

**Laboratoire :** MOLTECH-Anjou

**Titre du sujet de thèse :** Vers l'élaboration de surfaces modifiées par des monocouches organiques mixtes issues de la réduction de précurseurs diazoniums.

**Directeur de thèse :** Eric Levillain - [eric.levillain@univ-angers.fr](mailto:eric.levillain@univ-angers.fr) - 02-41-73-50-95

**Co-directeur de thèse :** Tony Breton - [tony.breton@univ-angers.fr](mailto:tony.breton@univ-angers.fr) - 02-41-73-53-76

**Co-encadrante de thèse :** Christelle Gautier - [christelle.gautier@univ-angers.fr](mailto:christelle.gautier@univ-angers.fr) - 02-41-73-53-76

**Financement :** Allocation doctorale de l'Université d'Angers

### **Présentation du sujet :**

La fonctionnalisation de surfaces par une monocouche organique constituée de molécules d'intérêt présente des applications dans une multitude de domaines (capteurs chimiques ou biologiques, catalyse...). Pour que de tels dispositifs puissent avoir une efficacité optimale, il est essentiel de contrôler la répartition des espèces sur la surface afin de limiter la gêne occasionnée par la proximité des espèces immobilisées.

La stratégie envisagée pour les monocouches auto-assemblées - surfaces modèles organisées et reproductibles - est la dilution du motif d'intérêt avec des molécules "passives" afin de faciliter l'accessibilité des sites de surface vis-à-vis d'analytes provenant du milieu extérieur [1-2]. Cependant ces matériaux modèles sont peu robustes en raison de l'absence de liaison covalente entre le substrat et les molécules greffées et donc, peu utilisables pour des applications.

Dans le cadre de cette thèse, nous proposons une approche "plus robuste" en fonctionnalisant des surfaces conductrices via la réduction de précurseurs diazoniums, qui conduit chimiquement à des liaisons covalentes.

De récents travaux effectués au sein de notre équipe ont montré que le contrôle de la polymérisation radicalaire durant l'électro-réduction des espèces diazotées par piégeage des radicaux formés permettait de préparer des surfaces stables, reproductibles et robustes allant de la monocouche à quelques couches organiques [2].

L'objectif de cette thèse est de mettre à profit ces acquis pour développer une plateforme de post-fonctionnalisation originale afin d'élaborer des (mono)couches organiques mixtes.

Après avoir confirmé la faisabilité de cette approche, le travail de thèse s'orientera vers l'établissement de relations de type structure/propriétés puis, vers l'étude de réactivités interfaciales dans le domaine de l'électrochimie telles que l'électrocatalyse, la transduction électrochimie, la photo-modulation assisté par transfert d'électrons ... etc.

La maîtrise scientifique du projet sera renforcée par la mise en place d'un co-encadrement transdisciplinaire électrochimie / synthèse organique / caractérisation physique.

### **Profil du candidat :**

Le ou la candidat(e) doit avoir des connaissances avérées en électrochimie, chimie organique et spectroscopie. Une mention au minimum "Assez Bien" au Master 2 est requise.

### **Références :**

1. O. Aleveque, T. Breton, E. Levillain. *Electrocatalytic activity of nitroxyl mixed self-assembled monolayers: combined effects of the nanoscale organization and the composition*. **Soft Matter**, 2012, 8(14) 3875-3880.
2. P.-Y. Blanchard, S. Boisard, M. Dias, T. Breton, C. Gautier, E. Levillain. *Electrochemical transduction on self-assembled monolayers: are covalent links essential?* **Langmuir**, 2012, 28 (33), 12067–12070.
3. T. Menanteau, E. Levillain, T. Breton *Electrografting via Diazonium Chemistry: From Multilayer to Monolayer Using Radical Scavenger*, **Chemistry of Materials**, 2013, 25, 2905-2909.