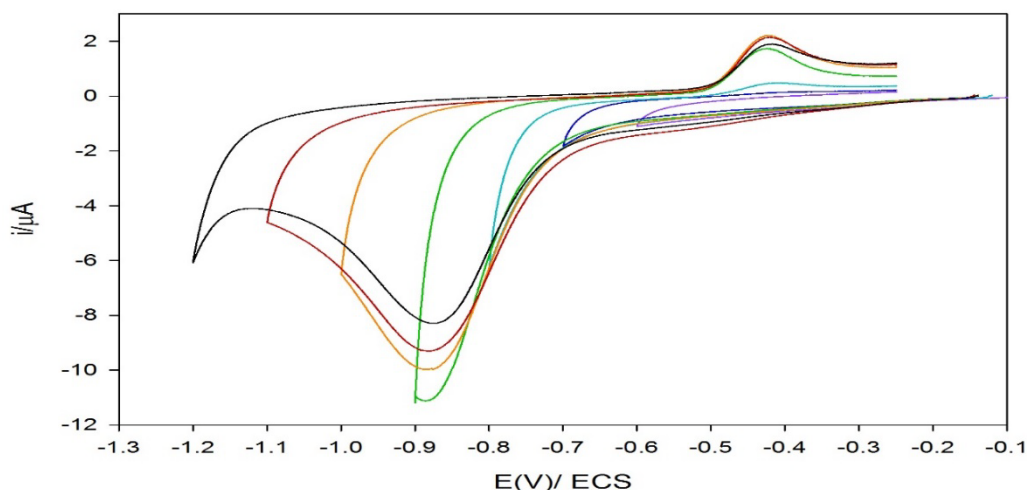


Figure 6: Etude en CV à différents potentiels de réduction dans KOH 0,1 M du composé Ar-NO₂ greffé sur électrode d'or.

Comme il est nécessaire que le pic de réduction soit complètement intégré, il faut utiliser un potentiel suffisamment bas, mais pas trop loin afin d'éviter d'aller dans la zone de réduction d'une autre espèce. Nous avons donc déterminé qu'un potentiel maximal de -1,12 V vs ECS lors du premier cycle de réduction du nitro permettait d'obtenir un recouvrement optimal de $\Gamma = 2,4 \times 10^{-9} \text{ mol}/\text{cm}^2$. Pour les cycles suivants, la zone d'étude est réduite entre -0,2 et -0,6 V (vs ECS) pour optimiser l'observation du système hydroxylamine/nitroso.

Potentiel de réduction du NBD

En nous basant sur le voltampérogramme de la Figure 1, nous avons pu déterminer le potentiel de réduction du NBD. Une étude a consisté à faire varier le potentiel de chronoampérométrie pour observer son influence sur le taux de recouvrement (Figure 7).

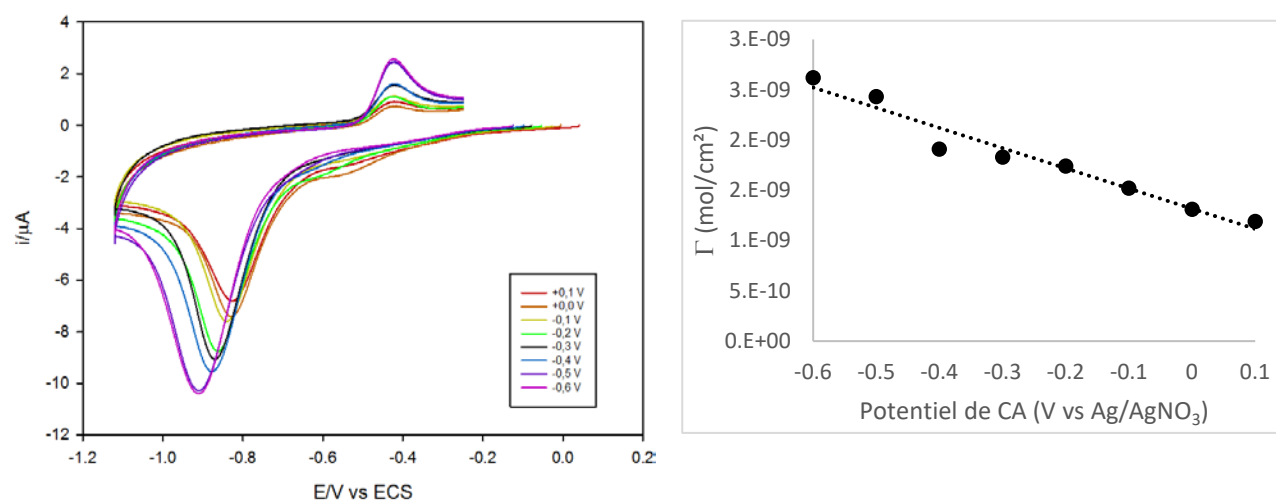


Figure 7: Etude en CV dans KOH 0,1 M (50mV/s) du NBD greffé à différents potentiels pendant 15 minutes dans ACN + TBAPF₆ 0,1 M.

Comme nous le confirme cette étude, le taux de recouvrement est directement dépendant de la valeur du potentiel choisi pour la chronoampérométrie (CA). Le taux de recouvrement augmente lorsque l'on diminue le potentiel de la CA, car on englobe le pic de réduction du NBD. Pour les mesures suivantes, nous utiliserons toujours le potentiel présentant le recouvrement maximum, c'est-à-dire -0,6 V (vs Ag/AgNO₃) pour former le dépôt.

Durée du greffage

Le temps de greffage est le dernier paramètre influant sur le taux de recouvrement. Nous avons donc fait une étude en le faisant varier (Figure 8).

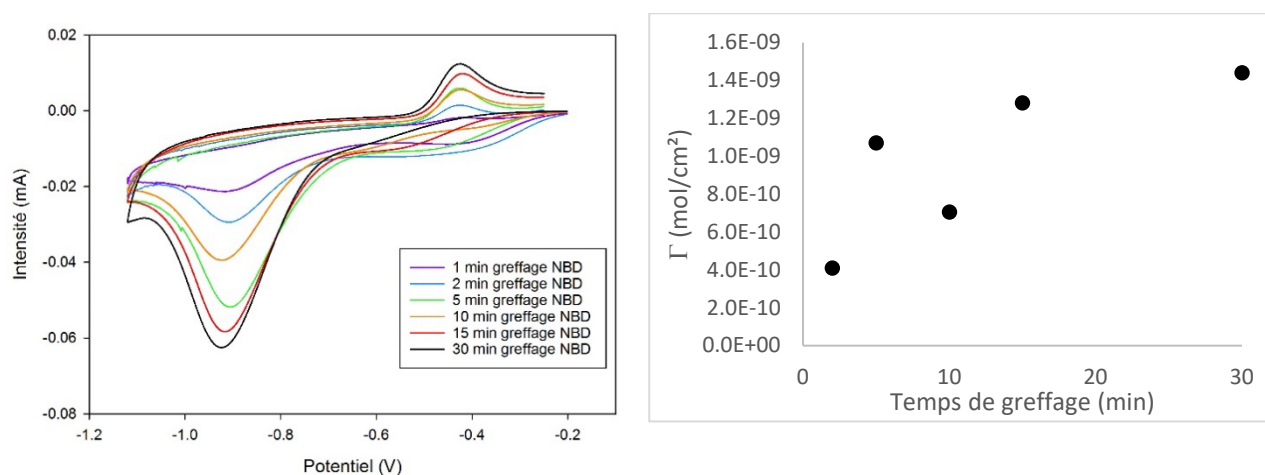


Figure 8: Etude en CV dans KOH 0,1 M du composé Ar-NO₂ sur PVD obtenu avec différents temps de greffage (à 50mV/s).

Nous observons une augmentation significative de Γ en fonction de la durée du greffage, pour des temps assez courts (quelques minutes). Cette augmentation n'est pas linéaire, et le taux de recouvrement augmente moins pour des temps plus longs, jusqu'à finir par se stabiliser. Ceci s'explique par la passivation progressive de la surface. Au bout d'une certaine épaisseur, les électrons ne peuvent plus accéder à la solution, et le greffage stoppe.

Grâce aux données collectées, nous avons pu déterminer les conditions optimales à la formation d'une multicouche de NBD. Pour la suite des expériences, nous avons utilisé ces mêmes conditions, à savoir : greffage du diazonium (1 mM) en CA à **-0,6V** (vs Ag/AgNO₃) pendant **15 minutes**. Puis étude dans KOH (0,1 M) jusqu'à **-1,12 V** (vs ECS) pour le premier cycle, puis entre -0,2 et -0,6 V pour les cycles suivants.

2.2.2. Angle de contact

Les mesures d'angle de contact sont déterminantes pour connaître la mouillabilité d'une surface. Plus une surface est hydrophobe, plus l'angle créé par une goutte d'eau sera élevé, et inversement dans le cas d'une surface hydrophile. Dans notre cas, le composé NBD, lorsqu'il est greffé à la surface, présente en périphérie des fonctions nitro (NO₂), qui ont un caractère principalement hydrophile (Figure 9).

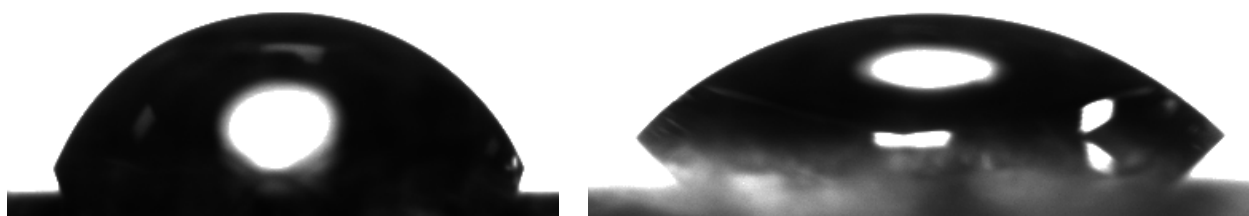


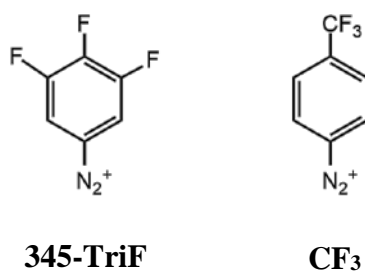
Figure 9: images d'angle de contact entre l'eau et une surface. (gauche) Or natif, non traité. (droite) Or modifié avec NO₂

En comparaison avec une surface d'or natif, c'est-à-dire non traitée, pour laquelle la valeur de l'angle est en moyenne de $55,1 \pm 0,1^\circ$, la surface présentant une multicouche avec des fonctions nitro est nettement plus hydrophile avec un angle de $43,8 \pm 1^\circ$. Cette information nous confirme que le greffage s'est bien effectué.

2.3. Etude du greffage des sels de diazonium fluorés

Nous avons pu étudier deux différents sels de diazonium présentant des groupements fluorés, le 3,4,5-trifluorobenzenediazonium (345-TriF) et le 4-trifluorométhylbenzenediazonium (CF₃) (le contre-ion est le tétrafluoroborate pour les deux diazoniums). Ces composés ont l'avantage, de par la nature de

leurs groupements, de générer des surfaces dont les propriétés de mouillabilité sont suffisamment différentes du NBD pour pouvoir être observées.



2.3.1. Comparaison avec le NBD

Dans un premier temps, nous avons étudié la réduction par CV des deux composés fluorés (Figure 10).

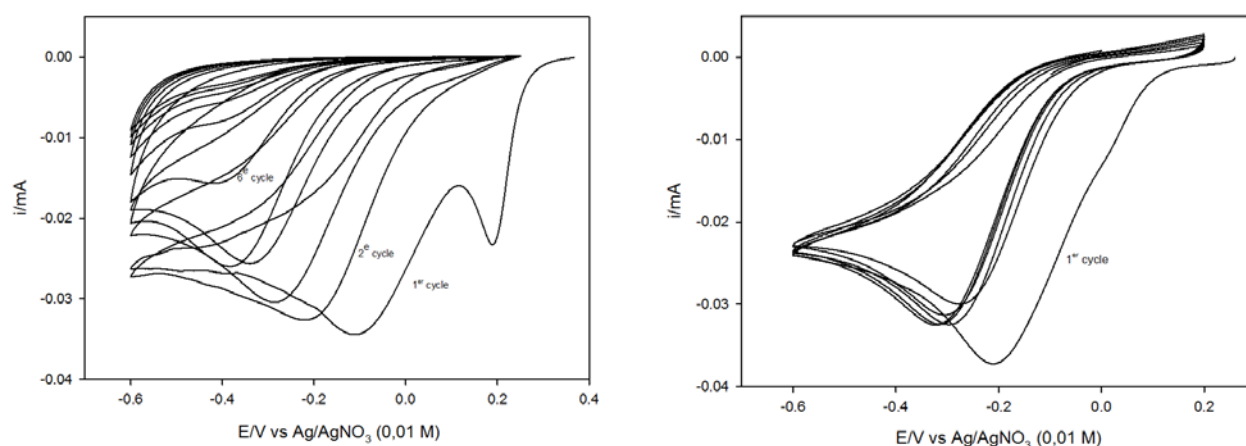


Figure 10: CV de la réduction du 345-TriF (gauche) (1mM) et du CF₃ (droite) sur électrode d'or dans ACN + TBAPF₆ 0,1M, à 50mV/s

Lorsque que nous effectuons la réduction du sel de diazonium 345-TriF sur électrode d'or PVD, nous observons un décalage progressif du pic de réduction vers les plus bas potentiels, puis une diminution de son intensité. Cela traduit une passivation plus lente qu'avec le NBD. Il faut plus de cycles pour passer la surface. Cela peut s'expliquer par une plus grande difficulté qu'aurait ce composé à se greffer. En effet, du fait de sa structure, le seul mécanisme possible afin d'obtenir une multicouche passe par le départ d'un atome de fluor.

Pour le composé CF₃, il y a également un décalage du pic de réduction après le premier cycle, puis stabilisation de ce pic, traduisant une passivation moindre de l'électrode.

Comme les groupements fluor ne sont pas actifs électrochimiquement, il n'est pas possible d'étudier le greffage par voltampérométrie cyclique, mais d'autres techniques de caractérisation existent, comme la spectroscopie d'impédance électrochimique. Le principe consiste à mesurer la résistance au transfert de charge induite par une modification de la surface (Figure 11).

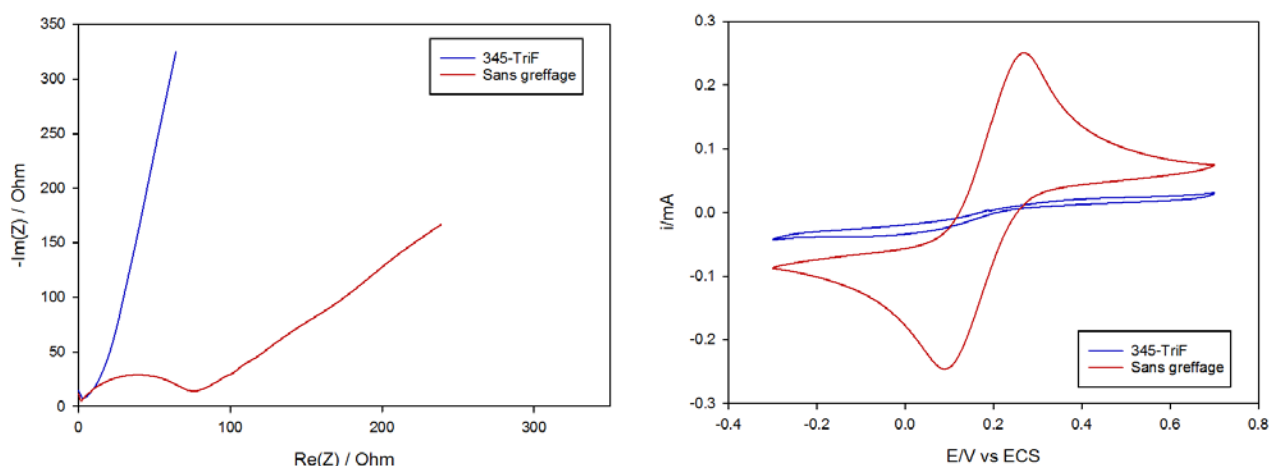


Figure 11: (gauche) Diagramme de Nyquist enregistré sur deux surfaces différentes, une surface d'or natif, et une surface d'or modifiée avec le 345-TriF. (droite) Voltampérogrammes enregistrés dans une solution contenant $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ à 5 mM dans KCl 0,1 M.

Le diagramme de Nyquist nous permet d'accéder à la résistance au transfert de charge générée par une modification de la surface. Plus la surface est passivée, plus la valeur de résistance est élevée. C'est ce qui nous a été confirmé par l'expérience. En complément, nous avons étudié la réponse électrochimique du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ en solution ; sans greffage, un signal réversible apparaît clairement. Après le greffage d'une multicouche, nous n'observons plus de signal, ce qui est concordant avec une passivation de l'électrode.

2.3.2. Angle de contact

Comme la surface formée avec ces deux sels de diazonium est recouverte d'atomes de fluor, nous nous attendions à avoir une surface plus hydrophobe qu'avec le nitro. C'est ce qui a été confirmé (Figure 12).

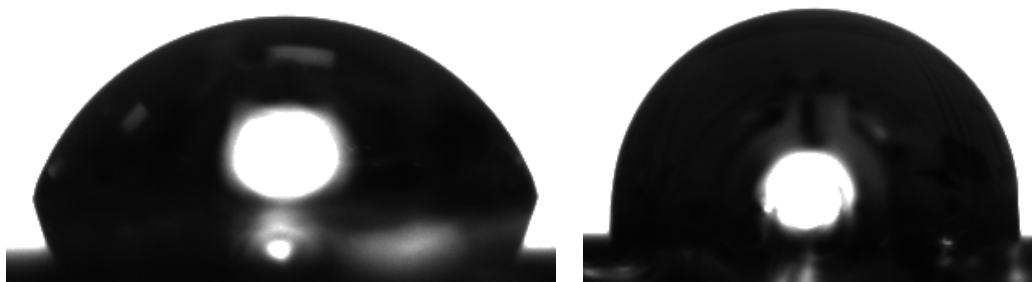


Figure 12 : Images d'angle de contact entre l'eau et une surface. (gauche) Or modifiée avec 345-TriF. (droite) Or modifié avec CF_3 .

On observe des valeurs d'angles nettement supérieures pour les composés fluorés :

	Or natif	NO ₂	345-TriF	CF ₃
Angle (°)	55,1	43,8	71,8	88,3
Ecart moyen* (°)	0,1	1	0,2	0,4

La différence nette entre les valeurs d'angles que nous avons obtenues s'avère utile pour la caractérisation des surfaces modifiées.

*calculé sur la base de 50 mesures pour chaque échantillon.

3. Préparation et caractérisation des couches mixtes

3.1. Principe et méthodologie

Grâce à la caractérisation des multicouches simples, nous avons pu déterminer les conditions de greffage des multicouches mixtes. Le premier paramètre qu'il fallait prendre en compte est le potentiel de réduction de chaque diazonium (Figure 13).

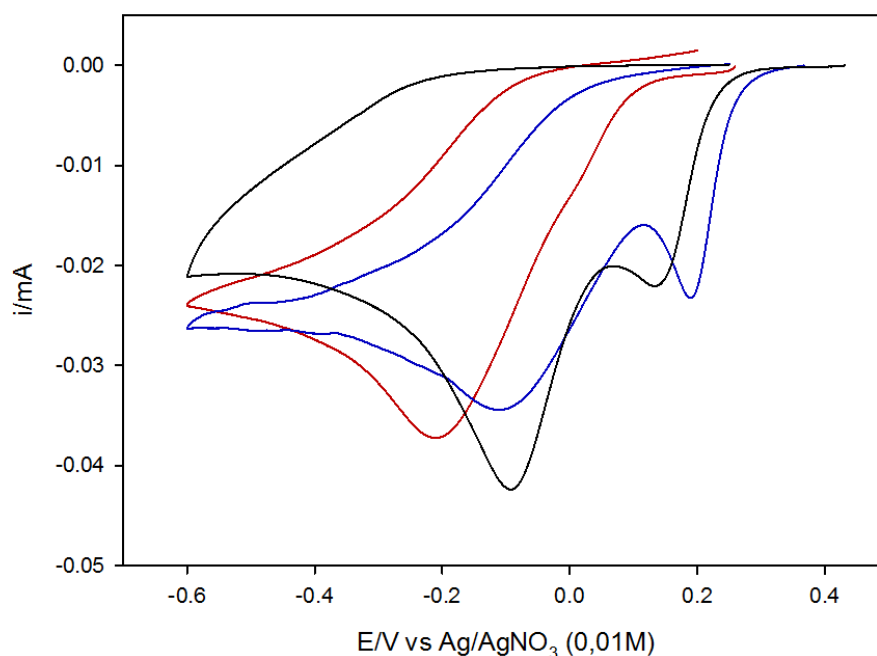


Figure 13: Réduction en CV dans ACN + TBAPF₆ 0,1M (50mV/s) de NBD (noir), 345-TriF (bleu) et CF₃ (rouge).

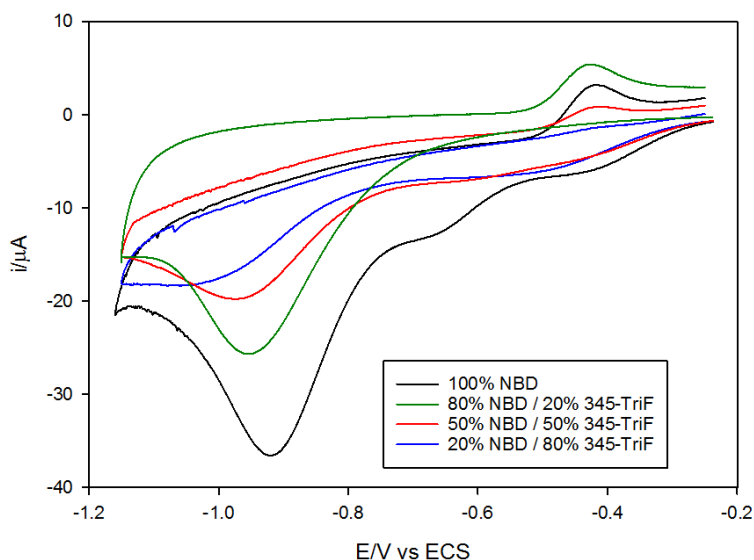
Comme les diazoniums ne se réduisent pas tous au même potentiel, si nous faisons un greffage par voltampérométrie cyclique, nous risquons de fixer préférentiellement le diazonium ayant le potentiel

de réduction le plus élevé. Nous avons donc effectué le greffage par chronoampérométrie, c'est-à-dire en appliquant un potentiel fixe, sans faire de balayage. Le potentiel choisi est -0,6 V vs Ag/AgNO₃, afin d'être inférieur aux pics de réduction de chaque diazonium.

3.2. Caractérisation

3.2.1. Voltampérométrie cyclique (CV)

Nous avons étudié par voltampérométrie cyclique la réponse électrochimique de différents rapports de diazoniums (Figure 14). Les conditions de greffage sont restées inchangées par rapport aux diazoniums seuls (chronoampérométrie à -0,6 V pendant 15 minutes).



Pourcentage NDB	Γ (mol/cm ²)
100%	1.67E-09
80%	9.74E-10
50%	4.14E-10
20%	

Figure 14: Etude par CV dans KOH 0,1 M de différents ratios de NBD et 345-TriF greffés par réduction dans ACN + TBAPF₆ 0,1 M. Les voltampérogrammes ont été enregistrés à 50 mV/s

Nous observons une diminution du taux de recouvrement lorsque le pourcentage de NBD diminue. En deçà d'un certain rapport (40 % de NBD pour 60 % de 345-TriF) il n'est plus possible d'intégrer les pics. La quantité de fonction nitro accessible est trop faible pour être quantifiée. De plus, nous pouvons remarquer un décalage du pic de réduction. Plus la quantité de 345-TriF augmente, plus la réduction de la fonction nitro est difficile.

Ces mesures ont été reproduites plusieurs fois dans les mêmes conditions afin d'essayer d'en extraire une tendance (Figure 15).

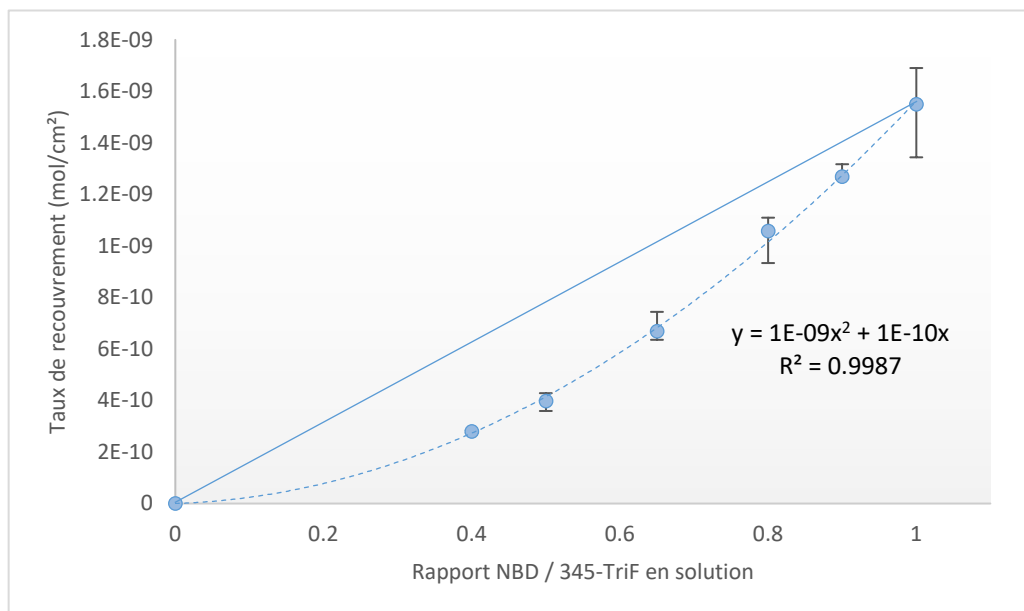


Figure 15 : Etude de Γ en fonction du ratio NBD/345-TriF dans la solution de greffage ($C_{\text{totale diazonium}} = 1 \text{ mM}$)

La diminution progressive du taux de recouvrement est conforme à ce qui était attendu. Nous avons pu constater que la diminution était non-linéaire, en effet, avec une diminution de 50% de la concentration de diazonium NBD, nous observons une diminution du taux de recouvrement d'environ 75%. La réduction des groupements nitro devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que la quantité de 345-TriF est augmentée.

Deux hypothèses peuvent être avancées :

- soit la présence du 345-TriF inhibe le greffage du NBD. En effet, comme le 345-TriF possède des fonctions fluor en position para et méta de la fonction diazonium, il y a théoriquement moins de sites accessibles pour le greffage.
- soit cela peut signifier que la fixation du radical fluor est préférentielle à celle du radical nitro, et ce malgré le greffage par CA.

Les mêmes études en multicouche ont été faites en changeant le 345-TriF par un autre diazonium fluoré, le CF₃, et on arrive à la même conclusion, si ce n'est que l'équation de la courbe de tendance est légèrement différente (voir Annexe 1). Mais on retrouve cette même non-linéarité du taux de recouvrement.

4. Partie Expérimentale

Réactifs

4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (Sigma-Aldrich), 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (Sigma-Aldrich), tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Sigma-Aldrich), acétonitrile HPLC grade (Carlo Erba)

Matériel

Les mesures ont été réalisées sur un potentiostat BioLogic SP300 piloté à l'aide du logiciel EC-Lab. Un système à trois électrodes a été utilisé : une contre-électrode en platine, une électrode de référence Ag/AgNO₃ pour milieu organique et ECS pour milieu aqueux, et une électrode de travail en or PVD (5 mm de diamètre) ou en or massive (CH Instruments, 2 mm de diamètre). Avant chaque mesure, les électrodes massives ont été polies avec de l'alumine (diamètre de 0,04 μ m), puis rincées 1 minute aux ultrasons dans l'eau ultra-pure (Milli-Q), puis rincées à l'acétonitrile.

Elaboration des électrodes d'or par PVD

Préparation pour 30 plaques de verre de 5 cm sur 1 cm. Les plaques sont lavées dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes dans l'eau ultra pure, puis 30 minutes dans l'éthanol, et enfin 30 minutes dans l'acétone. Elles sont ensuite séchées à l'étuve (80 °C), puis disposées sur un masque. Dans l'évaporateur à sources multiples (Figure 16), on place du chrome en poudre dans le premier creuset et 6 cm de fil d'or dans le second. Une fois que la pression de l'enceinte est descendue à 10⁻⁷ mbar, on évapore le chrome pour obtenir une épaisseur de 3 nm. Puis c'est au tour de l'or, avec une épaisseur de 100 nm. Les électrodes sont ensuite stockées en boîte à gants.

Conditions expérimentales de greffage

1 mM de diazonium est dilué dans 10 ml d'ACN + TBAPF₆ 0,1 M. Greffage par CA à -0,6 V (vs Ag/AgNO₃) pendant 15 minutes. Puis étude dans une solution de KOH 0,1 M préalablement dégazée à l'argon.

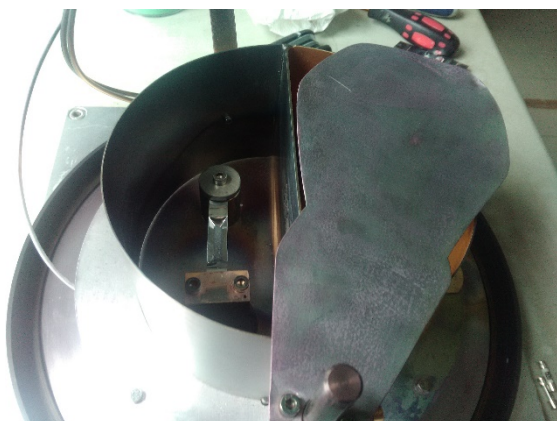


Figure 16: (gauche) Creuset n°1 contenant le chrome en poudre. (centre) Creuset n°2 contenant 6 cm de fil d'or. (droite) Schéma d'une électrode

5. Conclusion

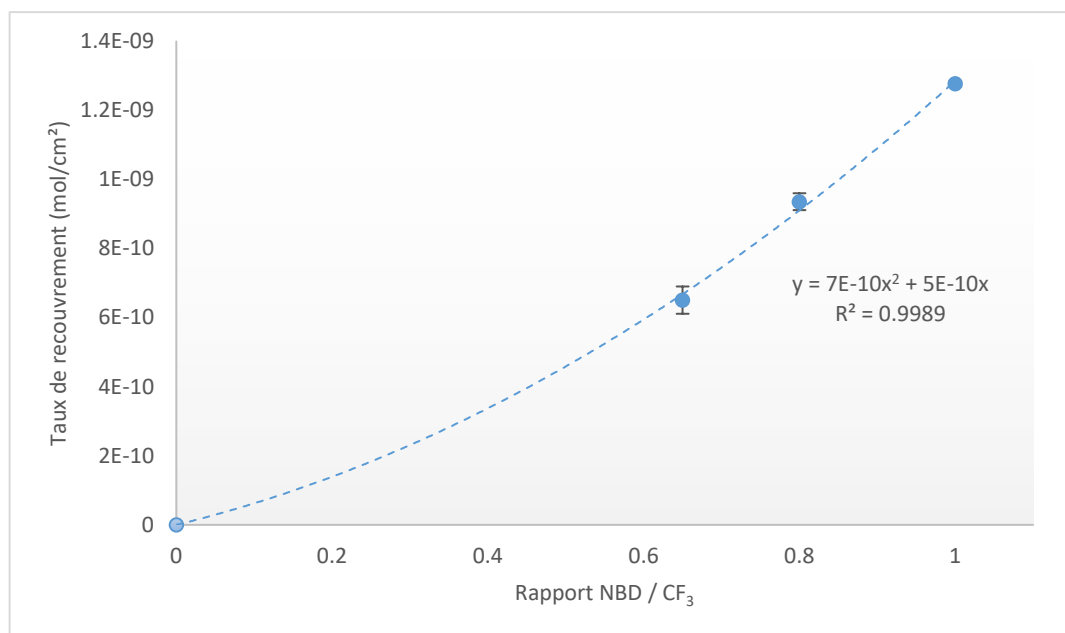
Nous avons successivement formé par réduction électrochimique des multicouches composées du 4-Nitrobenzene diazonium, du 3,4,5-Trifluorobenzene diazonium, ainsi que le 4-Trifluorométhylbenzene diazonium. Les surfaces ainsi formées sur électrodes d'or PVD ont été caractérisées par différentes techniques d'analyses complémentaires afin de connaître au mieux la quantité de molécules fixées, ainsi que la mouillabilité de ces surfaces. Nous avons pu observer une différence d'hydrophobicité entre les espèces.

Des multicouches mixtes composées d'une quantité variable de chaque diazonium ont été formées par chronoampérométrie. Les résultats obtenus nous ont permis de mettre en évidence la formation de ces couches, et de caractériser leur taux de recouvrement, ainsi que le rapport entre les différents diazonium. Nous avons observé que le rapport des différents diazoniums greffés à la surface des électrodes était différent de celui des sels de diazonium en solution.

L'étude de ce type de système permet d'élargir les connaissances sur la formation de couches mixtes, et donne une base pour la compréhension des mécanismes mis en jeu. Une étude complémentaire de comparaison entre d'autres sels de diazonium fluorés pourrait être faite afin de confirmer ou réfuter leur caractère préférentiel de greffage vis-à-vis du NBD.

Réussir à greffer sur une surface des molécules aux propriétés différentes permet d'envisager quelques applications, comme dans le domaine des capteurs par exemple. Il est possible d'imaginer une surface présentant une molécule « hôte », qui lorsqu'elle capte une molécule « invitée » change le signal électrochimique d'une deuxième molécule également greffée sur la surface.

6. Annexes



Annexe 1: distribution du taux de recouvrement en fonction du rapport NBD / CF₃