



**HAL**  
open science

# Fonctionnalisation chimique du graphène, : vers des matériaux bidimensionnels photo actifs pour la reconnaissance et l'électronique moléculaire

Hugo Bares

► **To cite this version:**

Hugo Bares. Fonctionnalisation chimique du graphène, : vers des matériaux bidimensionnels photo actifs pour la reconnaissance et l'électronique moléculaire. Chimie organique. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0400 . tel-01325244

**HAL Id: tel-01325244**

**<https://theses.hal.science/tel-01325244v1>**

Submitted on 2 Jun 2016

**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.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES  
SPÉCIALITÉ : CHIMIE ORGANIQUE

Par Hugo BARÈS

---

**FONCTIONNALISATION CHIMIQUE DU GRAPHÈNE**

**Vers des matériaux bidimensionnels photo-actifs  
pour la reconnaissance et l'électronique moléculaire**

---

Sous la direction de : Dr. Dario BASSANI et Pr. Jean-Baptiste VERLHAC

Soutenue le 1<sup>er</sup> Décembre 2015

Membres du jury :

M. FAGES, Frédéric  
M. NIERENGARTEN, Jean-François  
M. ORGIU, Emanuele  
M. BONHOMMEAU Sébastien  
M. BASSANI, Dario  
M. VERLHAC, Jean-Baptiste

Professeur, Aix Marseille Université,  
Professeur, Univ. de Strasbourg  
Maître de conférences, Univ. de Strasbourg  
Maître de conférences, Univ. de Bordeaux  
Directeur de recherche, Univ. de Bordeaux  
Professeur, Univ. de Bordeaux

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Directeur de thèse



# Fonctionnalisation chimique du graphène

## Résumé

Depuis la découverte des propriétés physiques et électroniques du graphène, un très grand nombre de méthodes visant à produire et modifier chimiquement le graphène ont été développées afin d'étendre et améliorer ses capacités en vue de futures applications. Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont porté sur une méthode d'exfoliation du graphite en phase liquide assistée d'une réaction de cycloaddition réversible. Cette approche repose sur la réaction de Diels-Alder entre le graphite et un diène masqué très réactif, et se révèle être très efficace dans des solvants organiques volatils qui ne permettent pas l'exfoliation directe du graphite. L'introduction de groupements fonctionnels sur le diène a permis de moduler les propriétés de surface de films de graphène, ainsi que de post-fonctionnaliser les feuillets de graphène afin d'apporter une plus-value au matériau.

**Mots clés :** Graphène, Exfoliation en phase liquide, Fonctionnalisation du graphène, Réaction de Diels-Alder

---

## Chemical functionalization of graphene

### Abstract

Since the discovery of the exciting properties of graphene, many techniques to produce and chemically modify graphene have been developed in order to expand and improve its properties in view of future applications. The study presented in this thesis focus on a process for the chemically-assisted exfoliation of graphite based on a reversible cycloaddition reaction. It relies on the Diels-Alder reaction between graphite and a highly reactive masked diene, and it is effective even in solvents that are otherwise ineffective for exfoliation of graphite. Furthermore, it is possible to introduce functional groups on the diene, thereby enabling the tuning of the surface properties of graphene, as well as the post-functionalization of graphene sheets.

**Keywords :** Graphene, Liquid-phase exfoliation, Graphene functionalization, Diels-Alder reaction

---

### Unité de recherche

Institut des Sciences Moléculaires, CNRS UMR 5255 – Université de Bordeaux, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence





# Remerciements

---

Cette thèse est l'aboutissement de trois années de travail réalisées sous la direction du Dr. Dario Bassani et du Pr. Jean-Baptiste Verlhac à l'Institut des Sciences Moléculaires de l'Université de Bordeaux au sein du groupe Nanostructures Organiques (NEO). Je remercie le Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche et l'Université de Bordeaux pour le financement de cette thèse.

Je tiens à remercier tous les membres du jury d'avoir acceptés d'évaluer cette thèse et pour la qualité de la discussion au cours de la soutenance :

M. Jean-François Nierengarten, Professeur à l'Université de Strasbourg et M. Emanuele Orgiu, Maître de conférences à l'Université de Strasbourg, pour avoir jugés ce manuscrit et d'en avoir été les rapporteurs.

M. Sébastien Bonhommeau, Maître de conférences à l'Université de Bordeaux, qui m'a accueilli dans son équipe pour accomplir les études de spectroscopies. Je le remercie pour son aide et sa disponibilité au cours de ces trois ans, qui m'ont permis de développer de nouvelles compétences.

M. Frédéric Fages, Professeur à Aix-Marseille Université, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

Je remercie tout spécialement Jean-Baptiste Verlhac et Dario Bassani, mes directeurs de thèse, pour m'avoir accordé leur confiance et pour m'avoir épaulé au cours de ces trois années. Cela m'a permis d'apprendre beaucoup sur un sujet nouveau et pluridisciplinaire très intéressant qu'est la chimie du graphène, et qui guidera mon futur professionnel.

Je souhaite ensuite remercier toutes les personnes qui ont travaillé sur ce projet et sur l'analyse du graphène : Christine Labrugère (Placamat) pour la spectroscopie XPS, Elisabeth Sellier et Sonia Buffière (ICMCB) pour les études de microscopie électronique à transmission, Dr. Luc Vellutini (ISM) pour les mesures d'angle de contact, Dr. Lionel Hirsch et Gildas Laurans (IMS) pour les mesures de résistance, Drs. Philippe Poulin et Alain Pénicaud (CRPP) pour les études sur les nanotubes de carbone, ainsi que tous les membres du CESAMO, Claire, Noël, Jean-Michel, Patricia, pour les études RMN et les analyses en spectrométrie de masse.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres titulaires du groupe NEO, Jean-Luc Pozzo, Jean-Marc Vincent, Brigitte Bibal, Nathan McClenaghan, André Del Guerzo, Dominique Lastécouères, Jean-Pierre Desvergnès ainsi que Pascale Godard, Clothilde Davies et Damien Jardel pour leur accueil et leur disponibilité.

Au cours de ces six années au sein de l'Institut (depuis le stage de Licence), j'ai eu la chance de rencontrer de nombreuses personnes qui m'auront chacun beaucoup apporté. Je souhaite saluer et remercier les membres du groupe SMB qui m'ont fait découvrir l'univers de la chimie, Éric Fouquet, François-Xavier Felpin, Magali Szlosek Pinaud, Sandy. Je remercie tous ceux que j'ai côtoyés ici, Paul, Alex, Clément, Benjamin, Jonathan, Thomas, Jurgen, Murielle, les astrucos Amalia et Christophe ainsi que les amis, Cybille aka Cybillus, Marie « Guy Roux », Captain Doud, Antho CTC Martin, avec qui ça a été un plaisir de travailler, discuter, potiner, etc etc ! Je remercie également mes collègues du groupe NEO pour les bons moments partagés au labo durant ces trois ans, Rédouane, Cédric, Robin, HP, Peter, Arnaud, Sergeï, Arka, Mitasree, Quentin, Alejandro, sans oublier les indispensables Kars « teef/je moeder », Philip « devil eyes », Marcello aka Marshmallow et Mykhaylo the crazy ukrainian post-doc.

Je souhaite ensuite remercier tous mes coéquipiers du BEC Rugby pour toutes ces années à prendre du plaisir sur et en dehors du terrain à vos côtés, et tout particulièrement les inconditionnels du Marcel.

Je tiens également à remercier la team des demi-neurons du quiz du lundi et des soirées en tout genre : Pauline, Sarah, Adrien, Matthieu, Jean et Alice (même personne maintenant...), Julia, mon p'tit Tioum, qui m'ont permis de décompresser quand il le fallait et qui m'ont toujours soutenu et encouragé. Merci aussi à Olivia pour tous ces moments passés ensemble depuis la Licence.

Enfin, je remercie de tout mon cœur ma famille, mes sœurs, mes parents, mes grands-parents pour leur éternel soutien et tout leur amour. Pour finir, je remercie l'élue de mon cœur, Lucie, avec qui je me suis construit tout au long de cette thèse et qui a toujours été là dans les bons moments comme dans les moments plus difficiles.

# Tables des matières

---

Introduction générale .....	5
-----------------------------	---

## Chapitre I : Les formes allotropiques du carbone

<b>1 Le graphène .....</b>	<b>11</b>
1.1 Structure cristallographique et électronique du graphène .....	12
1.2 Propriétés physiques et chimiques du graphène .....	14
1.2.1 Propriétés électroniques .....	14
1.2.2 Propriétés optiques.....	14
1.2.3 Propriétés mécaniques.....	15
1.2.4 Propriétés thermiques.....	16
1.2.5 Propriétés chimiques .....	17
1.3 Méthodes de préparation du graphène .....	18
1.3.1 Exfoliation micromécanique .....	18
1.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	19
1.3.3 Croissance épitaxiale à partir de carbure de silicium (SiC).....	20
1.3.4 Méthode chimique.....	20
1.3.5 Exfoliation du graphite en solution.....	21
1.4 Fonctionnalisation chimique du graphène .....	25
1.4.1 Approche non-covalente.....	25
1.4.2 Approche covalente .....	28
<b>2 Les nanotubes de carbone .....</b>	<b>43</b>
2.1 Structure et propriétés .....	43
2.2 Synthèse .....	46
2.3 Fonctionnalisation chimique des nanotubes de carbone .....	48
2.3.1 Fonctionnalisation non-covalente .....	48
2.3.2 Fonctionnalisation covalente.....	50

<b>3 Les fullerènes .....</b>	<b>52</b>
3.1 Synthèse du C <sub>60</sub> .....	52
3.2 Propriétés structurales et physiques du C <sub>60</sub> .....	52
3.3 Fonctionnalisation du C <sub>60</sub> .....	54

## Chapitre II : La réaction de Diels-Alder

<b>1 La réaction de Diels-Alder .....</b>	<b>65</b>
1.1 Description .....	65
1.2 La réaction de rétro Diels-Alder .....	71
<b>2 Application de la réaction de Diels-Alder à la fonctionnalisation de nanostructures carbonées .....</b>	<b>73</b>
<b>3 Introduction du concept de diène masqué .....</b>	<b>77</b>

## Chapitre III : Préparation de graphène fonctionnalisé à partir de graphite *via* la réaction de Diels-Alder

<b>1 Production de graphène fonctionnalisé par l'anthrone .....</b>	<b>86</b>
1.1 Méthode de préparation.....	86
1.2 Evidence de l'exfoliation du graphite en graphène. ....	90
1.3 Rétro-Diels-Alder .....	96
<b>2 Préparation d'adduits de graphène fonctionnalisés par des dérivés de l'anthrone.....</b>	<b>99</b>
2.1 Synthèse des dérivés de l'anthrone.....	99
2.2 Exfoliation du graphite à l'aide de dérivés d'anthrone.....	103
2.3 Modification des propriétés de surface .....	106
<b>3 Préparation d'adduits de graphène en milieu aqueux.....</b>	<b>109</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>116</b>

# Chapitre IV : Applications des solutions de graphène fonctionnalisés

<b>1 Fabrication de films transparents conducteurs .....</b>	<b>121</b>
1.1 Fabrication des films.....	122
1.2 Caractérisation des films et de leurs propriétés conductrices .....	123
<b>2 Post-fonctionnalisation des adduits de graphène .....</b>	<b>130</b>
2.1 Introduction d'un complexe de Ruthénium.....	131
2.1.1 Synthèse du complexe .....	131
2.1.2 Post-fonctionnalisation des adduits de graphène.....	133
2.2 Introduction d'une biomolécule, la D-biotine .....	141
<b>3 Applications de la méthode Diels-Alder pour la fonctionnalisation d'autres nanostructures carbonées .....</b>	<b>147</b>
3.1 Fonctionnalisation covalente du C <sub>60</sub> .....	147
3.2 Solubilisation et fonctionnalisation des nanotubes de carbone. ....	156
<b>Conclusion .....</b>	<b>160</b>
Conclusion générale .....	163
Abréviations .....	167
Experimental part .....	169



# Introduction générale

---

Face à l'évolution perpétuelle de notre société, les enjeux technologiques, énergétiques et environnementaux sont continuellement redéfinis. Les entreprises recherchent des matériaux toujours plus performants permettant de répondre à la demande du marché. La miniaturisation, la résistance, la légèreté et même la flexibilité, sont autant de nouveaux paramètres qu'il faut maintenant prendre en compte lors de la conception de produits manufacturés de haute qualité. Ces nouvelles variables ont alors montré les limites des matériaux en place comme le silicium que l'on retrouve dans la majorité des composants électroniques à base de transistors et circuits intégrés, mais aussi l'oxyde d'indium-étain (ITO) le matériau conducteur transparent le plus utilisé pour fabriquer des piles photovoltaïques et des diodes électroluminescentes.

L'émergence des nanomatériaux lors des deux dernières décennies a ouvert la voie à une révolution, en particulier lors de la découverte des propriétés uniques du graphène en 2004. Le graphène a alors été présenté comme le « matériau du futur » ou le « matériau miracle » et a été très étudié pour identifier ses propriétés et leur origine. Grâce à ses nombreuses très bonnes caractéristiques (conducteur d'électricité et de chaleur, transparent, résistant aux contraintes mécaniques, finesse, légèreté, etc), une multitude d'applications innovantes ont été imaginées pour répondre aux attentes du marché. A ce jour, les produits à base de graphène ne sont pas légion sur le marché en raison de la difficulté de préparation du graphène de qualité et du coût de la production pour des quantités industrielles. Les promesses placées dans le graphène, notamment pour la conception d'écrans tactiles flexibles, ne sont pas encore tenues mais cela ne fait qu'une dizaine d'années que le matériau a été découvert et le développement d'applications à partir du graphène a débuté il y a peu. Les progrès récents de la recherche sur le graphène laisse penser que les premiers écrans tactiles et photovoltaïques pourront être commercialisables d'ici une dizaine d'années avec un coût de fabrication viable.

Le contexte général autour des allotropes du carbone et des nanostructures carbonées que sont le graphène, les nanotubes de carbone et le  $C_{60}$  sera énoncé de manière non exhaustive dans le premier chapitre. Leur structure, leurs propriétés



intrinsèques ainsi que leurs méthodes de préparation seront présentées. Nous aborderons aussi les différentes voies de fonctionnalisation de ces matériaux.

La deuxième partie présentera la cycloaddition [4+2] de Diels-Alder et ses généralités ainsi que l'application de cette réaction pour la fonctionnalisation des différentes nanostructures carbonées. Le concept de diène masqué, utilisé dans la suite de ce manuscrit, sera ensuite introduit et défini.

Le troisième chapitre portera sur la préparation de graphène selon un procédé d'exfoliation en phase liquide. La méthode présentée utilise une réaction de cycloaddition réversible avec un diène masqué, ce qui permet la solubilisation des feuillets de graphène dans des solvants à bas point d'ébullition. Ce dernier critère est souvent recherché pour la production de graphène en solution mais est rarement rapporté. La technique sera étendue à des diènes substitués ce qui pourra entraîner une modification des propriétés de surface des films de graphène. L'utilisation d'un composé hydrophile permettra la production de graphène en milieu aqueux, ainsi que la fabrication de films de graphène possédant une surface hydrophile.

Enfin, le dernier chapitre sera consacré aux applications et aux utilisations possibles des solutions de graphène produites. La fabrication de films transparents conducteurs sera étudiée, de même que la post-fonctionnalisation des feuillets de graphène en introduisant de façon covalente des molécules pouvant amener une valorisation du graphène produit, grâce aux propriétés de celles-ci. La compatibilité de la méthode de fonctionnalisation avec d'autres nanostructures carbonées sera aussi démontrée sur le C<sub>60</sub> et les nanotubes de carbone.

# Chapitre I

---

## Les Formes Allotropiques du Carbone

---

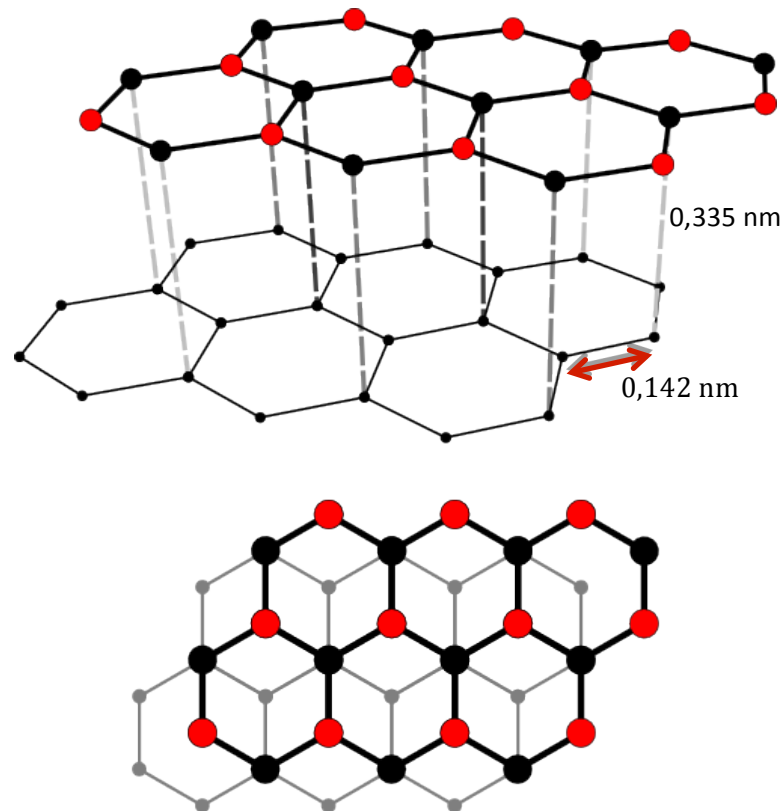
<b>1</b>	<b>Le graphène</b>	<b>11</b>
1.1	Structure cristallographique et électronique du graphène	12
1.2	Propriétés physiques et chimiques du graphène	14
1.2.1	Propriétés électroniques	14
1.2.2	Propriétés optiques	14
1.2.3	Propriétés mécaniques	15
1.2.4	Propriétés thermiques	16
1.2.5	Propriétés chimiques	17
1.3	Méthodes de préparation du graphène	18
1.3.1	Exfoliation micromécanique	18
1.3.2	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	19
1.3.3	Croissance épitaxiale à partir de carbure de silicium (SiC)	20
1.3.4	Méthode chimique	20
1.3.5	Exfoliation du graphite en solution	21
1.4	Fonctionnalisation chimique du graphène	25
1.4.1	Approche non-covalente	25
1.4.2	Approche covalente	28
<b>2</b>	<b>Les nanotubes de carbone</b>	<b>43</b>
2.1	Structure et propriétés	43
2.2	Synthèse	46
2.3	Fonctionnalisation chimique des nanotubes de carbone	48
2.3.1	Fonctionnalisation non covalente	48
2.3.2	Fonctionnalisation covalente	50
<b>3</b>	<b>Les fullerènes</b>	<b>52</b>
3.1	Synthèse du C <sub>60</sub>	52
3.2	Propriétés structurales et physiques du C <sub>60</sub>	52
3.3	Fonctionnalisation du C <sub>60</sub>	54



Le carbone est l'élément de base de la vie sur terre et un des principaux composants des êtres vivants. Il est ainsi à l'origine de la chimie organique qui peut être définie comme la chimie du carbone et de ses composés. Ce rôle important du carbone est dû à sa tétravalence et sa haute capacité de caténation qui permet la formation de longues structures par le biais de liaisons covalentes fortes. Ainsi, le carbone peut créer trois types de liaisons chimiques, simples, doubles ou triples, avec des géométries et des longueurs différentes. Ces trois différentes liaisons entraînent la formation de diverses structures allotropiques du carbone, sous forme de carbone amorphe (charbon) et cristallisé, le diamant et le graphite étant les plus communs.

Le diamant est un minéral transparent qui possède une structure de carbones  $sp^3$  dans un réseau cubique faces centrées typique avec un motif répétitif de 8 atomes. Cela conduit à un cristal présentant la plus grande dureté et la meilleure conductivité thermique pour un matériau naturel. Ces propriétés déterminent l'application majeure des diamants dans la production d'outils de coupe et de polissage. Le diamant est naturellement produit sous de fortes pressions et températures dans le manteau terrestre. Des diamants peuvent aussi être synthétisés en reproduisant des conditions similaires<sup>1</sup> ou par déposition en phase vapeur.<sup>2</sup> Le diamant est métastable et il est en équilibre thermodynamique avec les autres formes allotropiques du carbone. Il se transforme en graphite avec une cinétique très lente de quelques milliards d'années.

Le graphite est la forme la plus stable du carbone à pression et température ambiante. Il se présente sous la forme d'un solide noir et friable. Il est composé d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  dans une structure plane de feuillets superposés. Dans chaque couche, les atomes sont ordonnés dans une maille de type « nid d'abeille » et les plans sont reliés entre eux par des interactions faibles de type Van der Waals avec une distance de 0,335 nm (Figure 1).



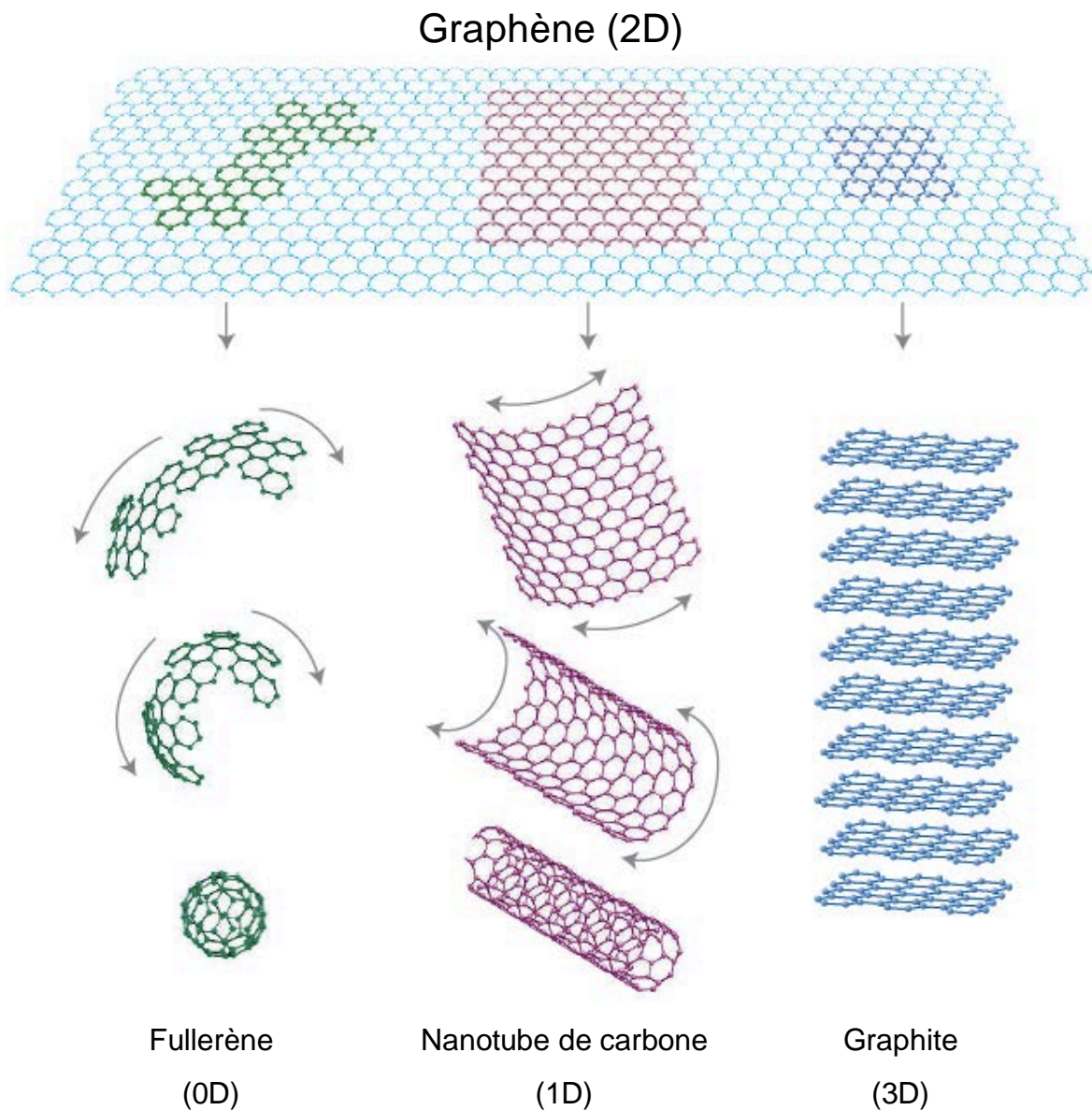
**Figure 1** : Structure du graphite (haut) et empilement de deux feuillets (bas).

En raison de cette structure en feuillets, ses propriétés physiques sont fortement anisotropes. Il se clive facilement et a une faible densité mais il est extrêmement résistant à la chaleur et quasiment inerte au contact d'autres matériaux, notamment métalliques. Le graphite est aussi un bon conducteur électrique, en raison de la délocalisation des électrons  $\pi$  de valence sur tous les plans (mobilité électronique de  $20\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ), et thermique (conductivité thermique de  $25$  à  $470\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Il peut alors être utilisé pour fabriquer des batteries, en tant qu'électrode, mais aussi comme matériau réfractaire ou lubrifiant.

Ces formes allotropiques du carbone étaient, jusqu'à ces 30 dernières années, les seules formes cristallines connues. Depuis, de nouvelles structures ont été synthétisées par l'homme, avec des propriétés physiques et structurales très intéressantes.

# 1 Le graphène

Le graphène est l'entité de base du graphite. Il se définit comme une monocouche plane d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  liés entre eux de façon covalente dans un réseau bidimensionnel de type « nid d'abeille ». C'est la composante de base des différentes nanostructures carbonées d'autre dimension telles que les fullerènes (0 D), les nanotubes de carbone (1 D) et le graphite (3 D) (Figure 2).

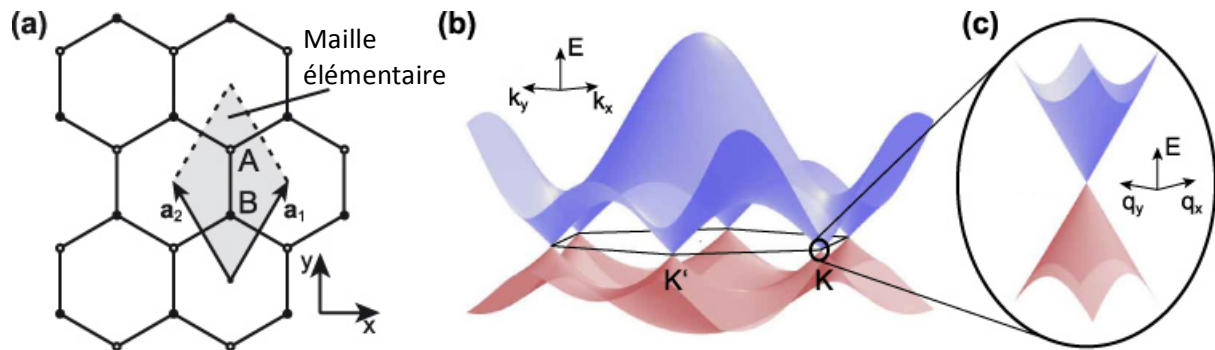


**Figure 2 :** Le graphène : entité de base des autres formes allotropiques du carbone.<sup>3</sup>

Le graphène a été isolé pour la première fois en 2004 par Andre Geim et Konstantin Novoselov, ce qui leur a valu le prix Nobel de Chimie en 2010.<sup>4</sup> Bien que l'existence du graphène avait été prédit dès les années 30, jamais de monofeuillets n'avaient été observés malgré de nombreuses tentatives. Cette découverte a représenté un réel bond en avant pour la compréhension et l'étude de la structure et des propriétés du carbone.

## 1.1 Structure cristallographique et électronique du graphène

Le graphène se présente sous une structure cristalline bidimensionnelle simple de type « nid d'abeille », où il existe deux types de carbone, A et B, qui ont chacun un environnement différent. Le réseau cristallin du graphène est alors décrit comme un réseau hexagonal avec un motif de deux atomes (A et B) par maille élémentaire. Il peut aussi être représenté comme deux sous-réseaux hexagonaux, l'un d'atomes A et l'autre d'atomes B. Les paramètres de maille  $a_1$  et  $a_2$  sont définis par l'équation  $|a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a$ , où  $a$  est la longueur de la liaison entre deux carbones, d'une valeur de 1,42 Å (Figure 3). Dans cette structure, chaque atome de carbone est fortement lié à trois atomes adjacents avec un angle de 120°, et présente une orbitale  $p_z$  non hybridée perpendiculaire au plan du feuillet. Ces orbitales, à moitié remplies, se chevauchent et créent les bandes  $\pi$  (bande de valence) et  $\pi^*$  (bande de conduction) du graphène. C'est ce recouvrement et cette structure de bandes qui sont à l'origine des propriétés électroniques du graphène.



**Figure 3 :** Représentation de la structure cristalline en « nid d'abeille » (a), et de la structure de bande du graphène (b). Schématisation de la structure de bande à basse énergie avec deux cônes se rencontrant au point de Dirac K (c).<sup>5</sup>

En étudiant la structure de bande du graphène, il a été montré que les bandes de valence et de conduction ne sont pas séparées par une bande interdite (gap) comme dans un semi-conducteur, et ne se recouvrent pas comme dans un métal.<sup>6,7</sup> Elles se touchent en deux points non équivalents  $K$  et  $K'$ , appelés aussi points de Dirac, au bord de la première zone de Brillouin (Figure 3). De plus, il y a autant d'électrons que d'atomes de carbone, ce qui signifie que la bande de valence est pleine et la bande de conduction est vide. Le niveau de Fermi est alors au même niveau d'énergie que les points  $K$  et  $K'$ , soit à une énergie nulle. Le graphène est donc un semi-conducteur à gap nul et un semi-métal. Aussi, au voisinage du niveau de Fermi et du point  $K$  (ou  $K'$ ), la relation de dispersion est linéaire et s'écrit :

$$E_x(\vec{q}) = \pm \hbar v_F |\vec{q}|$$

où  $\vec{q}$  est le moment mesuré relatif au point de Dirac et  $v_F$  est la vitesse de Fermi d'une valeur de  $1.10^6$  m.s<sup>-1</sup>. L'énergie étant nulle au voisinage du point  $K$  (ou  $K'$ ), la masse effective des porteurs de charges peut aussi être considérée comme nulle dans cette région.<sup>4</sup> C'est ce qui permet de dire que les électrons du graphène sont « relativistes » avec une masse effective nulle et une vitesse égale à la vitesse de la lumière effective (vitesse de Fermi). Au voisinage du niveau de Fermi, il existe une symétrie entre bande de conduction et bande de valence et un électron dans cette zone appartient simultanément aux deux bandes.<sup>8,9</sup>

Cette structure de bande du graphène est une des particularités les plus intéressantes de ce matériau et est en partie responsable des propriétés étonnantes du graphène, notamment ses propriétés électroniques.



## 1.2 Propriétés physiques et chimiques du graphène

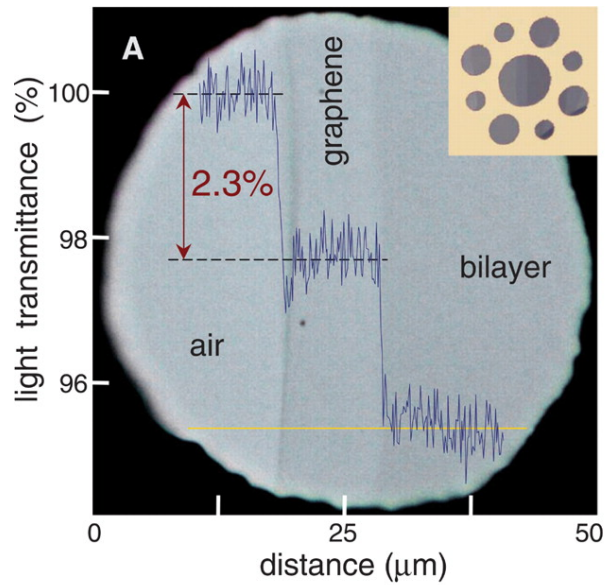
Grâce à ses propriétés structurales uniques, le graphène possède des propriétés physiques extraordinaires. Le réseau  $sp^2$  conjugué et la structure de bande du graphène laisse entrevoir la possibilité de conduire les électrons, mais aussi la chaleur, avec une grande efficacité. Sa finesse le rend transparent et il apparaît être très résistant aux contraintes mécaniques, ce qui peut aussi être un avantage pour l'élaboration de systèmes optoélectroniques et dans le domaine photovoltaïque. Il faut noter que la qualité du graphène varie en fonction de sa préparation et la présence de défauts résiduels dans la structure du graphène peut modifier ses propriétés intrinsèques. Ainsi, un mono-feuillet de graphène possède des propriétés différentes d'un bi-feuillet qui lui-même diffère d'un multi-feuillet. Les caractéristiques énoncées par la suite sont celles reportées pour une monocouche de graphène, produite par exfoliation micromécanique du graphite permettant d'obtenir la meilleure qualité de graphène.

### 1.2.1 Propriétés électroniques

D'après l'analyse de la structure de bande du graphène, décrite dans le paragraphe 1.1, le graphène est un semi-conducteur à gap nul où les électrons sont considérés comme des porteurs de charge sans masse au voisinage du niveau de Fermi. Cette caractéristique laisse penser que le graphène peut être un très bon conducteur avec une mobilité électronique importante.<sup>10</sup> En effet, des études expérimentales montrent que la mobilité électronique dans des puces électroniques à base de graphène suspendu peut aller au-delà de  $200\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .<sup>11-13</sup> Ces mobilités électroniques impressionnantes ne peuvent être observées qu'à basse température, entre 10 et 100 K.<sup>9</sup> Toutefois, des mobilités électroniques supérieures à  $15\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  peuvent être obtenues à température ambiante (300 K).<sup>4,8,9</sup>

### 1.2.2 Propriétés optiques

Une monocouche de graphène possède, expérimentalement, une transmittance de 97,7 % dans le domaine spectral du visible, soit une opacité de 2,3 %.<sup>14</sup>



**Figure 4 :** Photographie d'une ouverture de 50 µm partiellement couverte par une mono-couche et une bi-couche de graphène. Le profil linéaire montre l'intensité de la lumière blanche transmise le long de la ligne jaune. L'insert montre la forme de l'échantillon : un support métallique de 20 µm d'épaisseur présente plusieurs ouvertures de 20, 30, et 50 µm de diamètre avec des cristaux de graphène placés par-dessus.<sup>14</sup>

Théoriquement, la transmittance optique  $T$  est totalement en accord avec les résultats expérimentaux et est définie par l'équation<sup>15</sup> :

$$T = (1 + 1/2\pi\alpha)^{-2} \approx 97,7 \%$$

où  $\alpha$  est la constante de structure fine =  $2\pi e^2/hc \approx 1/137$ ,  $e$  est la charge électronique,  $c$  la vitesse de la lumière et  $h$  la constante de Planck. Et ce chiffre diminue linéairement avec le nombre de couche de graphène.

### 1.2.3 Propriétés mécaniques

Les formes allotropiques naturelles du carbone, le diamant et le graphite, possèdent une excellente résistance mécanique, affichant notamment un module de Young élevé. Cela se vérifie aussi avec le graphène, qui présente des propriétés mécaniques encore plus remarquables. En effet, les propriétés d'élasticité et de résistance à la rupture d'une monocouche de graphène non-supportée ont été mesurées à l'aide d'une technique de nano-indentation par microscopie à force atomique (AFM).<sup>16</sup> Un monofeuillet de graphène sans défauts présente alors un module de Young de 1,0 TPa et une résistance intrinsèque de 42 N.m<sup>-1</sup>, soit une contrainte intrinsèque de 130 GPa pour une monocouche de 0,335 nm d'épaisseur. La résistance intrinsèque peut être

définie comme la contrainte maximale qu'un matériau peut supporter en étant tiré ou étiré avant de se rompre, et elle est presque 200 fois supérieure à celle de l'acier dans le cas d'une monocouche de graphène sans défauts. Le graphène peut donc être considéré comme le plus résistant des matériaux connus, mais aussi le plus fin, ce qui fait de lui un élément viable pour la fabrication de matériaux composites plus résistants.

## 1.2.4 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques du graphène proviennent de la force et de l'anisotropie des liaisons  $sp^2$  dans le plan du feuillet. En effet, au niveau du centre de la zone de Brillouin, les fréquences des modes acoustiques transversal et longitudinal des phonons présentent des relations de dispersions linéaires  $\omega \approx v.q$  avec des vitesses  $v$  élevées, par exemple six fois plus que pour le silicium. Des simulations moléculaires dynamiques ont démontré que la conductivité thermique  $\kappa$  était dépendante de la température au-delà de 100 K, selon la relation  $\kappa \propto 1/T$ . Ces simulations ont prédit une conductivité thermique de l'ordre de  $6000 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  à température ambiante (300 K) pour un monofeuillet de graphène suspendu. En réalité, des conductivités thermiques de l'ordre de  $5300 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ , à 300 K, ont été mesurées pour des monofeuillets de graphène suspendus à l'aide d'une méthode optique non conventionnelle qui suit le déplacement Raman de la bande G du graphène.<sup>17</sup> La conductivité thermique d'un feuillet de graphène exfolié déposé sur un substrat  $\text{SiO}_2$  est de  $600 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ .<sup>18</sup> Cette valeur est très inférieure à celle obtenue dans le cas du graphène suspendu et peut être due à la fuite de phonons à travers l'interface graphène-substrat. Les propriétés thermiques du graphène vont avoir un intérêt particulier dans la conception de matériaux d'interface dans des systèmes électroniques ou optoélectroniques avancés. Intégré dans des matériaux composites, le graphène permet d'accentuer la conductivité thermique tout en régulant la chaleur émise,<sup>19</sup> ce qui est très important pour les appareillages électroniques qui utilisent des systèmes de refroidissement.

## 1.2.5 Propriétés chimiques

Le graphène possède une très grande surface spécifique, de 2630 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, largement supérieure à d'autres allotropes du carbone et pourrait donc être un très bon matériau pour adsorber des molécules, ou faire de la catalyse hétérogène ou diverses réactions à sa surface.<sup>20,21</sup> Théoriquement, le graphène peut être fonctionnalisé sur ses deux faces et sur les bords des feuillets. Bien que le graphène soit considéré comme chimiquement inerte (ou stable) en raison de son système  $\pi$ -conjugué « infini », une certaine réactivité a été observée vis-à-vis de certaines espèces très réactives. La formation d'une liaison covalente dans le plan du graphène conduit à la rupture d'une double liaison sp<sup>2</sup> et la création d'une simple liaison sp<sup>3</sup>. L'apparition d'un électron non apparié sur un carbone adjacent au site de réaction exalte la réactivité à ce niveau, provoquant des réactions en chaîne. De plus, un feuillet de graphène n'est en réalité pas totalement plat et présente des ondulations « intrinsèques » comme il l'a été démontré par des simulations de Monte Carlo<sup>22</sup> et microscopie électronique par transmission.<sup>23</sup> Ces courbures dans la structure du graphène sont des zones préférentiellement réactives à cause du déplacement de la densité électronique au-dessus du plan. Les bords des feuillets ont aussi un rôle important dans la réactivité du graphène. Ces bords peuvent être soit de type zig-zag, soit de type chaise. Dans le cas des bords de type zig-zag, il est plus difficile de former des cycles aromatiques que pour les bords de type chaise, et les orbitales frontières vont aussi y être plus localisées. Cela leur confère une structure thermodynamiquement moins stable qui peut expliquer leur plus forte réactivité comparée aux bords de type chaise.<sup>24</sup>

Le graphène possède un énorme potentiel pour être un constituant important de technologie future de par ses propriétés et ses capacités d'applications, en particulier dans le domaine des nanotechnologies. Il reste cependant à affirmer ce potentiel en proposant des voies de production de graphène de qualité adéquate afin de remplacer les matériaux déjà en place et développer de nouvelles applications.

## 1.3 Méthodes de préparation du graphène

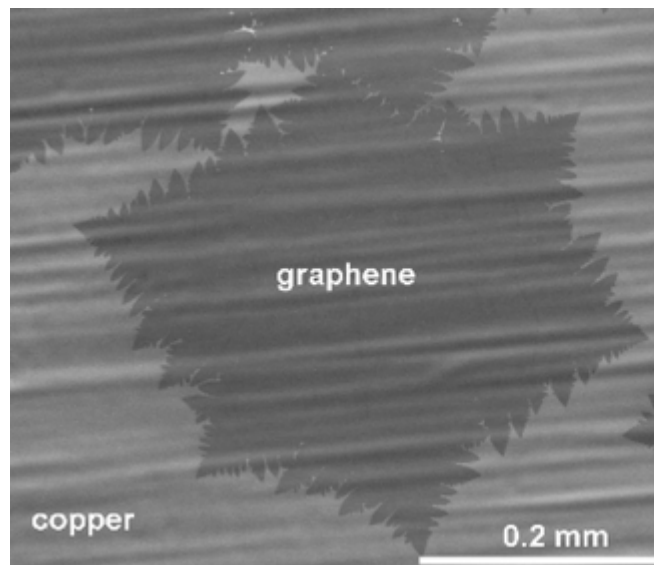
La découverte des propriétés du graphène a stimulé un grand nombre d'études ces dernières années afin de développer de nouvelles méthodes de production du graphène. Malgré ses qualités le graphène est difficilement exploitable à cause des problèmes liés à sa fabrication. Le défi est de développer une méthode de production à l'échelle industrielle tout en préservant les propriétés intrinsèques du graphène. Certaines approches permettent de produire des films de graphène de très bonne qualité mais en faible quantité. C'est le cas des méthodes dites « bottom-up », telles que la CVD, la décomposition thermique du carbure de silicium ou la synthèse chimique à partir d'assemblages moléculaires. Ces procédés utilisent des précurseurs carbonés pour faire croître des couches de graphène, généralement à très haute température. La préparation de feuillets de graphène est aussi possible directement à partir du graphite par exfoliation micromécanique, électrochimique, thermique ou chimique. Dans le dernier cas, différentes méthodes existent pour faciliter l'exfoliation en solution dont la modification chimique et l'utilisation de composés d'intercalation, de surfactants ou de solvants adéquats.

### 1.3.1 Exfoliation micromécanique

L'exfoliation micromécanique du graphite fut la méthode utilisée par Geim et Novoselov en 2004 pour préparer un monofeuillet de graphène.<sup>4</sup> Elle se base sur le clivage micromécanique répété du graphite à l'aide de ruban adhésif. Les feuillets obtenus sont ensuite transférés sur des substrats en oxyde de silicium. C'est pour le moment le procédé qui permet d'obtenir la meilleure qualité de graphène. La mobilité électronique est d'environ  $20\,000\text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  à température ambiante et elle peut monter jusqu'à des valeurs de l'ordre de  $10^7\text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  à très basse température (25 K).<sup>25</sup> Bien que ce procédé soit optimisé pour produire des monofeuillets de taille micrométrique (de 5 à 100  $\mu\text{m}$ ),<sup>26</sup> il ne peut pas être appliqué à la production de gros volumes. En effet, la forme, l'orientation et le nombre de couches des échantillons ne sont pas contrôlés et les feuillets obtenus sont spécifiquement utilisés pour des études fondamentales du graphène.

### 1.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La méthode CVD consiste à faire croître un cristal de graphène sur une surface métallique plane, généralement du cuivre ou du nickel, à partir de gaz carbonés, comme le méthane, l'éthylène ou le monoxyde de carbone, à haute température (1000 °C).<sup>27</sup> Le précurseur carboné se dissocie à haute température sur la surface catalytique, le carbone est dissous dans le métal, puis précipite à la surface durant le refroidissement.



**Figure 5 :** Formation d'un cristal de graphène par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression de méthane sur du cuivre à 1035 °C.<sup>28</sup>

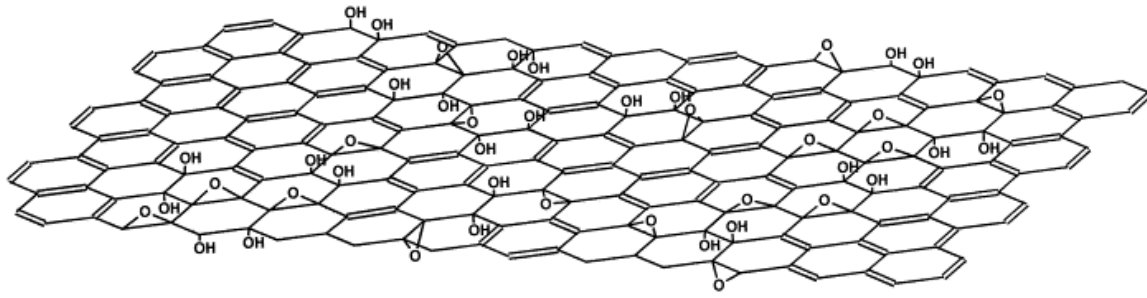
Les films produits peuvent atteindre des tailles allant jusqu'à 75 cm (30 pouces) et sont de très bonne qualité.<sup>29</sup> Cette technique est potentiellement applicable à l'échelle industrielle mais les coûts de production sont élevés. La morphologie et le nombre de couches des films obtenus sont aussi difficiles à contrôler.<sup>30,31</sup> De plus, une étape de transfert sur des substrats isolants est nécessaire ce qui peut contaminer les films ou provoquer la formation de défauts. Ces désavantages limitent pour l'instant la production à grande échelle mais la méthode CVD est une des voies les plus prometteuses pour la production massive de graphène de très bonne qualité. Ce graphène pourrait alors être utilisé dans la préparation de technologies innovantes comme des écrans tactiles, LCD ou OLED flexibles, ou de cellules photovoltaïques, entre autres.

### 1.3.3 Croissance épitaxiale à partir de carbure de silicium (SiC)

La croissance épitaxiale sur carbure de silicium, aussi appelée décomposition thermique du SiC,<sup>32</sup> est une voie analogue à la CVD. Ici, la méthode consiste à produire le graphène par décomposition thermique d'un cristal de SiC (très pur) à plus de 1000 °C.<sup>33</sup> Dès l'entrée dans le four, les atomes de silicium s'évaporent laissant les atomes de carbone se réarranger à la surface, formant une ou plusieurs couches de graphène épitaxié. Les films produits sont de très bonne qualité et de taille supérieure à 50 µm.<sup>34</sup> L'avantage de ce procédé est que les films sont directement disponibles sur substrat isolant (SiC) et une étape de transfert n'est pas nécessaire, contrairement à la méthode CVD. Néanmoins, les rendements sont assez faibles et les coûts de production très importants, notamment en raison du prix des substrats SiC. Ainsi, la préparation de grandes quantités de graphène par cette technique reste un défi, bien que le matériau formé trouve des applications dans l'élaboration de transistors, semi-conducteurs et autres systèmes électroniques haute fréquence.<sup>35</sup>

### 1.3.4 Méthode chimique

La voie chimique est une alternative qui s'est développée fortement pour produire du graphène à l'échelle industrielle et à bas coût. Elle repose sur l'oxydation du graphite en oxyde de graphite par traitement acide et oxydant, puis la dispersion de cet oxyde en solution par ultrason ou agitation. Les principales méthodes d'oxydation du graphite ont été développées par Hummers,<sup>36</sup> Brodie<sup>37</sup> et Staudenmaier,<sup>38</sup> et impliquent différents niveaux d'oxydation. Brodie et Staudenmaier utilisent un mélange d'acide nitrique et de chlorure de potassium alors que Hummers propose une combinaison d'acide sulfurique, de nitrate de sodium et de permanganate de potassium. En raison de la présence de groupements fonctionnels polaires à la surface (acide carboxylique, époxyde, alcool) et, par conséquent, d'un espace plus grand entre les feuillets, l'oxyde de graphite peut être exfolié facilement dans l'eau.<sup>39</sup>



**Figure 6 :** Structure schématique proposée (Lerf-Klinowski model) pour l'oxyde de graphène.<sup>40</sup>

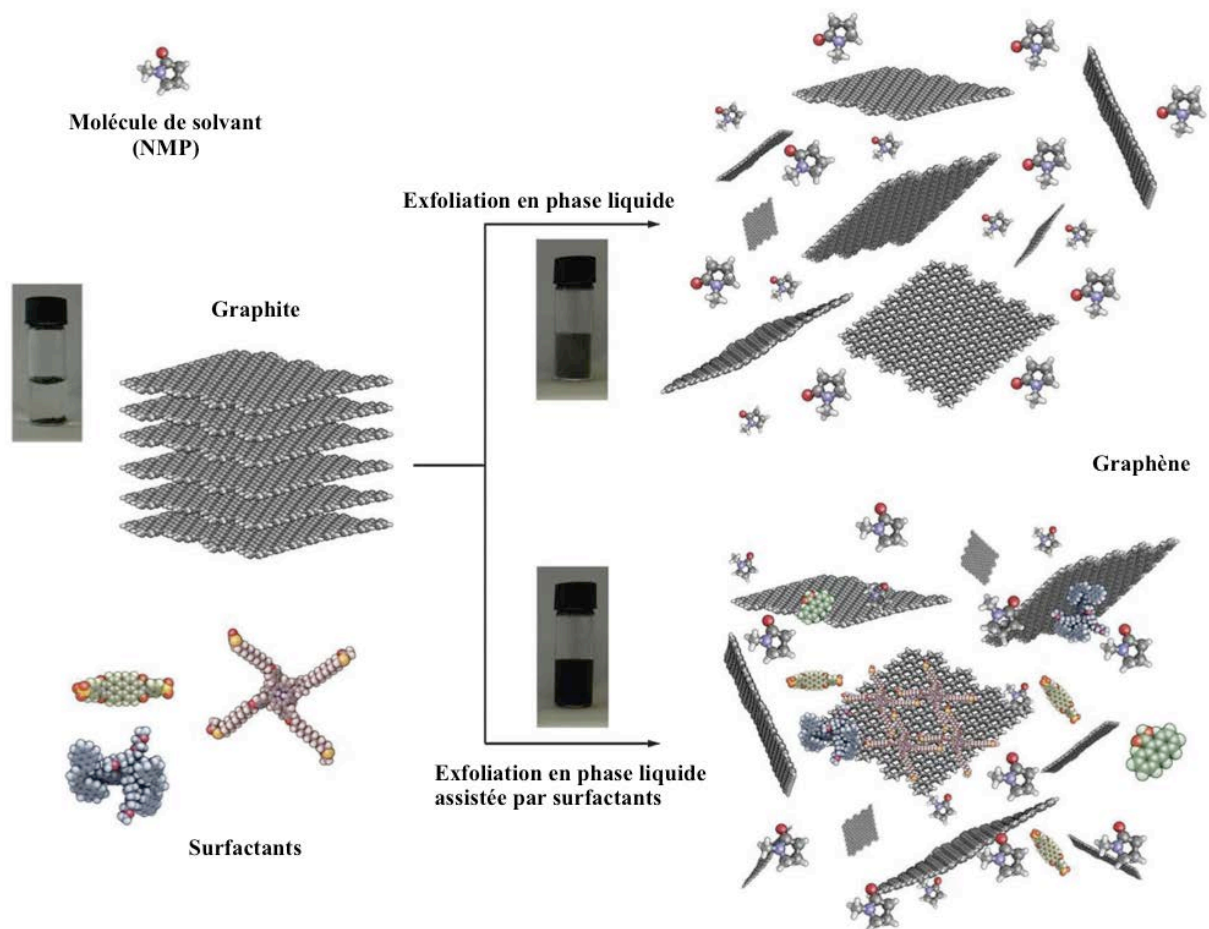
La présence de ces groupes améliore aussi l'affinité de surface du matériau et facilite la fonctionnalisation covalente pour des applications de ciblage, en tant que biocapteurs, par exemple. Malgré ces avantages, ce graphène modifié présente une conductivité électronique et thermique, et une résistance mécanique très inférieures à celles du graphène pur, en raison de la présence de défauts dans la structure de base. La conductivité électrique de l'oxyde de graphène est de  $0,02 \text{ S.m}^{-1}$ , ce qui en fait un matériau isolant.<sup>41</sup> Une certaine conductivité peut toutefois être retrouvée à hauteur de  $2420 \text{ S.m}^{-1}$  par réduction avec l'hydrate d'hydrazine,<sup>42</sup> mais sa faiblesse subsiste en raison de défauts résiduels permanents au sein de la maille structurale. Son fort potentiel de production de gros volume à bas coût et sa faible pureté font de l'oxyde de graphène réduit un bon candidat pour la conception d'encres ou de peintures conductrices, de nanocomposites polymères et d'électrodes pour batteries.

### 1.3.5 Exfoliation du graphite en solution

L'exfoliation du graphite en solution sans oxydation est une autre solution pour produire du graphène en grande quantité et à bas coût, avec une meilleure qualité que dans le cas de l'oxyde de graphène. Cette méthode consiste à disperser le graphite dans un solvant et séparer les feuillets à l'aide d'une assistance énergétique, généralement par l'emploi d'ultrasons. En comparaison avec l'oxyde de graphite, les espaces inter-feuillets sont beaucoup plus faibles dans le graphite et l'exfoliation sera donc plus difficile. Des solvants avec une tension de surface proche de  $40 \text{ mN.m}^{-1}$  (tels le *N*-méthyl-2-pyrrolidone, le *N,N*-diméthylformamide etc.) minimisent la tension interfaciale entre le solvant et le graphène et facilitent l'exfoliation.<sup>43</sup> L'utilisation d'agents d'intercalation et de surfactants permet d'augmenter l'espace inter-couche dans le graphite. Les



surfactants jouent aussi un rôle important pour l'exfoliation et la stabilisation du graphène dans des solvants polaires, en particulier dans l'eau.



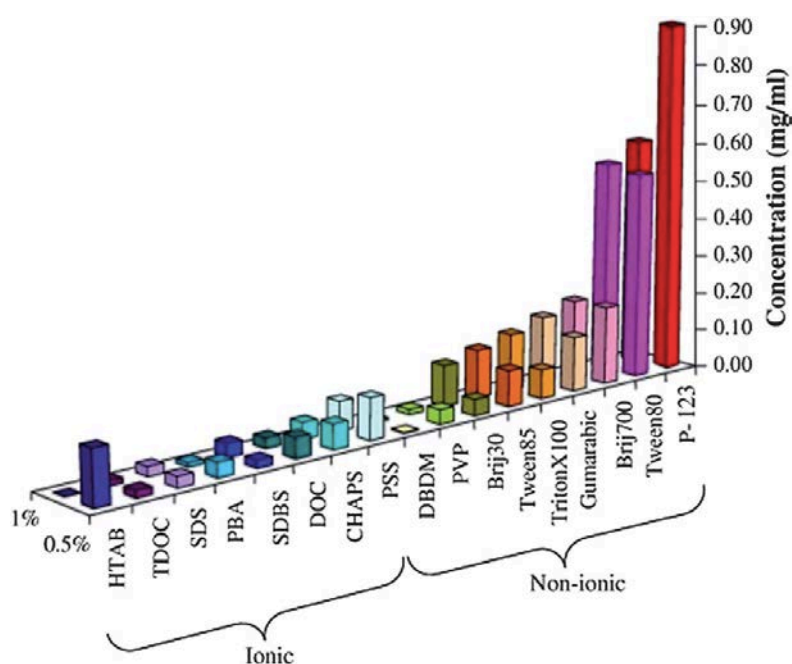
**Figure 7 :** Schématisation de la méthode d'exfoliation du graphite en solution en présence ou non de surfactants.<sup>44</sup>

La première exfoliation directe du graphite en solution a été accomplie dans le *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) par l'emploi d'ultrasons.<sup>43</sup> Le graphène obtenu ne subit pas de modification chimique et une étape de centrifugation permet de récupérer les feuillets exfoliés dans la solution surnageante (le graphite non-exfolié restant au fond du tube). La quasi-totalité du graphène dans la solution prélevée présente moins de 6 couches avec 28 % de monocouches. Cependant, le rendement est faible, environ 1 % massique, tout comme la concentration, de 0,01 mg.ml<sup>-1</sup>. Des films conducteurs de graphène (6500 S.m<sup>-1</sup>) peuvent néanmoins être produits à partir des solutions par simple filtration sous vide, démontrant la bonne qualité des feuillets produits. Des améliorations sont par la suite apportées pour augmenter les rendements de l'exfoliation et la solubilité du graphène dans les solvants organiques. Ainsi, l'utilisation

de solvants différents, augmente la solubilité à  $0,03 \text{ mg.ml}^{-1}$  dans l'orthodichlorobenzène,<sup>45</sup> et jusqu'à  $0,5 \text{ mg.ml}^{-1}$  dans la benzylamine.<sup>46</sup> Une autre amélioration des rendements consiste à rallonger le temps d'ultrasons et à utiliser des bains à ultrasons de plus faible puissance pour éviter de trop endommager les feuillets. Ainsi, l'exposition d'une poudre de graphite dans le NMP aux ultrasons pendant 460 heures produit des solutions stables à  $1,2 \text{ mg.ml}^{-1}$  comprenant plus de 90 % d'échantillons de moins de six couches et 20 % de monofeuillets.<sup>47</sup> Il faut noter que la taille moyenne des feuillets obtenus diminue par rapport à des temps sous ultrasons plus faibles, mais reste de l'ordre d'un micromètre. Une étude similaire permet l'obtention de solutions stables à  $1 \text{ mg.ml}^{-1}$  dans le *N,N*-diméthylformamide (DMF) par l'emploi d'ultrasons pendant 150 heures.<sup>48</sup> Les solvants utilisés dans ces études sont tous des solvants à haut point d'ébullition rendant difficile leur élimination pour des utilisations futures.

Un autre défi est de pouvoir produire des solutions stables de graphène dans l'eau. Cela est particulièrement difficile car le graphène est très hydrophobe et la tension de surface de l'eau ( $70 \text{ mN.m}^{-1}$ ) n'est pas favorable à la création de dispersions stables. L'emploi de surfactants est une solution possible afin d'assister l'exfoliation tout en stabilisant la dispersion de graphène en évitant la réaggrégation. La première exfoliation du graphite dans l'eau assistée d'un surfactant a été décrite en 2009 par l'équipe de J. N. Coleman avec l'utilisation du dodécylbenzènesulfonate de sodium.<sup>49</sup> Les solutions obtenues présentent des concentrations faibles, inférieures à  $0,01 \text{ mg.ml}^{-1}$ , avec une majorité de composés de moins de 6 couches et environ 10 % de monofeuillet. La faible conductivité des films préparés par filtration sous vide, de  $35 \text{ S.m}^{-1}$ , est causée par la présence du surfactant à la surface. Elle peut monter à  $1500 \text{ S.m}^{-1}$  après recuit et élimination partielle des molécules de surfactant. Comme dans le cas de l'exfoliation du graphite dans le NMP, des temps prolongés d'ultrasons à faible puissance, jusqu'à 400 heures, conduisent à une forte augmentation de la concentration des dispersions, jusqu'à  $0,3 \text{ mg.ml}^{-1}$ .<sup>50</sup> Depuis cette étude, une grande diversité de surfactants, ioniques et non-ioniques, a été testée. L'utilisation de différents surfactants ioniques conduit à la production de monofeuillets de graphène avec des rendements de l'ordre de 10%, et dans des concentrations de l'ordre de  $0,1 \text{ mg.ml}^{-1}$ . L'approche non-ionique, quant à elle, est bien plus performante que celle ionique (Figure 8).<sup>51</sup> Le meilleur résultat conduit à

des solutions stables à environ  $1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ , après deux heures sous ultrasons, en utilisant le copolymère tri-bloc Pluronic<sup>®</sup> P-123.<sup>52</sup>



**Figure 8 :** Concentrations de dispersions aqueuses de graphène obtenues à l'aide de surfactants ioniques et non-ioniques. Deux concentrations initiales en surfactants sont représentées (0,5 % et 1 % massique par volume).<sup>52</sup>

L'utilisation d'agents d'intercalation du graphite est aussi un moyen efficace de préparer le graphène par exfoliation du graphite en phase liquide. L'étape d'intercalation provoque une augmentation de la distance entre les couches afin de faciliter la séparation des feuillets. L'utilisation de sels tertiaires de potassium  $\text{K}(\text{THF})\text{C}_{24}$  ou  $\text{KC}_8$  comme composé d'intercalation par Pénicaud *et al.* conduit à la dissolution spontanée du graphite en solutions stables (mais sensibles à l'air) de graphène négativement chargé sans l'emploi d'ultrasons.<sup>53-55</sup> Cette méthode permet de produire des mono-feuillets de près de  $40 \mu\text{m}$  en taille et d'une épaisseur de  $0,4 \text{ nm}$  dans le NMP mais aussi dans des solvants plus volatils comme le THF ou le 2-méthyltétrahydrofurane. La méthode de préparation du graphène en solution à l'aide d'agents d'intercalation permet de produire de grands feuillets de graphène de bonne qualité. Toutefois, ces composés ont besoin d'être manipulés sous atmosphère contrôlée (ils s'oxydent à l'air).

La production de solutions stables et concentrées de graphène est un avantage pour la préparation de films fins continus pour leur incorporation dans des

appareillages électroniques. Le graphène en solution présente aussi l'intérêt de pouvoir être modifié facilement par une grande variété de procédés.

## 1.4 Fonctionnalisation chimique du graphène

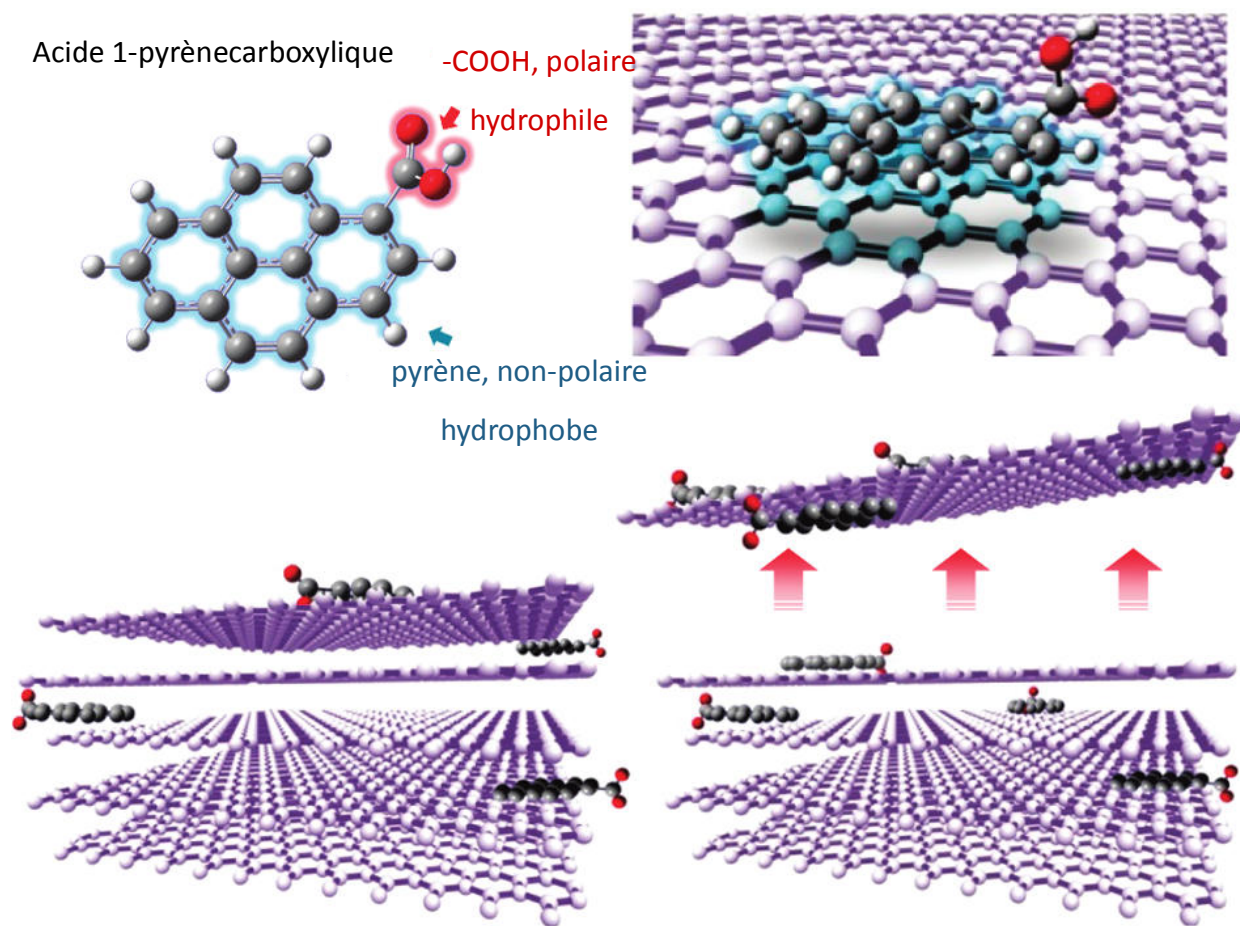
Le graphène possède des propriétés très prometteuses et potentiellement applicables dans diverses technologies pour une grande variété de domaines. Il reste maintenant à pouvoir transformer ces prémisses en réels matériaux fonctionnels. L'excellente conductivité électrique du graphène lui est conférée par l'absence de gap dans sa structure électronique. Cette particularité l'empêche pourtant d'être utilisé dans des transistors. En effet, en raison de son gap nul, il est impossible d'éteindre et allumer un système électronique à base de graphène. De plus, le graphène est insoluble dans une majorité de solvants organiques communs en raison des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les feuillets qui conduit à la réagrégation sous forme de graphite. Cela rend difficile la transposition des techniques de déposition (assemblage couche par couche, spin-coating, filtration) à l'échelle industrielle. L'utilisation de molécules organiques ou inorganiques adéquates permettant la fonctionnalisation chimique du graphène est une solution alternative à ces problèmes. En effet, la modification chimique du graphène peut entraîner l'altération des propriétés chimiques, structurales, électroniques du matériau, comme par exemple l'ouverture de la bande interdite ou rendre sa surface hydrophile. La fonctionnalisation chimique du graphène se présente selon deux approches : covalente et non-covalente. Ces deux approches seront décrites par la suite pour la fonctionnalisation du graphène à l'état quasi-pur.

### 1.4.1 Approche non-covalente

L'attrait principal de la fonctionnalisation non-covalente du graphène est de préserver le système  $\pi$ -conjugué. Cette approche est basée sur des interactions ou affinités faibles (interactions  $\pi$ , forces électrostatiques, hydrophobiques) entre la surface du feuillet et une molécule « partenaire de liaison ». Ce type de fonctionnalisation peut être accompli par l'adsorption de surfactants, de polymères ou de molécules aromatiques à la surface du graphène.

En se référant à la partie 1.3.5 sur l'exfoliation du graphite en solution, il a été reporté que le graphène pouvait être préparé en solution aqueuse à partir du graphite par l'emploi de surfactants, ioniques ou non-ioniques. Cette méthode est ainsi basée sur la fonctionnalisation non-covalente du graphène et offre des dispersions stables après l'utilisation d'ultrasons, avec des feuillets de 750 nm de long et de 1 à 4 couches d'épaisseur en moyenne.<sup>51</sup> Dans le cas des tensioactifs ioniques, ils sont adsorbés sur le graphène et transmettent une charge effective. Cela produit des forces électrostatiques de répulsion qui maintiennent les feuillets séparés et évitent leur agrégation. De même, les agents de surface non-ioniques possèdent un bloc hydrophobe et une longue partie hydrophile, et les solutions de graphène sont stabilisées par des forces de répulsion stériques. D'autres forces de répulsion peuvent entrer en jeu pour les surfactants non-ioniques contenant des groupements acides ou des liens éther qui interagissent avec l'eau.

La fonctionnalisation non-covalente est aussi possible par l'adsorption de molécules aromatiques comme des dérivés de pyrène,<sup>56,57</sup> de pérylène<sup>58,59</sup> ou de coronène.<sup>60</sup> Ces molécules possèdent une large partie aromatique plane et interagissent avec la surface conjuguée du graphène par l'intermédiaire d'interactions  $\pi$ - $\pi$ . Il est ainsi possible d'exfolier facilement le graphite en graphène dans des solutions aqueuses en utilisant par exemple l'acide 1-pyrènegarboxylique ou le 1-pyrènesulfonate de sodium.<sup>56,57,61</sup> Ces molécules forment des assemblages par des interactions  $\pi$  avec la surface graphitique. Dans un solvant polaire comme l'eau, et sous agitation, la partie non-polaire se fixe à la surface des feuillets ou pénètre entre les couches pour minimiser les forces hydrophobes entre l'eau et le graphite. Une agitation plus prolongée permet de séparer les feuillets du graphite en monofeuillets de graphène par incorporation d'un plus grand nombre de pyrènes (Figure 9).



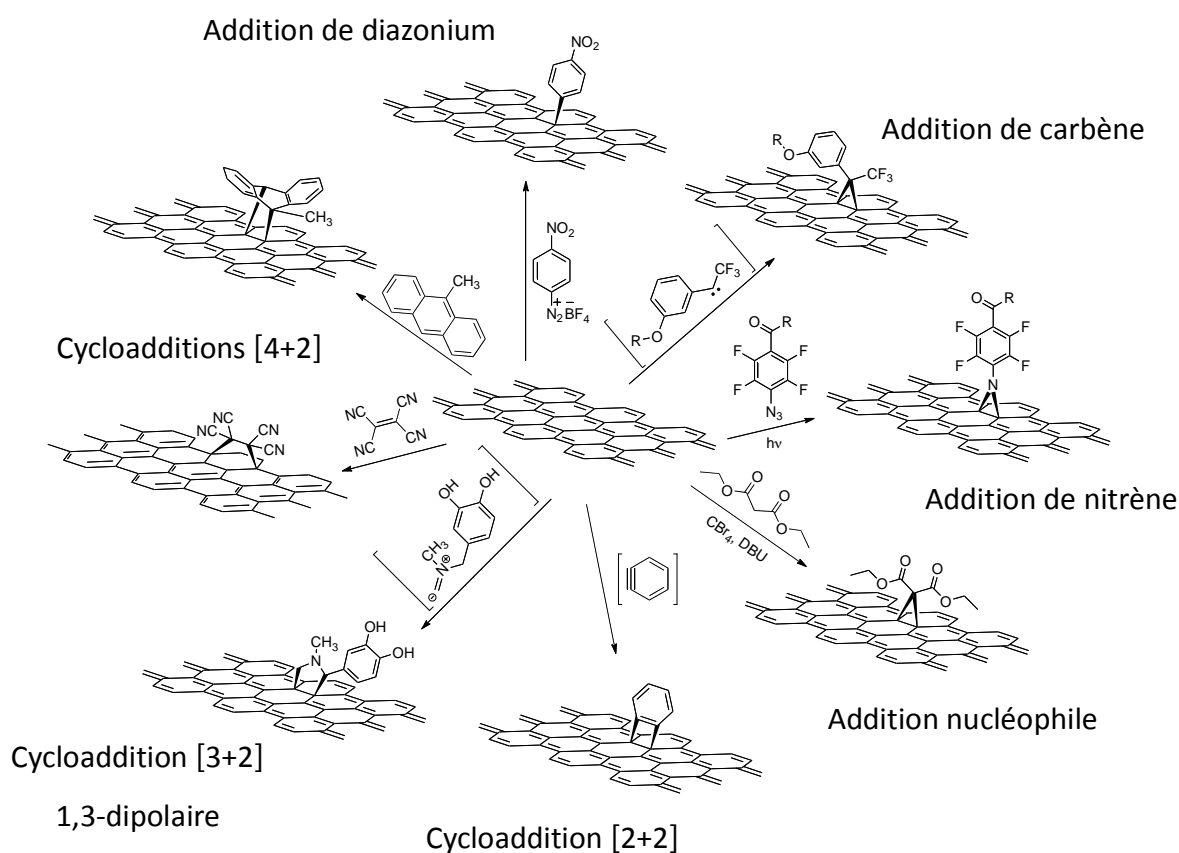
**Figure 9 :** Mécanisme de l'exfoliation et la fonctionnalisation du graphène par l'acide 1-pyrènedicarboxylique.<sup>56</sup>

L'acide 1-pyrènedicarboxylique et le 1-pyrènesulfonate de sodium présentent respectivement une fonction acide et un groupe sulfonique qui leur permet d'être soluble dans l'eau. L'électronégativité des groupements fonctionnels joue aussi un rôle important sur la force des interactions  $\pi$ - $\pi$  et par conséquent sur le rendement de l'exfoliation. En effet, la variation de la densité électronique à la surface des composés est induite par la polarisation du plan de pyrène, qui peut se traduire par le partage d'électrons  $\pi$  entre le graphène et le pyrène. La présence de groupements fonctionnels sur le pyrène peut modifier la position des électrons dans leur environnement proche. Un groupe électroattracteur diminue la densité électronique dans le plan du pyrène et augmente ainsi son affinité à accepter les électrons  $\pi$  du graphène. C'est pourquoi le 1-pyrènesulfonate de sodium permet de stabiliser un plus grand nombre de feuillets de graphène que l'acide 1-pyrènedicarboxylique.<sup>61</sup> Des dispersions de concentration de l'ordre de 0,8 à 1 mg.ml<sup>-1</sup> peuvent être préparées à l'aide 1-pyrènesulfonate de sodium.



## 1.4.2 Approche covalente

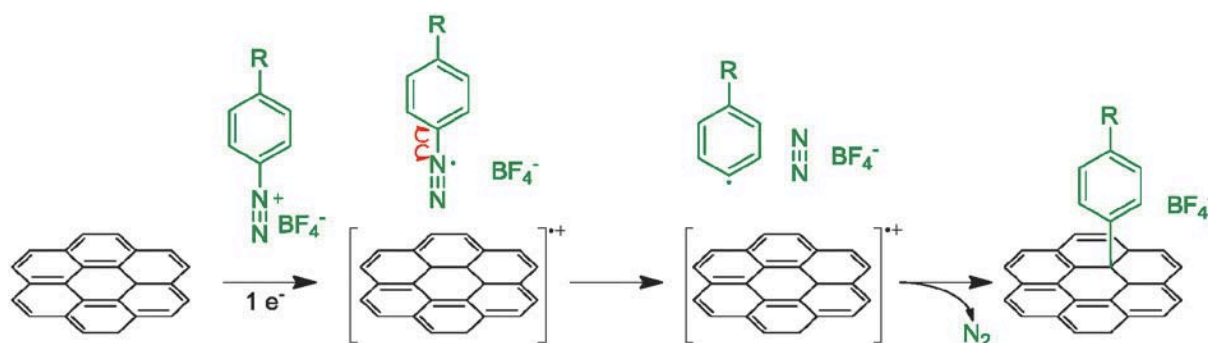
Tandis que la fonctionnalisation non-covalente du graphène cherche à conserver la structure  $\pi$ -conjuguée intacte et améliorer la conductivité par le dopage ou le transfert de charge, la chimie covalente aspire à perturber le réseau de carbone  $sp^2$  afin d'introduire une bande interdite dans la structure électronique du graphène, essentielle pour la fabrication de semi-conducteurs. La modification de surface est liée à la réhybridation d'atomes de carbone  $sp^2$  en carbones  $sp^3$  ce qui conduit à la diminution de la conjugaison électronique et par conséquent de la conductivité. La délocalisation des électrons  $\pi$  dans tout le réseau bidimensionnel rend le graphène plutôt inerte chimiquement. Des intermédiaires très réactifs devront être utilisés pour réagir efficacement avec le graphène. Dans la suite de ce travail, nous nous concentrerons sur la fonctionnalisation du squelette carboné  $sp^2$  du graphène par des méthodes usuelles de la chimie de synthèse. Des réactions d'addition de partenaires très réactifs tels que des radicaux libres, des carbènes, des nitrènes ainsi que des réactions d'addition nucléophile et de cycloaddition seront décrites.



**Figure 10 :** Exemples de réactions employées pour la fonctionnalisation du graphène.

### Addition de radicaux libres

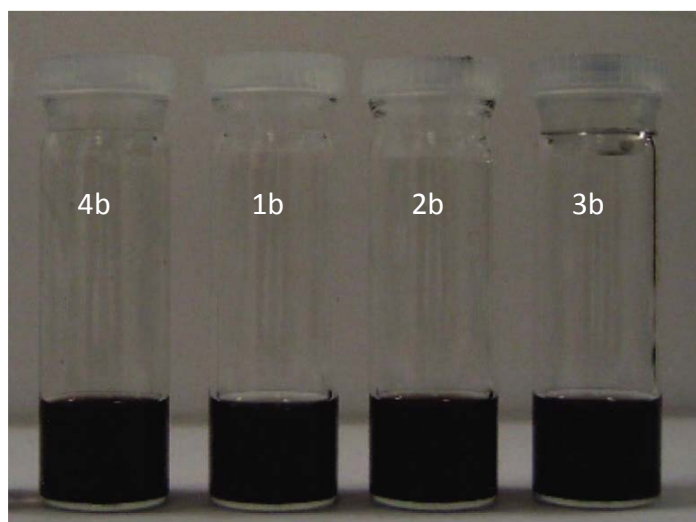
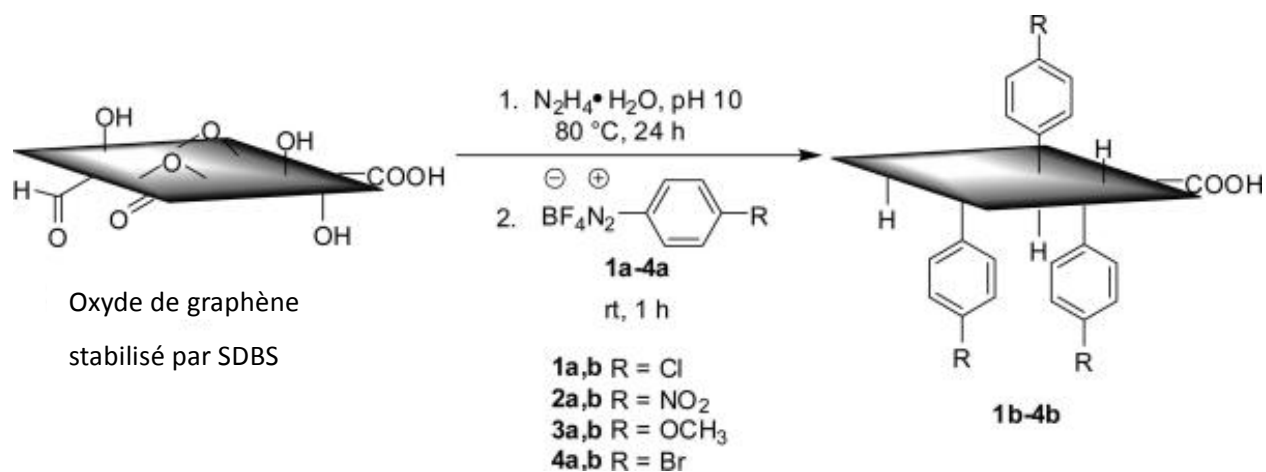
L'addition radicalaire de radicaux libres a été appliquée avec succès sur le graphène avec pour principaux objectifs l'ouverture du gap et l'amélioration de la solubilité dans les solvants organiques. Cette voie de fonctionnalisation peut être effectuée à la fois par traitement thermique ou photochimique. Pour cela, les réactifs les plus utilisés sont les sels d'aryldiazonium. Dans des conditions neutres ou basiques, le mécanisme de réaction des sels de diazonium passe par une étape radicalaire. Le graphène fournit un électron au diazonium formant un radical aryl qui s'additionne rapidement sur le réseau  $sp^2$  du graphène, avec le relargage de diazote  $N_2$  (Figure 11).



**Figure 11** : Mécanisme d'addition radicalaire de sels d'aryldiazonium.<sup>62</sup>

Le premier exemple d'addition de sels de diazonium a été réalisé sur de l'oxyde de graphène réduit avec des sels d'aryldiazonium activés par des groupes électroattracteurs (brome, chlore, groupements nitro ou méthoxy) en position *para*. Cette fonctionnalisation permet d'obtenir des dispersions stables dans le DMF, le DMA et le NMP à hauteur de  $1 \text{ mg.ml}^{-1}$  (Figure 12).<sup>63</sup> Il est aussi possible par cette méthode d'obtenir des feuillets de graphène fonctionnalisés à partir de graphite expansé par réaction sous ultrasons dans le DMF.<sup>64</sup>





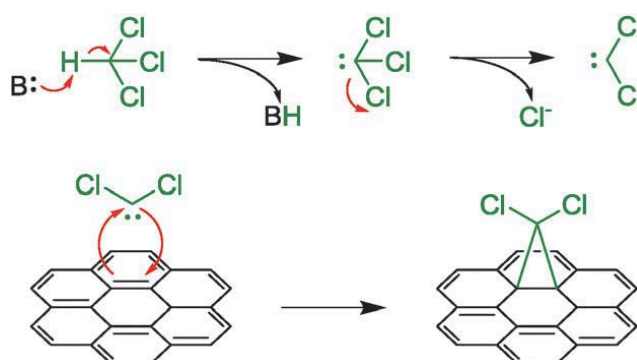
**Figure 12 :** Fonctionnalisation d'oxyde de graphène réduit addition de diazonium (top) et dispersions de graphène fonctionnalisés dans le DMF (bas).<sup>63</sup>

A la suite de ces premiers travaux, l'utilisation du 4-nitrophenyldiazonium a été plus développée. Ainsi, Haddon a démontré le greffage de ce sel sur du graphène épitaxial et déterminé le taux de greffage par voltammétrie cyclique,<sup>65</sup> avec un résultat de l'ordre de  $1.10^{15}$  molécules.cm<sup>-2</sup> proche de la valeur théorique calculée pour une monocouche de groupements nitrophényl orientés verticalement ( $8.10^{15}$  molécules.cm<sup>-2</sup>). Des résistances de 1, 5 à 4,2 kΩ/sq ont été mesurées pour ce matériau hybride, et aucune dépendance à la température n'a été observée. Haddon a par la suite introduit une bande interdite d'environ 0,36 eV dans du graphène épitaxial par addition de 4-nitrophenyldiazonium.<sup>66</sup> La modification chimique du plan de graphène conduit à la conversion d'atomes de carbone sp<sup>2</sup> en centres sp<sup>3</sup> et par conséquent à une diminution de la conductivité. La présence du groupement nitrophényl, très électroattracteur, favoriserait cette baisse. Cependant, Gao *et al.* ont rapporté une amélioration de la conductivité sur des feuillets de graphène très fortement fonctionnalisés par des sels de

4-nitrophenyldiazonium.<sup>67</sup> La densité de trous augmente fortement dans le plan du graphène en raison du transfert d'électrons vers le groupe nitrophényl. Cette forte augmentation de la densité de porteurs de charge annule alors la perte de mobilité et entraîne l'augmentation de la conductivité (50 % de diminution de la résistance par rapport au graphène non fonctionnalisé).

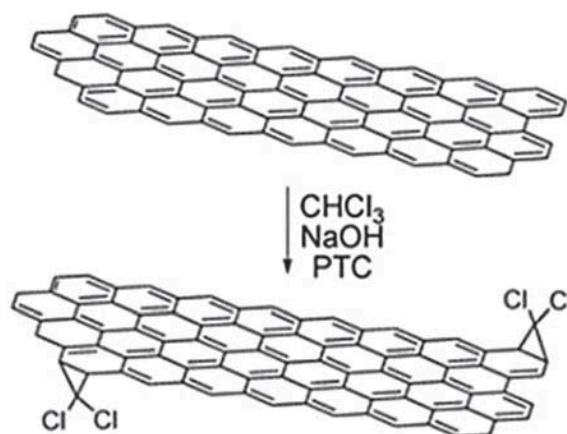
### Addition de carbènes

La réaction d'addition de carbènes sur le graphène s'illustre par l'insertion de dichlorocarbène<sup>68</sup> ou de dérivés actifs d'azirine.<sup>69</sup> Le dichlorocarbène est formé par l' $\alpha$ -élimination du chloroforme en présence d'une base forte (NaOH). Le carbène formé existe habituellement sous la forme d'un carbène singulet et possède deux paires d'électrons sur le carbone central. Bien que les deux atomes de chlore le stabilisent par leur effet électroattracteur, le carbène dans son état excité peut passer à l'état triplet. Dans le cas de l'addition sur le graphène, le carbène singulet, considéré comme électrophile, réagit spontanément avec les doubles liaisons du graphène par le biais d'un mécanisme concerté de cycloaddition [2+1] (Figure 13).



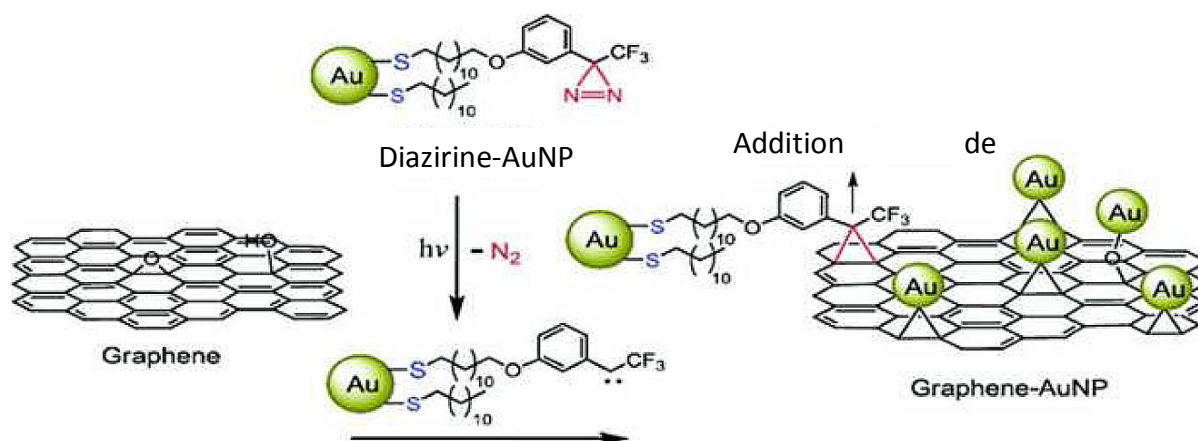
**Figure 13 :** Mécanisme de formation du dichlorocarbène (haut) et de son addition sur le graphène (bas).<sup>62</sup>

La première formation d'adduit de cyclopropane a été effectuée sur de l'oxyde de graphène réduit en utilisant du chloroforme mélangé à une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de chlorure de triéthylbenzylammonium, un catalyseur de transfert de phase (Figure 14).<sup>68</sup>



**Figure 14 :** Fonctionnalisation du graphène par la réaction de cyclopropanation du dichlorocarbène.<sup>68</sup>

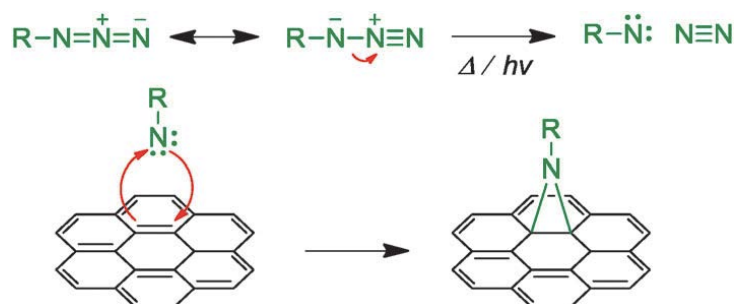
Les diazirines sont des hétérocycles à 3 membres comprenant un carbone  $sp^3$  lié à un groupe azo. Ces molécules forment des carbènes par décomposition sous irradiation lumineuse. Un de ces composés le plus utilisé est le 3-aryl-3(trifluorométhyl)diazirine, grâce à l'absence de réarrangement intramoléculaire du carbène produit.<sup>70</sup> L'usage de ce carbène sur de l'oxyde de graphène réduit a permis l'immobilisation de nanoparticules d'or à la surface du matériau.<sup>69</sup> Dans ce cas, les nanoparticules sont fonctionnalisées avec un dérivé soufré du 3-aryl-3(trifluorométhyl)diazirine, et donnent un matériau hybride graphène-nanoparticules d'or après irradiation ultraviolet (entre 300-400 nm) dans le THF. Cette méthode permet d'obtenir des feuillets de graphène hautement fonctionnalisés et recouverts uniformément de nanoparticules d'or (Figure 15).



**Figure 15 :** Addition de carbène pour la fonctionnalisation covalente de nanoparticules d'or sur le graphène.<sup>69</sup>

### Addition de nitrènes

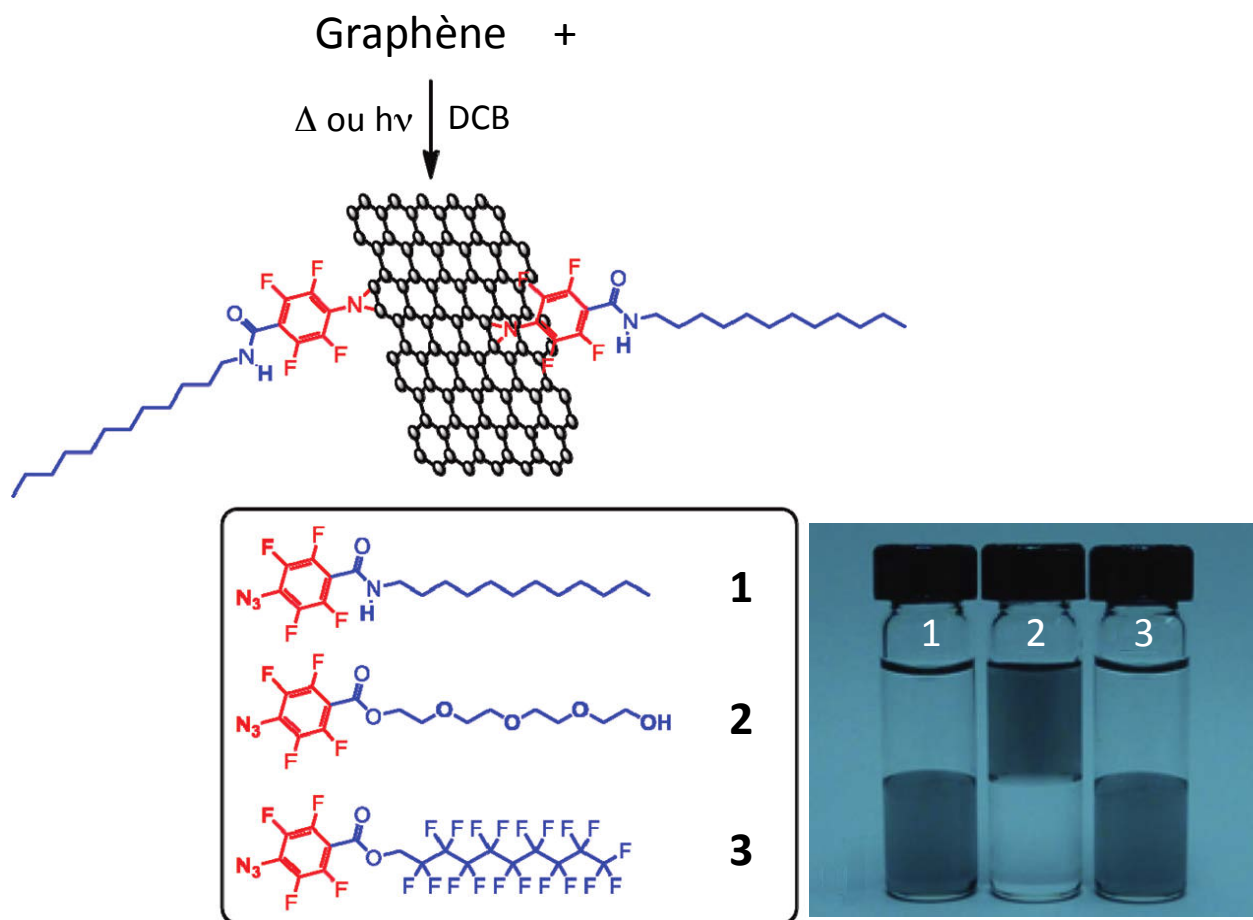
Le nitrène est un intermédiaire réactionnel très réactif formé par décomposition thermique ou photochimique d'un groupement azoture.<sup>71</sup> C'est un analogue des carbènes et il réagit instantanément sur le réseau de carbone  $sp^2$  du graphène par le biais d'un mécanisme concerté de cycloaddition [2+1] pour produire des adduits de type aziridine à la surface du matériau (Figure 16).



**Figure 16 :** Mécanisme de formation du nitrène (haut) et de la cycloaddition sur le graphène (bas).<sup>62</sup>

L'addition de nitrène a été reportée pour la première fois en 2009 par Kim sur du graphène epitaxié.<sup>72</sup> Les auteurs ont pour cela utilisé l'azoture de triméthylsilyle produisant un nitrène très réactif par traitement thermique. Les résultats montrent que le matériau modifié possède une bande interdite de 0,66 eV et un taux de greffage d'environ une molécule tous les 53 atomes de carbone. Il est aussi intéressant de voir qu'un recuit à 850 °C provoque la fermeture de la bande interdite et le retour au comportement métallique du graphène.

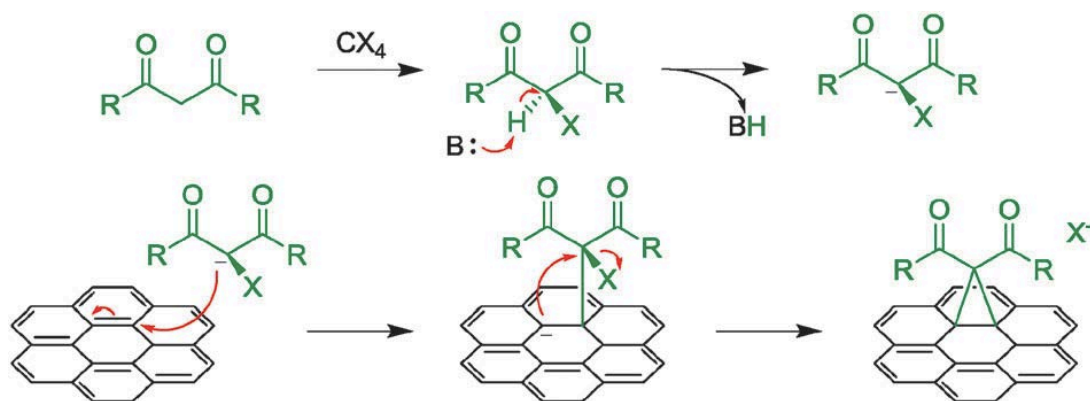
Des dérivés de perfluorophénylazoture, avec différentes longues chaînes (alkyles, éthylène glycol et perfluoroalkyles), peuvent aussi être activés par traitement thermique ou photochimique et s'ajouter sur du graphène exfolié (Figure 17).<sup>73</sup> Ce type d'azoture a été étudié pour sa capacité à étendre la durée de vie du phénylnitrène singulet et à augmenter l'énergie d'activation de son isomérisation en éthénimine cyclique. Cette fonctionnalisation permet donc de solubiliser le matériau composite dans des solvants organiques et aqueux avec une grande efficacité. Ainsi, les adduits aziridine-graphène présentant une chaîne alkyle ou perfluoroalkyle sont bien solubles dans l'*o*-dichlorobenzène alors que ceux avec une chaîne éthylène glycol seront solubles dans l'eau.



**Figure 17** : Fonctionnalisation du graphène avec différents dérivés de perfluorophénylazoture par le biais de l'addition de nitrène (gauche). Dispersions des adduit de graphène dans des mélanges d'eau (phase supérieure) et de *o*-dichlorobenzène (phase inférieure).<sup>73</sup>

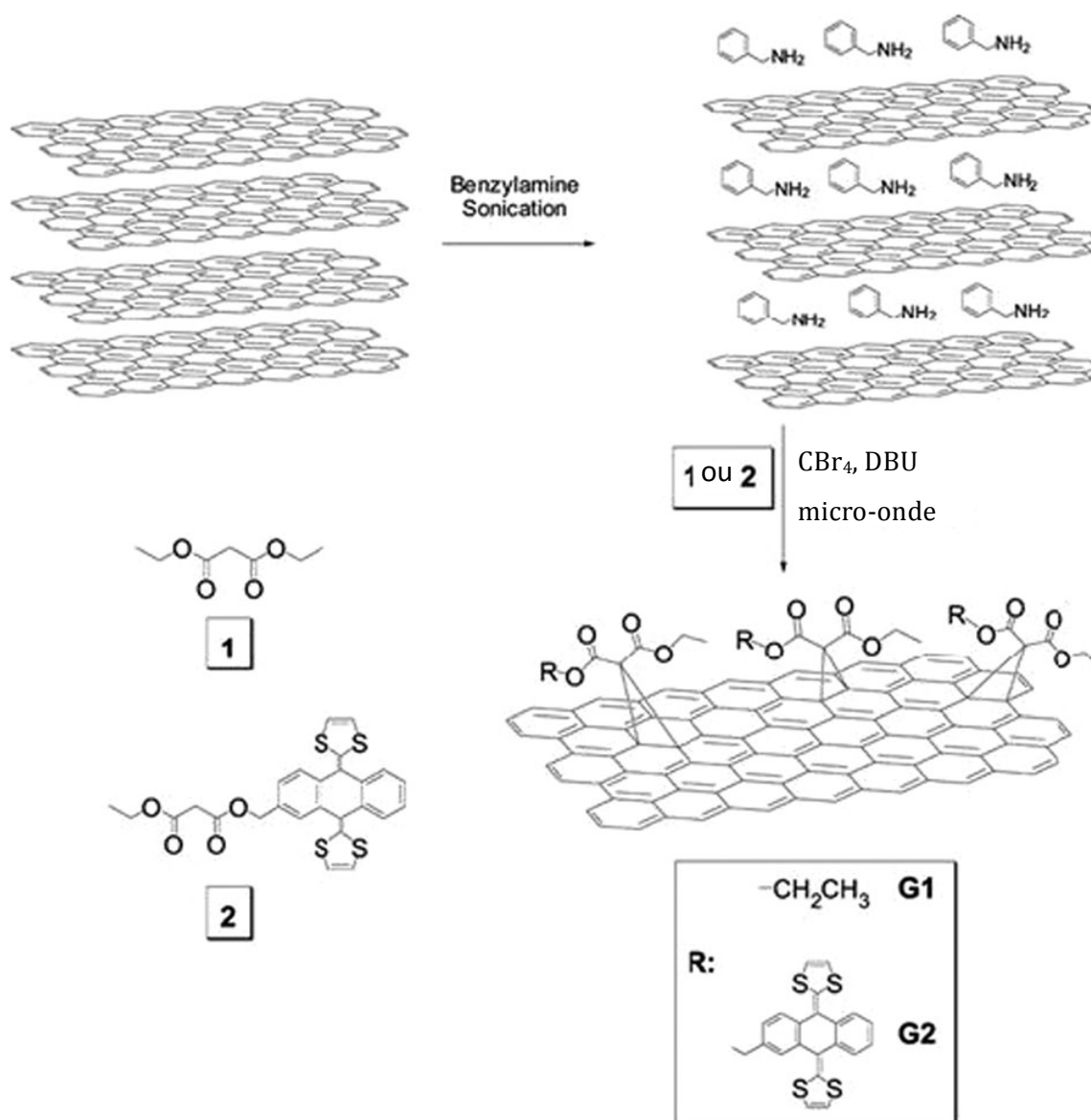
### Addition nucléophile

La réaction d'addition nucléophile sur le graphène est basée sur la cyclopropanation de Bingel<sup>74</sup> à partir d'un dérivé halogéné d'ester malonique et en présence d'une base forte (DBU, NaH). La base réagit avec le proton acide du malonate entraînant la formation d'un énolate. Cet énolate attaque alors une double liaison du graphène formant un carbanion dans le réseau carboné qui par la suite crée un adduit de type cyclopropane à la surface du feuillet par une fermeture de cycle intramoléculaire (Figure 18).



**Figure 18** : Mécanisme de formation du malonate halogéné (haut) et de la réaction de Bingel de cet intermédiaire sur le graphène (bas).<sup>62</sup>

La fonctionnalisation par cette méthode de graphène exfolié en solution a été obtenue avec le malonate de diéthyle et un malonate électroactif (constitué d'un système étendu de tétrathiafulvalène) sous irradiation micro-ondes (Figure 19).<sup>46</sup> Le graphène est préalablement préparé par exfoliation dans la benzylamine, et l'espèce halogénée réactive est formée in-situ à l'aide de tétrabromométhane et d'une base (DBU : 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène). Les matériaux fonctionnalisés affichent un taux de greffage d'environ 23 % et une bonne solubilité dans le dichlorométhane, l'*o*-dichlorobenzène, le DMF et le toluène. De plus, l'introduction du groupe tétrathiafulvalène permet d'analyser les propriétés électrochimiques de ce matériau composite et de déterminer son énergie de gap de 1,23 eV.



**Figure 19 :** Fonctionnalisation du graphène avec les esters malonique 1 et 2 par une réaction de cyclopropanation.<sup>46</sup>

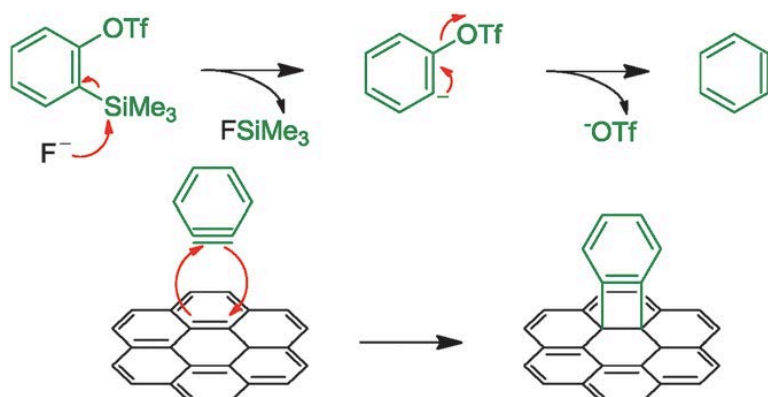
### Cycloadditions

Les réactions de cycloadditions mettent en jeu un mécanisme péricyclique où les électrons se déplacent généralement de manière concertée. Ces réactions présentent l'intérêt de ne pas créer d'intermédiaires réactionnels (anions, cations, radicaux) qui peuvent être impliqués dans des réactions secondaires parasites. Trois grands types de cycloadditions engagés dans la fonctionnalisation covalente du graphène sont connus.

La cycloaddition [2+2] sur le graphène a lieu par réaction d'un aryne selon un mécanisme dit d'élimination-addition produisant un adduit de type bicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-triène. Dans leurs travaux, Ma *et al.* utilisent un précurseur triflate de 2-

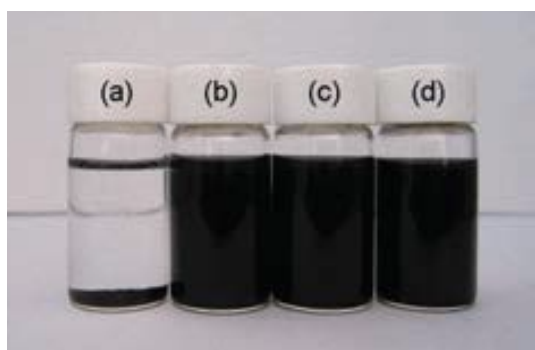
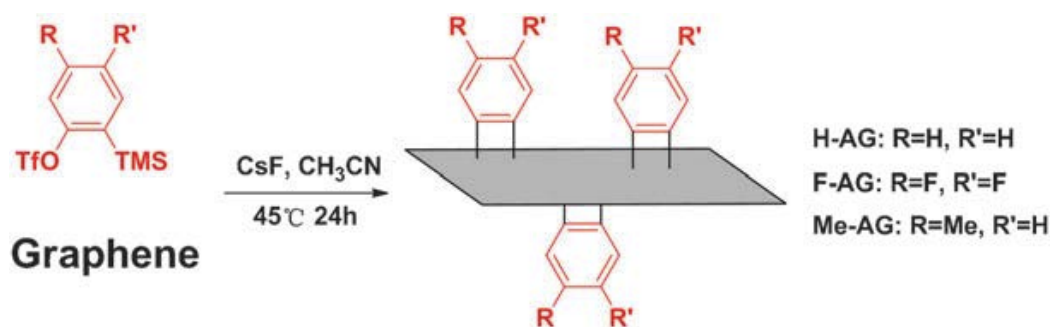


(triméthylsilyl)phényle pour former le benzyne correspondant dans des conditions douces par une méthode de décomposition causée par un ion fluorure (Figure 20).<sup>75</sup>



**Figure 20** : Mécanisme de formation du benzyne (haut) et de sa cycloaddition sur le graphène.<sup>62</sup>

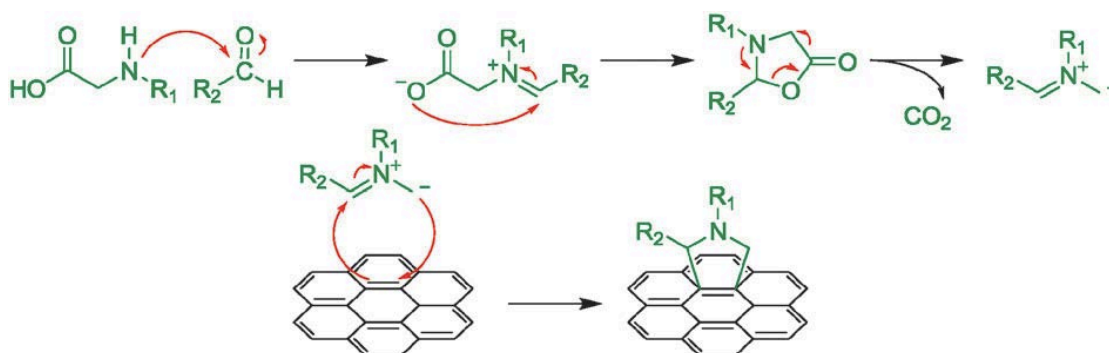
La fonctionnalisation du graphène a été rapportée avec trois différents dérivés d'aryne (groupements hydrogène, fluor et méthyle) avec un degré de fonctionnalisation estimé à 1 fonctionnalité tous les 16 atomes de carbone par analyse XPS et thermogravimétrie. Le graphène modifié est alors stable en solution dans le DMF, l'*o*-dichlorobenzène, le chloroforme, l'éthanol et l'eau (Figure 21).



**Figure 21** : Fonctionnalisation du graphène par cycloaddition [2+2] de différents aryènes (haut). Solutions de graphène inaltéré et des adduits de graphène dans le DMF : (a) graphène (b) adduit fluoré (c) adduit méthylé (d) adduit hydrogéné.<sup>75</sup>

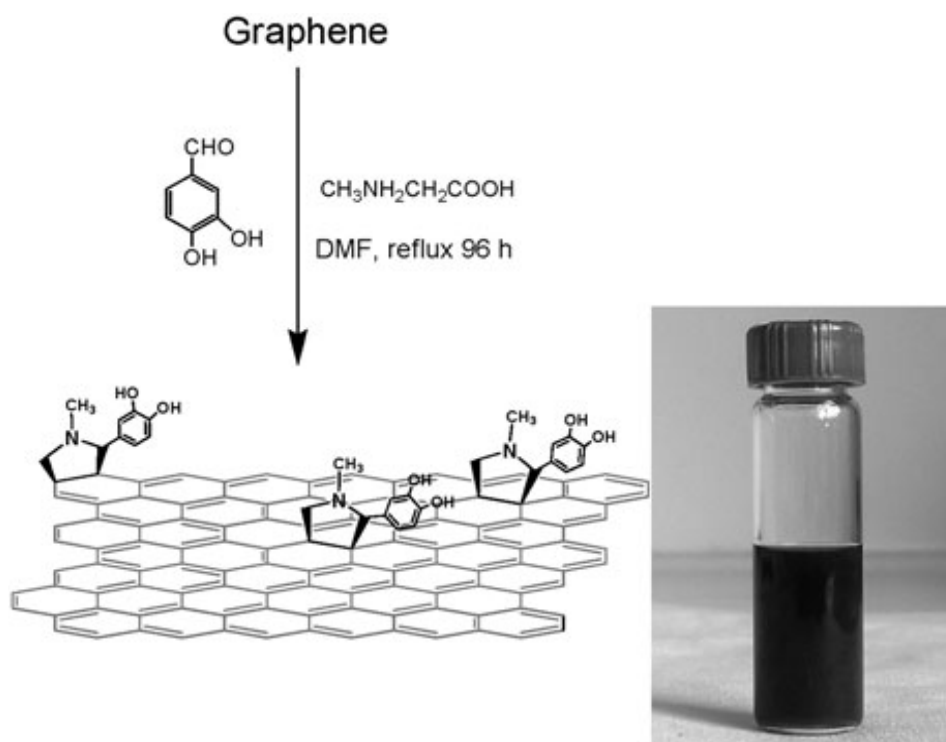


La cycloaddition [3+2], aussi connue comme la cycloaddition 1,3-dipolaire (réaction de Prato), est une réaction largement utilisée pour la fonctionnalisation du graphène. Elle fait intervenir un dipôle qui se présente sous la forme d'un ylure d'azométhine formé par condensation d'un acide aminé modifié avec un composé carbonylé. Cet ylure s'additionne sur le squelette carboné  $sp^2$  du graphène formant un adduit cyclique de type pyrrolidine à la surface des feuillets (Figure 22).



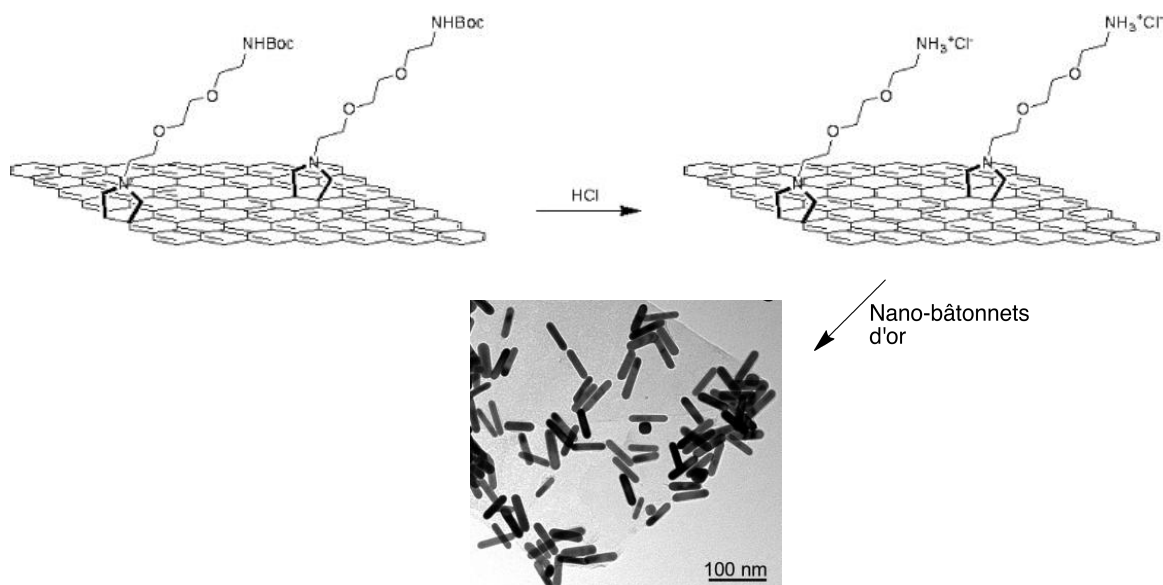
**Figure 22 :** Mécanisme de formation de l'ylure d'azométhine (haut) et de sa cycloaddition 1,3-dipolaire sur le graphène.<sup>62</sup>

La première réaction de ce type a lieu sur du graphène exfolié dans la pyridine et implique la formation d'un ylure d'azométhine à partir de *N*-méthylglycine (sarcosine) et de 3,4-dihydroxybenzaldehyde (Figure 23).<sup>76</sup> Le nombre de groupements fonctionnels liés au graphène est d'environ 1 tous les 40 atomes de carbone. L'adduit de graphène préparé est aussi très soluble dans l'éthanol et forme des dispersions stables pendant plus d'un mois.



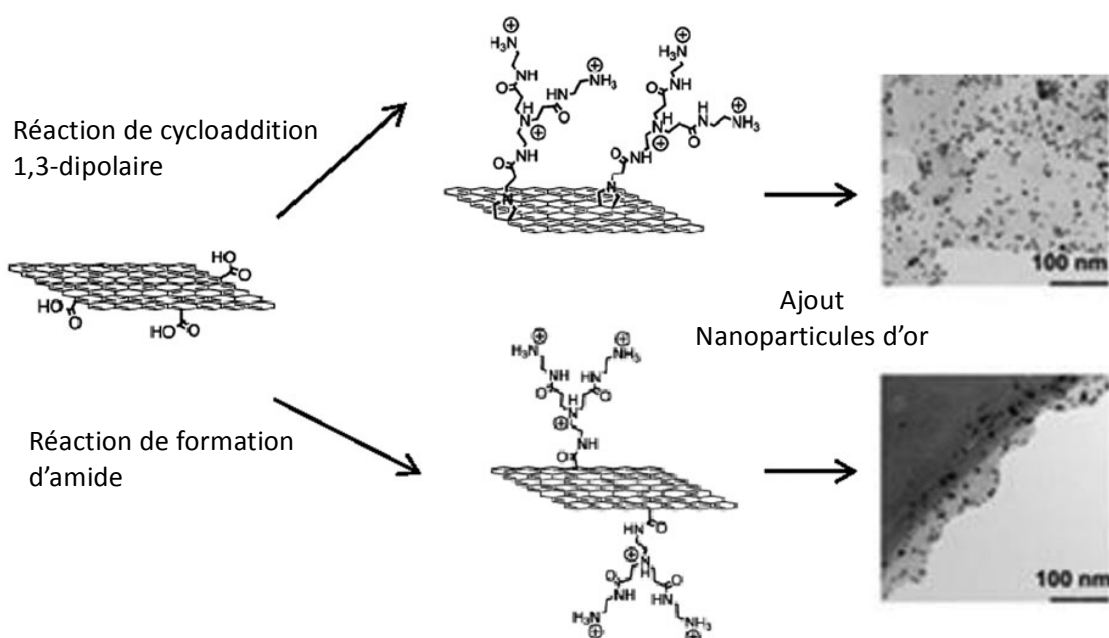
**Figure 23 :** Fonctionnalisation du graphène par cycloaddition 1,3-dipolaire d'ylure d'azométhine (gauche). Solution stable de l'adduit de graphène dans l'éthanol (droite).<sup>76</sup>

D'autres travaux de Prato mettent en évidence la fonctionnalisation du graphène sur les bords et dans le plan des feuillets.<sup>77</sup> Pour cela, l'adduit de cycloaddition possède une chaîne oxyde d'éthylène avec une amine terminale protégée. Après déprotection, des nano-bâtonnets d'or sont complexés à la surface du matériau par les amines libres et font office d'agents de contraste (Figure 24).



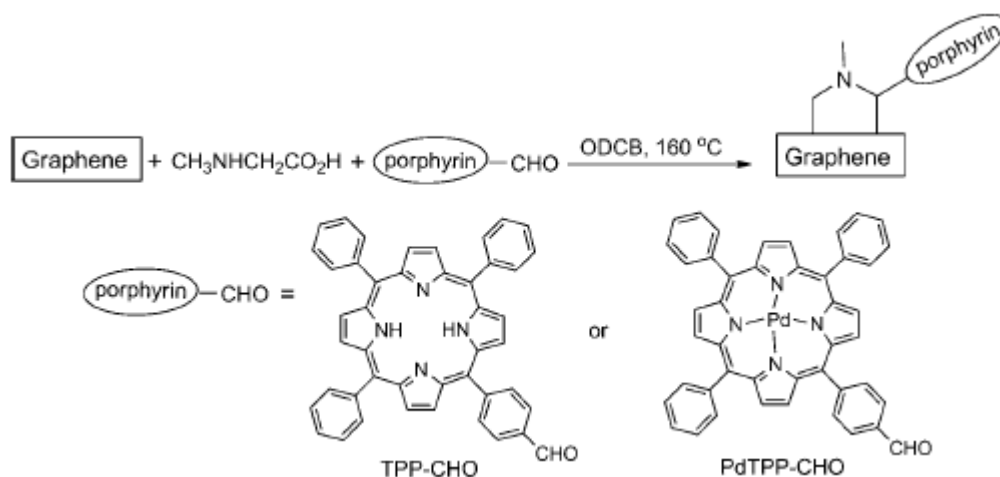
**Figure 24 :** Adduit de cycloaddition [3+2] déprotégé (haut) pour libérer des fonctions amines libres pour la complexation de nano-bâtonnets d'or à la surface du graphène (bas).<sup>77</sup>

De la même manière, Prato *et al.* ont comparé la cycloaddition 1,3-dipolaire à une simple réaction de condensation d'amide sur le graphène.<sup>78</sup> Pour cela, des dendrons polyamidoamine (PAMAM) sont greffés à la surface et permettent de quantifier le nombre de fonctions amine libre, qui s'avère être 5 fois plus élevé dans le cas de la cycloaddition. Ensuite, la complexation de nanoparticules d'or par les dendrons montre la dispersion homogène et l'étendue de la fonctionnalisation qui a lieu à la fois sur les bords et dans le plan des feuillets, contrairement à la réaction d'amidation qui n'est effective qu'aux bords (Figure 25). Cette méthode permet aussi d'incorporer des molécules d'intérêt sur le graphène comme des éléments photoactifs, électroactifs ou bioactifs.



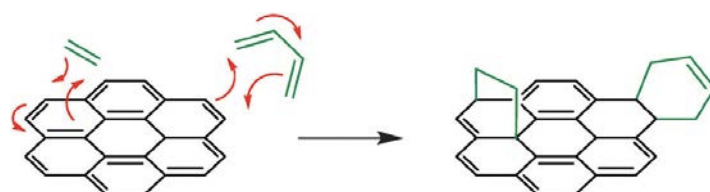
**Figure 25 :** Fonctionnalisation du graphène par cycloaddition 1,3-dipolaire et par réaction de condensation de dendrons PAMAM, et les images TEM respectives des feuillets fonctionnalisés avec nanoparticules d'or.<sup>78</sup>

Feringa *et al.* ont additionné deux porphyrines différentes, dont une combinée avec du palladium, sur des feuillets de graphène (Figure 26).<sup>79</sup> Le matériau fonctionnalisé affiche un quenching de la fluorescence qui peut révéler un possible transfert d'énergie (ou d'électrons) des porphyrines vers le graphène.



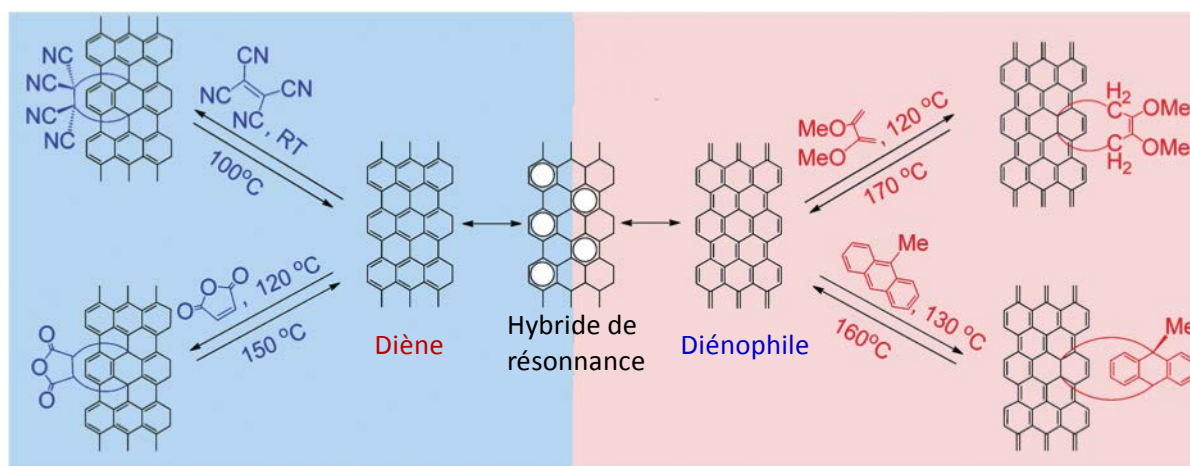
**Figure 26 :** Fonctionnalisation du graphène par cycloaddition [3+2] d'ylure d'azométhine substitués avec les porphyrines TPP-CHO et PdTPP-CHO.<sup>79</sup>

La cycloaddition [4+2], plus connue sous le nom de réaction de Diels-Alder, est une réaction très utilisée en synthèse organique. La réaction fait intervenir un diène, riche en électrons, et un diénophile, pauvre en électrons dans un mécanisme concerté et activé par un traitement thermique. Un cycle à 6 membres résulte ainsi du recouvrement orbitalaire entre la HOMO du diène et la LUMO du diénophile (Figure 27).



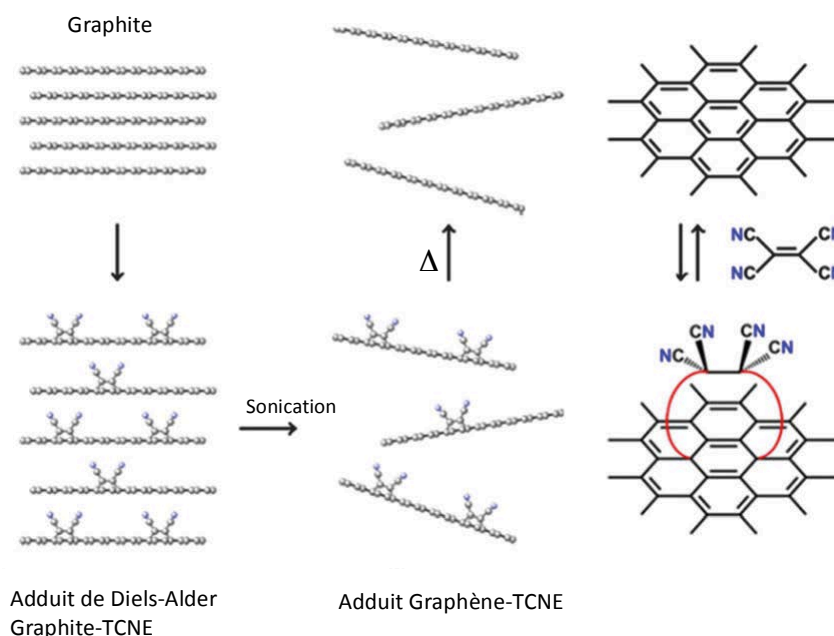
**Figure 27 :** Mécanisme de la réaction de Diels-Alder avec le graphène se comportant comme un diène (gauche) et comme un diénophile (droite).<sup>62</sup>

Dans le cas du graphène, son gap nul lui confère un double caractère vis-à-vis de la réaction de Diels-Alder et il va alors exister à la fois sous forme de diène et de diénophile. Le graphène sous différentes formes (epitaxié ou exfolié en solution) peut réagir avec des diénophiles appauvris électroniquement comme le tétracyanoéthylène et l'anhydride maléique, ainsi qu'avec des diènes enrichis en électrons tels que 2,3-diméthoxy-1,3-butadiène et le 9-méthylanthracène (Figure 28).<sup>80,81</sup> La réaction se produit en solution dans le *p*-xylène à des températures comprises entre 20 et 130 °C en fonction de la réactivité du composé. L'intérêt principal de cette méthode, outre l'amélioration de la solubilité ou de l'ouverture de la bande interdite du graphène, est sa réversibilité. En effet, après traitement thermique, l'adduit de graphène retrouve un réseau de carbone  $\text{sp}^2$  sans défaut et des propriétés électroniques intactes.



**Figure 28 :** Réactivité du graphène en tant que diène et diénophile dans la réaction de Diels-Alder.<sup>81</sup>

Récemment, l'exfoliation de graphite activé par de l'acide sulfurique fumant (oléum) a été démontrée en utilisant le tétracyanoéthylène (TCNE) dans le NMP (Figure 29).<sup>82</sup> Le rendement d'exfoliation est de 6,3 % en comparant la masse d'adduit de graphène produit et celle de graphite utilisé. Ce chiffre peut monter jusqu'à 38 % (massique) après 10 cycles de recyclage des sédiments non fonctionnalisés. La réaction inverse de rétro Diels-Alder peut aussi être effectuée par traitement thermique à 100 °C. Le matériau obtenu après chauffage possède une conductivité près de 8 fois plus élevée que l'adduit de graphène.



**Figure 29 :** Mécanisme de production de graphène par exfoliation du graphite assistée par la cycloaddition [4+2] du tétracyanoéthylène sur le graphite, dispersion dans le NMP par sonication puis réaction de rétro-Diels-Alder par traitement thermique.<sup>82</sup>

## 2 Les nanotubes de carbone

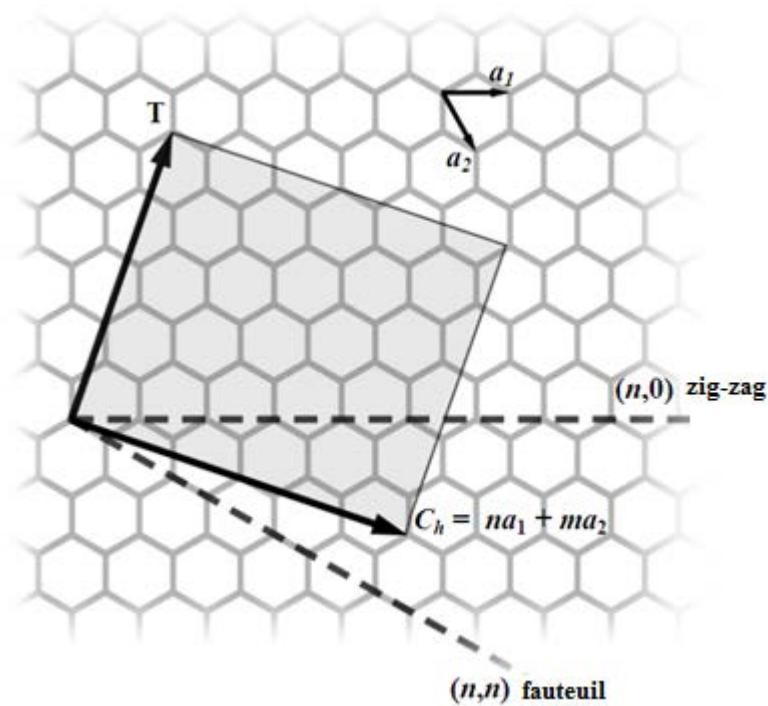
Les nanotubes de carbone ont été observés pour la première fois en 1991 par Iijima lors d'une synthèse de fullerènes par arc électrique.<sup>83</sup> Ils ont été caractérisés par microscopie électronique (HRTEM) comme des feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes sous forme de microtubules et seront plus tard renommés nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT). Deux ans plus tard, la synthèse de nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT) a été rapportée, indépendamment, par Iijima<sup>84</sup> et Bethune<sup>85</sup> en optimisant la méthode de synthèse par arc électrique.

### 2.1 Structure et propriétés

Les nanotubes de carbone peuvent posséder une ou plusieurs parois. Un nanotube de carbone mono-paroi peut être décrit comme un cylindre creux résultant de l'enroulement d'un feuillet de graphène sur lui-même.<sup>86</sup> Les atomes constitutifs sont donc aussi organisés dans un réseau de type « nid d'abeille ». Les deux extrémités peuvent être ouvertes ou refermées par deux demi-fullerènes. Les tubes présentent des diamètres généralement inférieurs à 2 nm, allant de 0,7 nm à 10 nm, et des longueurs de l'ordre du micromètre à la centaine de microns. Ces caractéristiques lui confèrent son caractère unidimensionnel unique avec un rapport diamètre-longueur beaucoup plus élevé que n'importe quel autre matériau 1D (de l'ordre de  $10^8$  au maximum). Selon l'enroulement du feuillet, différentes conformations, ou chiralités, sont obtenues. Celles-ci sont définies par un vecteur chiral  $\vec{C}_h$  déterminé par le couple de paramètres  $(n, m)$ . Le vecteur chiral peut être décrit comme le vecteur entre deux points O et A qui coïncident à l'issue du repliement du feuillet de graphène (Figure 30). Le vecteur chiral est exprimé par une relation linéaire des deux vecteurs de base de la maille élémentaire  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  tel que :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

où  $n$  et  $m$  sont des entiers et  $0 \leq m \leq n$ .



**Figure 30 :** Représentation schématique de la structure cristalline d'un nanotube de carbone.

Il est aussi possible de définir l'angle d'enroulement du feuillet par rapport à l'axe de tube (le vecteur chiral). Cet angle est nommé angle chiral  $\theta$  et peut être calculé selon la formule :

$$\theta = \arctan\left(\sqrt{\frac{m}{2n + m}}\right)$$

Les indices  $n$  et  $m$  ainsi que l'angle  $\theta$  permettent de classer les nanotubes de carbone en trois familles structurales (Figure 31) :

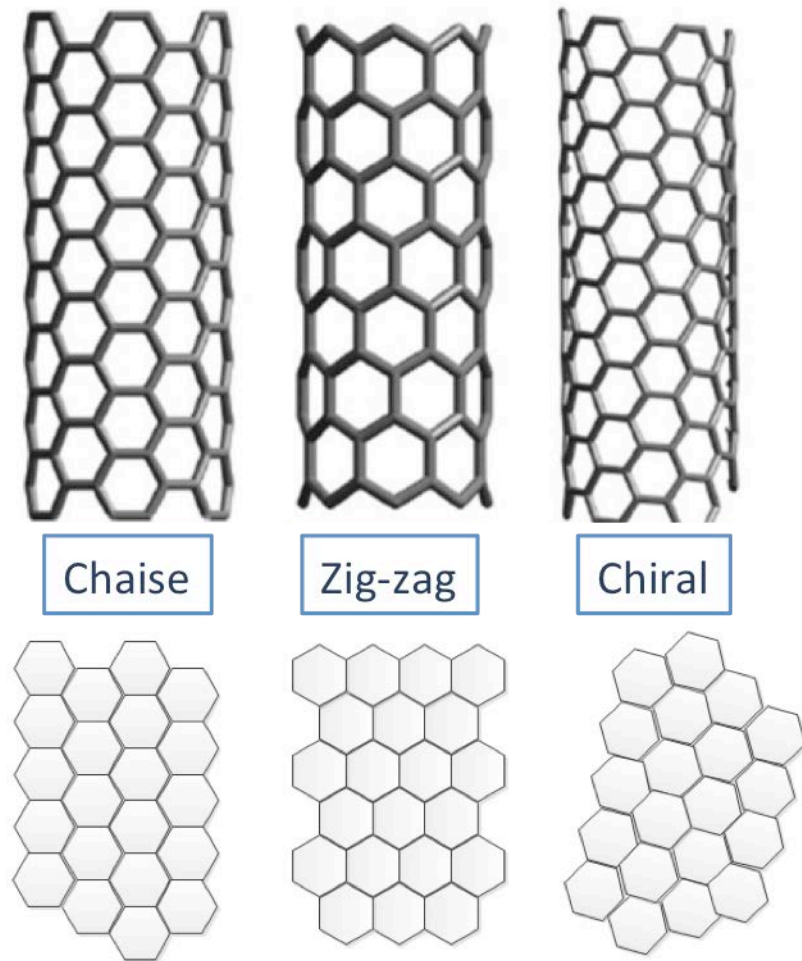
- Nanotubes de carbone de conformation chaise (armchair) :  $n = m$  et  $\theta = 30^\circ$
- Nanotubes de carbone de type zigzag :  $m = 0$  et  $\theta = 0^\circ$
- Nanotubes de carbone chiraux :  $n \neq m \neq 0$  et  $\theta \in ]0,30[^\circ$
- 

En utilisant le couple d'indices  $(n, m)$ , il est aussi possible de remonter à la relation entre le diamètre et la chiralité des nanotubes. Le diamètre est alors déterminé par l'équation :

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{3}\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}$$

où  $|\vec{C}_h|$  est le périmètre du nanotube et  $a$  est la distance entre 2 carbones soit  $1,42 \text{ \AA}$  ( $a\sqrt{3}$  étant le paramètre de maille).





**Figure 31** : Représentation schématique des conformations chaise, zig-zag et chiral des nanotubes de carbone (haut) et des nanotubes déroulés dans le plan (bas).

Comme dans le cas du graphène, les propriétés des nanotubes de carbone sont étroitement liées à leur structure, et la structure cristalline des nanotubes est analogue à celle du graphène. Par conséquent, ils possèdent aussi une structure de bande particulière qui est à l'origine des propriétés électriques. La seule différence provient des différents types de repliement des tubes qui modifient leur structure électronique. La chiralité détermine donc les propriétés électroniques des nanotubes, qui peuvent être métalliques ou semi-conducteurs. Le caractère métallique des nanotubes mono-paroi est défini par la relation  $(n - m) = 3x$ ,  $x$  étant un nombre entier. Ainsi, les nanotubes de carbone ayant une conformation « chaise » sont tous métalliques.<sup>86</sup>

D'un point de vue expérimental, les nanotubes de carbone présentent une faible résistivité électrique ( $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ),<sup>87</sup> une grande mobilité des porteurs de charge ( $10\ 000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),<sup>88</sup> et une forte densité de courant ( $4 \times 10^9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).<sup>89</sup> De plus, similairement au graphène, les nanotubes de carbone possèdent une très bonne conductivité thermique<sup>90</sup>



( $\sim 3500 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  à 300 K), et une bonne résistance mécanique : module de Young compris entre 270 et 950 GPa<sup>91</sup> et une résistance intrinsèque allant jusqu'à 63 GPa.<sup>92</sup>

## 2.2 Synthèse

La synthèse des nanotubes de carbone a été grandement étudiée depuis l'observation de leur structure par Iijima en 1991 et les propriétés physiques qui en ont découlées. La première synthèse par arc électrique, développée par Iijima,<sup>83</sup> permet de produire des nanotubes mono- et multi-parois. Cette méthode consiste à créer un arc électrique entre deux électrodes de graphite sous atmosphère inerte (He, Ar). Cet arc électrique forme un plasma chaud (4000 °C) et conduit à la sublimation du carbone qui cristallise ensuite lors du refroidissement. Les nanotubes obtenus sont majoritairement multifeuillets avec peu de défauts, et les rendements sont faibles. Pour produire sélectivement des nanotubes monoparoi, l'emploi d'anodes modifiées est nécessaire.<sup>85,93</sup> Ces anodes contiennent des particules métalliques (Fe, Co, Ni, Y) qui jouent un rôle de catalyseur. La proportion en nanotubes monofeuillet est estimée entre 70 et 90 % par rapport aux multi-parois mais ils contiennent une grande quantité d'impuretés métalliques. Ces impuretés peuvent être éliminées par un traitement acide, ce qui entraîne quelques fois l'apparition de défauts à la surface. Ce procédé demeure souvent utilisé car il permet de produire des nanotubes monoparoi de bonne qualité, avec peu de défauts. Cependant, il reste peu efficace et coûteux à cause de son faible rendement et de la présence d'importantes quantités d'impuretés.

Une autre méthode de synthèse des nanotubes de carbone est l'ablation laser.<sup>94,95</sup> C'est une technique qui repose aussi sur l'évaporation de carbone solide, comme dans le cas de l'arc électrique. Ici, un disque de graphite placé dans un réacteur à 1200 °C sous un flux continu de gaz inerte est soumis à une irradiation laser. C'est une des premières techniques permettant la préparation de nanotubes multi-parois en grandes quantités (de l'ordre du gramme).<sup>96</sup> Comme dans le cas de la synthèse par arc électrique, des nanotubes mono-paroi sont obtenus sélectivement lors de l'ajout de métaux dans la source carbonée. Ainsi, l'utilisation d'un catalyseur Co-Ni permet de synthétiser exclusivement des nanotubes de carbone monofeuillet avec de bons rendements (50 %).<sup>87</sup> Les tubes sont aussi plus étroits avec des diamètres compris entre 1,24 et 1,4 nm.

De plus, les nanotubes préparés sont de meilleure qualité que ceux utilisant l'arc électrique, et il est possible de contrôler le diamètre des nanotubes en ajustant le catalyseur,<sup>97</sup> mais le procédé reste coûteux, donc peu utilisé.

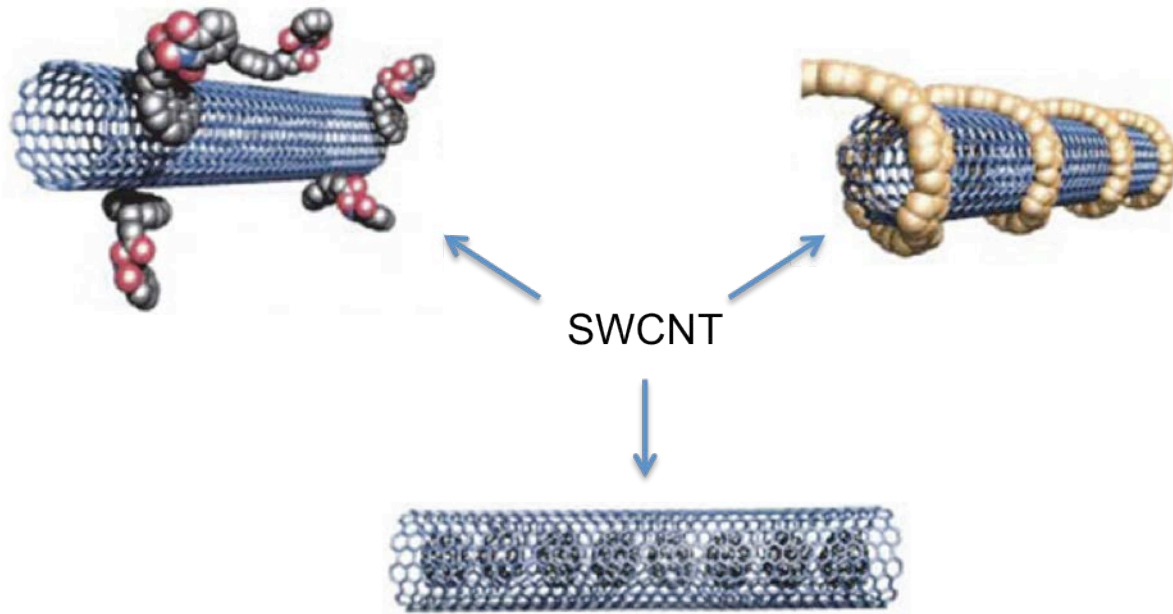
La dernière méthode de synthèse des nanotubes de carbone est le dépôt catalytique en phase vapeur. Cette technique permet de faire croître des nanotubes de carbone sur une surface catalytique après le craquage d'un gaz précurseur carboné à haute température (~ 1000 °C). Le gaz précurseur peut être du méthane,<sup>98,99</sup> de l'éthylène<sup>100</sup> ou du monoxyde de carbone,<sup>101</sup> entre autres. La surface catalytique est, elle, composée de particules métalliques (Fe, Co, Fe/Mo, Co/Mo etc.) et la nature du catalyseur dépend du type de tube que l'on souhaite synthétiser. Les nanotubes obtenus peuvent être simple, double, triple ou multi-parois et s'organisent sous forme de fagots. Ce procédé est le plus étudié et le plus utilisé actuellement car il est adapté à la production de grosses quantités (plusieurs kilogrammes par jour) de nanotubes de carbone multi- ou mono-paroi de bonne qualité, et à la synthèse en continu dans des réacteurs en lit fluidisé.<sup>102,103</sup> Un procédé en flux continu très utilisé est le procédé HiPCO qui utilise la décomposition du monoxyde de carbone sous haute pression. Dans cette méthode, un flux continu de fer pentacarbonyle ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) et de monoxyde de carbone (CO) est introduit sous une pression dans une enceinte chauffée à 1200 °C. Le catalyseur métallique est formé *in-situ* par décomposition du CO. L'intérêt d'employer le monoxyde de carbone comme source de carbone est qu'il ne se pyrolyse pas à haute température ce qui permet de produire des nanotubes de carbone monoparoi sans impuretés graphitiques et avec une large distribution de diamètres. La croissance par CVD permet aussi, en jouant sur les conditions, le gaz et le catalyseur, de mieux contrôler le nombre de parois, la longueur des tubes et la croissance sélective selon la nature (chiralité) des nanotubes.<sup>104-108</sup>

## 2.3 Fonctionnalisation chimique des nanotubes de carbone

Similairement au graphène, les nanotubes de carbone sont insolubles dans les solvants organiques ou aqueux. En raison de fortes interactions  $\pi$ , ils ont tendance à s'agglomérer. Il apparaît alors difficile de les manipuler individuellement et d'exploiter pleinement leurs propriétés. La fonctionnalisation des nanotubes de carbone se révèle être l'outil indispensable pour les solubiliser, de préférence individuellement et avec des concentrations élevées, et pouvoir ainsi développer des applications autour de ce matériau. La fonctionnalisation des nanotubes de carbones peut être définie en deux grandes catégories : la fonctionnalisation covalente et la fonctionnalisation non-covalente. Ces deux différents types de fonctionnalisation seront décrits brièvement dans la suite de ce manuscrit.

### 2.3.1 Fonctionnalisation non-covalente

La fonctionnalisation non-covalente concerne l'adsorption sélective de diverses molécules fonctionnelles sur le squelette  $\pi$ -conjugué des nanotubes par des interactions faibles. Les nanotubes sont longs et creux, et il existe alors deux catégories de fonctionnalisation non-covalente : une approche externe et une approche interne (Figure 32).



**Figure 32 :** Exemples de fonctionnalisation non-covalente des nanotubes de carbone par adsorption de petites molécules aromatiques (gauche), enroulement de polymères (droite) et encapsulation de fullerènes (bas).

Dans la fonctionnalisation interne, des oligomères conjugués,<sup>109</sup> des substances organiques ou inorganiques, des nanoparticules métalliques<sup>110</sup> ou des fullerènes<sup>111,112</sup> sont introduits ou encapsulés à l'intérieur de la cavité des nanotubes. Le diamètre des nanotubes a un rôle très important sur le type de molécules qui vont pouvoir être introduites. Quel que soit l'élément inséré, ce type de fonctionnalisation n'améliore pas la solubilité de ces matériaux hybrides, ni les propriétés de surface des nanotubes. Cependant, cette encapsulation peut avoir un impact sur certaines propriétés physiques et électroniques du matériau.

La fonctionnalisation externe des nanotubes de carbone fonctionne de la même manière que la fonctionnalisation non-covalente du graphène et est basée sur des interactions faibles de type van der Waals. Ainsi, des surfactants,<sup>113,114</sup> des petites molécules aromatiques et même des polymères seront de bons candidats pour la fonctionnalisation des nanotubes. Alors que les tensioactifs ou les molécules aromatiques s'adsorbent à la surface des tubes, les polymères peuvent s'adsorber le long des tubes ou s'enrouler autour des nanotubes. Les surfactants permettent la dispersion des nanotubes de carbone dans des solutions aqueuses avec une grande efficacité. Deux des tensioactifs les plus utilisés sont le dodécylsulfate de sodium (SDS)<sup>114</sup> et le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS)<sup>113</sup> qui permettent d'obtenir des solutions stables jusqu'à 20 mg.ml<sup>-1</sup>. Les dispersions possèdent aussi une large proportion de

nanotubes individualisés. Les polymères et les molécules planes aromatiques telles que le pyrène<sup>115,116</sup> sont utilisés pour disperser et individualiser les nanotubes dans une grande variété de solvants organiques. L'utilisation de dérivés hydrosolubles de pérylène engendre la séparation et la stabilisation de dispersions de nanotubes monoparoi dans des solutions aqueuses.<sup>117</sup>

Le principal avantage de la fonctionnalisation non-covalente est que l'adsorption de molécules à la surface des nanotubes de carbone ne détruit pas leur structure  $\pi$ -conjuguée. Cela permet aux nanotubes de garder leurs propriétés électroniques même si la difficulté d'éliminer les éléments adsorbés peut les détériorer.

### **2.3.2 Fonctionnalisation covalente**

La fonctionnalisation covalente repose sur la réactivité chimique du réseau de carbones  $sp^2$  des nanotubes et entraîne une réhybridation de ces carbones en carbones  $sp^3$ . Cette modification de la surface a des répercussions sur leurs propriétés électroniques, mais conduit aussi à leur solubilisation dans des solvants organiques ou aqueux. Le taux de fonctionnalisation peut aussi influencer l'efficacité de la solubilisation et de l'individualisation des nanotubes. En raison de ces caractéristiques, la fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone est principalement utilisée pour l'élaboration de matériaux composites, tirant profit de la grande variété de groupements fonctionnels potentiellement greffables. Les réactions qui peuvent avoir lieu à la surface des nanotubes de carbone sont identiques à celles observées sur le graphène, bien que la structure unidimensionnelle des tubes les rende plus réactifs. Dans le tableau suivant, les principales réactions de fonctionnalisation covalente sur les nanotubes sont listées. Le taux de fonctionnalisation et la plus haute concentration obtenue seront aussi mentionnés pour chaque type de modification.

**Tableau 1** : Exemples de réactions de fonctionnalisation des nanotubes de carbone monoparoi caractérisé par différents degrés de fonctionnalisation et les plus hautes solubilités obtenues.

Méthode de fonctionnalisation	Fonction ajoutée	Degré de fonctionnalisation	Solubilité	Références
Addition de diazonium <sup>118-130</sup>	Phényles substitués	1 fonction tous les 10 carbones à partir de graphène stabilisé par du SDS	0,8 mg.ml <sup>-1</sup> dans le DMF	118
		1 fonction tous les 25 carbones dans des solvants organiques		120
		1 fonction tous les 20 carbones à partir de nanotubes dans l'oléum		126
Addition de carbène <sup>131,132</sup>	Cyclopropane	1 fonction tous les 25 carbones	-	132
Addition de nitrène <sup>133</sup>	Aziridine	1 fonction tous les 50 carbones	1,2 mg.ml <sup>-1</sup> dans le DMSO	133
Addition nucléophile <sup>134,135</sup> (réaction de Bingel)	Cyclopropane	1 fonction tous les 50 carbones	-	134
		1 fonction tous les 75 carbones par irradiation micro-onde		135
		1 fonction tous les 95 carbones		136
Cycloaddition 1,3-dipolaire <sup>136-138</sup> (réaction de Prato)	Pyrrolidine	1 fonction tous les 18 carbones à partir de triméthylamine <i>N</i> -oxyde	50 mg.ml <sup>-1</sup> dans CHCl <sub>3</sub>	137
		1 fonction tous les 76 carbones à partir d'aziridine sous micro-onde		138
Cycloaddition de zwitterion <sup>139</sup>	Cyclopent-2-énone	1 fonction tous les 10 carbones	0,42 mg.ml <sup>-1</sup> dans le THF	139
Diels-Alder cycloaddition <sup>140-142</sup>	Cyclohexène	1 fonction tous les 33 carbones (réaction catalysée sous haute pression)	-	141

Ces différentes réactions présentent l'avantage de pouvoir lier une très grande diversité de groupements fonctionnels sur les nanotubes de carbone et offrent la possibilité de post-fonctionnaliser les nanotubes. Ces fonctionnalités variées permettent de développer un grand nombre d'applications dans de nombreux domaines. Par exemple, l'introduction de groupements chromophores sur les nanotubes peut permettre l'élaboration de nouveaux systèmes pouvant être utilisés dans des dispositifs photovoltaïques organiques. De même, l'incorporation de peptides ou de protéines est aussi possible et ces matériaux pourront trouver une place de choix dans des applications biomédicales comme bio-capteurs ou transporteurs pour l'administration ciblée de médicament. La fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone joue aussi un rôle dans la séparation des nanotubes semi-conducteurs et métalliques par une réaction sélective sur l'une des chiralités.

## 3 Les fullerènes

Les fullerènes sont des structures carbonées ayant généralement la forme de sphères ou d'ellipsoïdes creux. Ils possèdent une structure similaire à celle du graphite, soit un enchaînement hexagonal d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ , mais aussi de pentagones ou heptagones. Le premier fullerène découvert, le buckminsterfullerène ( $C_{60}$ ), a été découvert en 1985 par Robert Curl, Harold Kroto et Richard Smalley,<sup>143</sup> lauréats du prix Nobel de chimie en 1996, alors qu'ils essayaient de reproduire la formation de molécules organiques observées lors de l'analyse de la composition du milieu interstellaire.

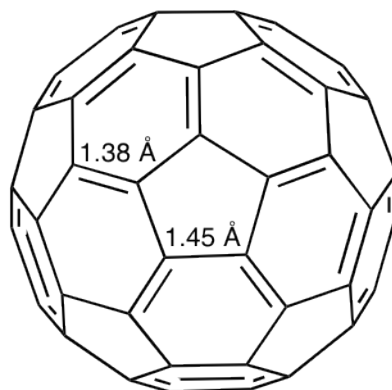
### 3.1 Synthèse du $C_{60}$

La première synthèse de fullerènes a été réalisée par vaporisation du graphite par irradiation laser en présence d'un flux d'hélium.<sup>143</sup> Le carbone du graphite est ainsi transformé en un plasma chaud qui, refroidi et ionisé, donne naissance à des clusters  $C_n$ , dont majoritairement le  $C_{60}$ . Plus tard, Krätschmer et Huffman ont développé une méthode simple et efficace afin de produire des quantités macroscopiques de  $C_{60}$ .<sup>144</sup> Cette technique est basée sur l'évaporation du carbone par un arc électrique amorcé entre deux électrodes de graphite. La suie formée est composée, en majorité, de fullerènes dits solubles ( $n < 100$ ), mais aussi de fullerènes « géants » ( $n > 100$ ), de nanotubes et de carbone amorphe. A la même époque, une seconde méthode pour obtenir d'importantes quantités de  $C_{60}$  consistant en la combustion du benzène en défaut d'oxygène, a été mise au point par Howard *et al.*<sup>145</sup> Les progrès faits sur la synthèse et la purification du  $C_{60}$  ont permis de déterminer sa structure et ses propriétés physico-chimiques, et d'élaborer ses applications.

### 3.2 Propriétés structurales et physiques du $C_{60}$

Le  $C_{60}$  est un icosaèdre tronqué composé de 20 hexagones et 12 pentagones pouvant être comparé à un ballon de football. Pour être stable, chaque pentagone est entouré de 5 hexagones. Le  $C_{60}$  présentant une très grande symétrie où tous les atomes

sont équivalents, il existe donc 2 types de liaisons : les liaisons entre deux hexagones dites [6,6] qui sont des doubles liaisons d'une longueur de 1,38 Å, et les liaisons entre un pentagone et un hexagone dites [5,6] qui sont des liaisons de 1,45 Å (Figure 33).



**Figure 33 :** Structure du C<sub>60</sub>

Dans cet icosaèdre tronqué, les atomes de carbone se trouvent dans une géométrie pyramidale qui est à l'origine de la réactivité des fullerènes, en particulier vis-à-vis des réactions d'addition. Une forte contrainte angulaire découle de cette géométrie, et la libération de cette énergie lors de la formation d'une liaison covalente avec une molécule est la principale raison de cette réactivité.<sup>146</sup> La réaction préférentielle des fullerènes est une addition électrophile sur une liaison [6,6]. Cette réaction réduit la contrainte angulaire entraînant une réhybridation des carbones  $sp^2$  en carbones  $sp^3$ . Ce changement d'hybridation provoque une diminution des angles de liaison et de la contrainte angulaire pour fermer la sphère. Le fullerène modifié obtenu sera alors plus stable.

Des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les molécules peuvent avoir lieu en solution entraînant la formation d'agrégats. Ceci explique la solubilité limitée du C<sub>60</sub> dans les solvants organiques.<sup>147</sup> Toutefois, il est relativement soluble dans les solvants aromatiques (toluène, 1,2-dichlorobenzène, 1-chloronaphtalène) mais peu dans les alcanes (pentane, hexane) et dans les solvants polaires (acétone, alcools, THF). Ce problème de solubilité est un obstacle au développement d'applications industrielles. La modification chimique, notamment la fonctionnalisation covalente, est considérée comme le meilleur moyen pour le résoudre.



### 3.3 Fonctionnalisation du C<sub>60</sub>

Depuis la disponibilité du C<sub>60</sub> en grandes quantités, la réactivité des fullerènes fait l'objet de nombreuses recherches afin d'améliorer sa solubilité et d'étendre ses propriétés et ses applications. Le C<sub>60</sub> étant électrophile avec les jonctions [6,6] se comportant comme des alcènes déficients en électrons, il peut être mis en jeu dans de nombreuses réactions parmi lesquelles des réactions d'addition nucléophile, d'addition radicalaire et de cycloaddition (Figure 34).<sup>148</sup> Dans la figure ci-dessous, on peut voir que toutes les réactions développées pour la fonctionnalisation covalente du graphène existent aussi dans le cas des fullerènes. En effet, la modification chimique des C<sub>60</sub> est connue depuis longtemps et son développement a permis de synthétiser de nouvelles molécules d'intérêt dans de nombreux domaines.

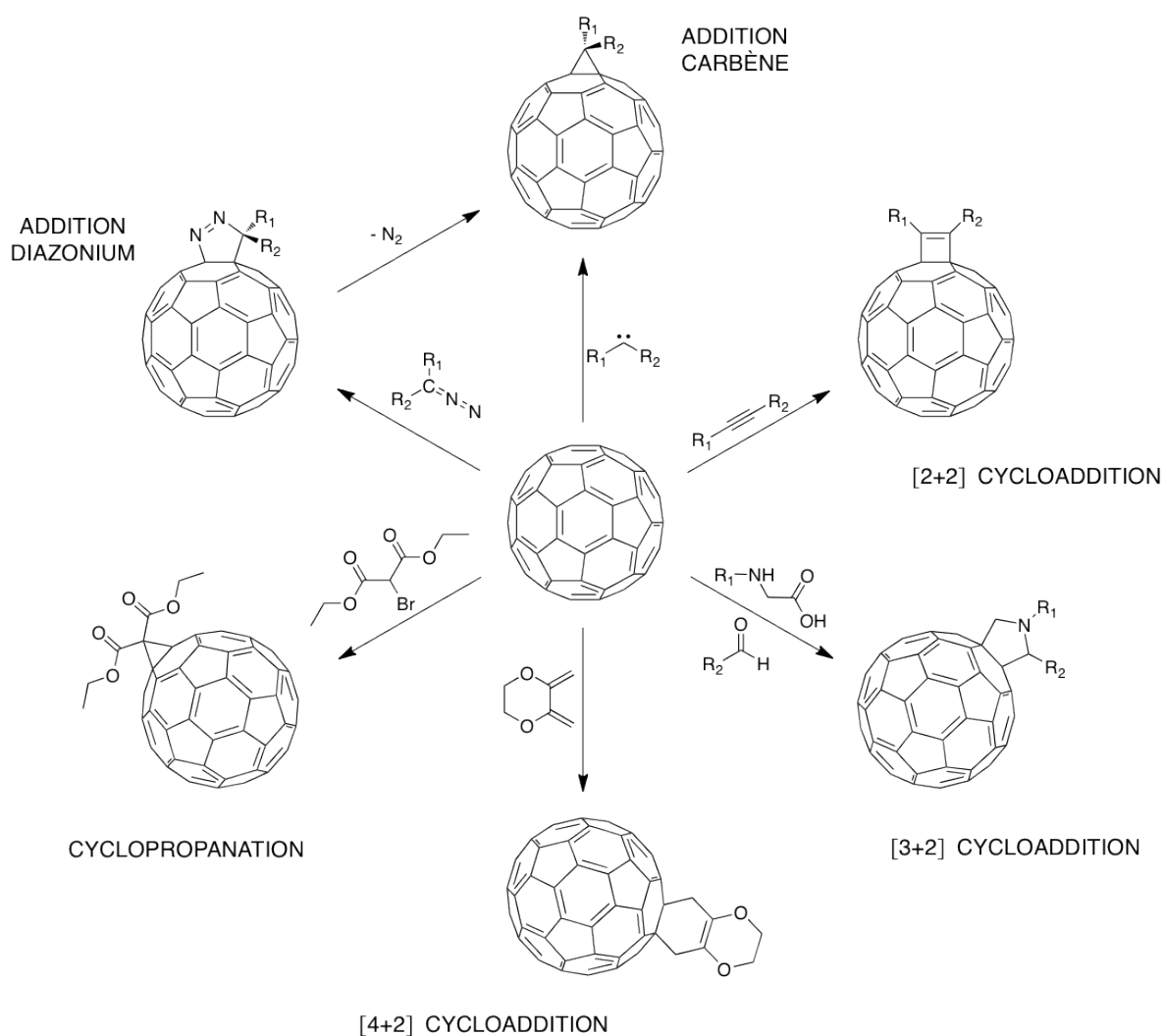
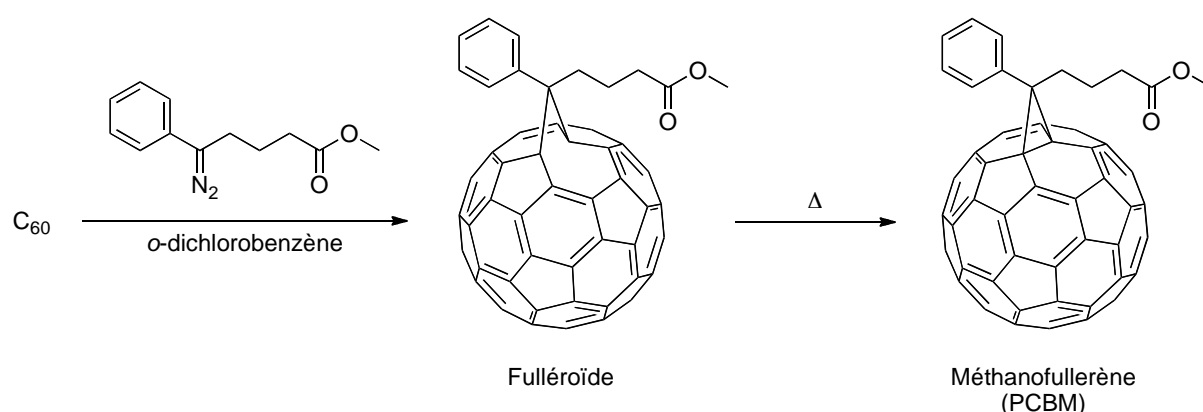


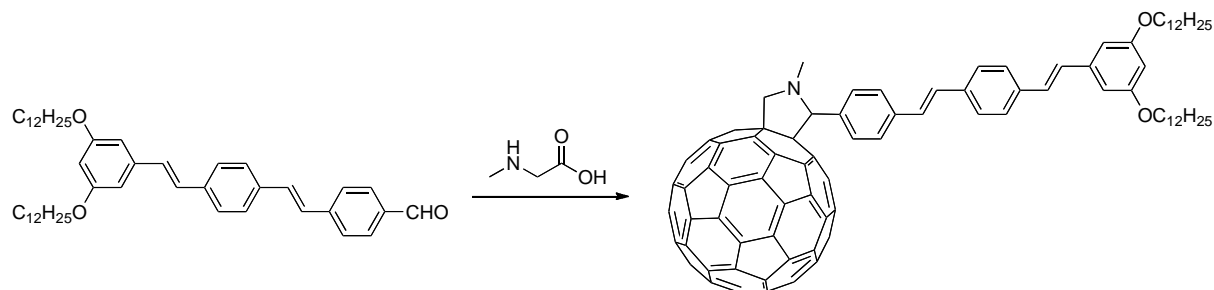
Figure 34 : Exemples de réactions de fonctionnalisation covalente du C<sub>60</sub>

Parmi ces composés d'intérêt, [6,6]-phényl- $C_{61}$ -butanoate de méthyle (PCBM) est le plus important des matériaux semi-conducteurs de type  $n$  (accepteur d'électrons) utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques.<sup>149,150</sup> Son utilisation s'est grandement développée depuis sa première synthèse en 1995 par Wudl grâce à sa bonne solubilité dans les solvants organiques (chloroforme, *o*-dichlorobenzène, etc), et une haute affinité électronique.<sup>151</sup> Il est préparé par une addition de diazonium, le 5-diazo-5-phényl pentanoate de méthyle, dans l'*ortho*-dichlorobenzène. La réaction produit en réalité un isomère de type fulléroïde qui est convertit en méthanofullerène (PCBM) par chauffage (Figure 35).



**Figure 35 :** Schéma de la réaction d'addition de diazonium sur le  $C_{60}$  entraînant la formation du PCBM.

Des oligomères conjugués, conducteurs de trous, peuvent aussi être introduits par voie covalente sur le  $C_{60}$  pour éviter les problèmes de contacts entre les couches actives dans une cellule photovoltaïque organique. Le premier couple fullerène-oligomère utilisé dans des dispositifs photovoltaïques organique a été préparé par Nierengarten en introduisant un oligophénylènevinylène par une cycloaddition 1,2-dipolaire à partir d'un ylure d'azométhine formé in-situ à partir de l'aldéhyde correspondant et de la *N*-méthylglycine (Figure 36).<sup>152</sup>



**Figure 36 :** Préparation d'un système photovoltaïque organique  $C_{60}$ -oligophénylènevinylène

La synthèse de ce nouveau genre de composé a ouvert la voie à la fonctionnalisation du  $C_{60}$  par d'autres oligomères conjugués et de systèmes présentant un transfert d'énergie très rapide de l'état excité singulet le plus bas de l'oligomère vers l'état singulet du fullerène. Ce premier processus peut ensuite être suivi d'un transfert électronique selon l'oligomère. Les fullerènes ont aussi été largement étudiés pour des applications biologiques. Des molécules de  $C_{60}$  fonctionnalisées hydrosolubles ont été préparées par diverses réactions dont la principale utilisée est la cycloaddition 1,3-dipolaire ou réaction de Prato. Les fullerènes fonctionnalisés présentent de grandes qualités comme agents de contraste, radiotraceurs, agents neuroprotecteurs, molécules antioxydantes, ou comme molécules présentant une activité anti-VIH, antimicrobienne ou pour le photo-clivage de l'ADN.<sup>153-156</sup>

## Références

- 1 F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf, *Nature*, 1955, **176**, 51–55.
- 2 M. Schwander and K. Partes, *Diam. Relat. Mater.*, 2011, **20**, 1287–1301.
- 3 A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 183–91.
- 4 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, 2004, **306**, 666–9.
- 5 J. Güttinger, F. Molitor, C. Stampfer, S. Schnez, A. Jacobsen, S. Dröscher, T. Ihn and K. Ensslin, *Rep. Prog. Phys.*, 2012, **75**, 126502.
- 6 P. Wallace, *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 622–634.
- 7 A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, 2009, **81**, 109–162.
- 8 Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer and P. Kim, *Nature*, 2005, **438**, 201–4.
- 9 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, *Nature*, 2005, **438**, 197–200.
- 10 A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi and A. K. Geim, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 2396–9.
- 11 K. I. Bolotin, K. J. Sikes, J. Hone, H. L. Stormer and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 096802.
- 12 K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim and H. L. Stormer, *Solid State Commun.*, 2008, **146**, 351–355.
- 13 X. Du, I. Skachko, A. Barker and E. Y. Andrei, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**, 491–5.
- 14 R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres and A. K. Geim, *Science*, 2008, **320**, 1308.
- 15 A. Kuzmenko, E. van Heumen, F. Carbone and D. van der Marel, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**, 117401.
- 16 C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone, *Science*, 2008, **321**, 385–8.
- 17 A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C. N. Lau, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 902–7.
- 18 J. H. Seol, I. Jo, A. L. Moore, L. Lindsay, Z. H. Aitken, M. T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mingo, R. S. Ruoff and L. Shi, *Science*, 2010, **328**, 213–6.
- 19 K. M. F. Shahil and A. A. Balandin, *Solid State Commun.*, 2012, **152**, 1331–1340.
- 20 F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A. C. Ferrari, R. S. Ruoff and V. Pellegrini, *Science*, 2015, **347**, 1246501–1246501.
- 21 M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 3498–502.
- 22 A. Fasolino, J. H. Los and M. I. Katsnelson, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 858–61.
- 23 J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth and S. Roth, *Nature*, 2007, **446**, 60–3.
- 24 D. Jiang, B. G. Sumpter and S. Dai, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 134701.
- 25 P. Neugebauer, M. Orlita, C. Faugeras, A.-L. Barra and M. Potemski, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 136403.

- 26 A. K. Geim, *Science*, 2009, **324**, 1530–4.
- 27 X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Science*, 2009, **324**, 1312–4.
- 28 X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, R. M. Tromp, J. B. Hannon, E. M. Vogel, L. Colombo and R. S. Ruoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 2816–9.
- 29 S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. Il Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong and S. Iijima, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 574–8.
- 30 W. Regan, N. Alem, B. Alemán, B. Geng, C. Girit, L. Maserati, F. Wang, M. Crommie and A. Zettl, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**, 113102.
- 31 Y. Zhang, L. Zhang and C. Zhou, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 2329–39.
- 32 I. Forbeaux, J.-M. Themlin and J.-M. Debever, *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, 16396–16406.
- 33 C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 19912–19916.
- 34 C. Virojanadara, M. Syväjarvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, A. A. Zakharov and T. Balasubramanian, *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 245403.
- 35 Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill and P. Avouris, *Science*, 2010, **327**, 662.
- 36 W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1339–1339.
- 37 B. C. Brodie, *Ann. Chim. Phys.*, 1860, **59**, 466–472.
- 38 L. Staudenmaier, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, 1898, **31**, 1481–1487.
- 39 S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 155–158.
- 40 H. He, J. Klinowski, M. Forster and A. Lerf, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **287**, 53–56.
- 41 C.-Y. Su, Y. Xu, W. Zhang, J. Zhao, X. Tang, C.-H. Tsai and L.-J. Li, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 5674–5680.
- 42 S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Carbon N. Y.*, 2007, **45**, 1558–1565.
- 43 Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari and J. N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**, 563–8.
- 44 A. Ciesielski and P. Samori, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 381–98.
- 45 C. E. Hamilton, J. R. Lomeda, Z. Sun, J. M. Tour and A. R. Barron, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 3460–2.
- 46 S. P. Economopoulos, G. Rotas, Y. Miyata, H. Shinohara and N. Tagmatarchis, *ACS Nano*, 2010, **4**, 7499–507.
- 47 U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya, S. De and J. N. Coleman, *Small*, 2010, **6**, 864–71.
- 48 U. Khan, P. May, A. O'Neill and J. N. Coleman, *Carbon*, 2010, **48**, 4035–4041.
- 49 M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg and J. N. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3611–20.
- 50 M. Lotya, P. J. King, U. Khan, S. De and J. N. Coleman, *ACS Nano*, 2010, **4**, 3155–62.
- 51 R. J. Smith, M. Lotya and J. N. Coleman, *New J. Phys.*, 2010, **12**, 125008.

- 52 L. Guardia, M. J. Fernández-Merino, J. I. Paredes, P. Solís-Fernández, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso and J. M. D. Tascón, *Carbon*, 2011, **49**, 1653–1662.
- 53 C. Vallés, C. Drummond, H. Saadaoui, C. A. Furtado, M. He, O. Roubeau, L. Ortolani, M. Monthieux and A. Pénicaud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15802–4.
- 54 A. Catheline, C. Vallés, C. Drummond, L. Ortolani, V. Morandi, M. Marcaccio, M. Iurlo, F. Paolucci and A. Pénicaud, *Chem. Commun.* 2011, **47**, 5470–2.
- 55 A. Catheline, L. Ortolani, V. Morandi, M. Melle-Franco, C. Drummond, C. Zakri and A. Pénicaud, *Soft Matter*, 2012, **8**, 7882.
- 56 X. An, T. Simmons, R. Shah, C. Wolfe, K. M. Lewis, M. Washington, S. K. Nayak, S. Talapatra and S. Kar, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 4295–301.
- 57 J.-H. Jang, D. Rangappa, Y.-U. Kwon and I. Honma, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 3462–3466.
- 58 J. M. Englert, J. Röhrl, C. D. Schmidt, R. Graupner, M. Hundhausen, F. Hauke and A. Hirsch, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 4265–4269.
- 59 N. V. Kozhemyakina, J. M. Englert, G. Yang, E. Spiecker, C. D. Schmidt, F. Hauke and A. Hirsch, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 5483–7.
- 60 A. Ghosh, K. V. Rao, S. J. George and C. N. R. Rao, *Chemistry*, 2010, **16**, 2700–4.
- 61 D. Parviz, S. Das, H. S. T. Ahmed, F. Irin, S. Bhattacharia and M. J. Green, *ACS Nano*, 2012, **6**, 8857–67.
- 62 C. K. Chua and M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 3222–33.
- 63 J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W.-F. Hwang and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16201–6.
- 64 Z. Sun, S. Kohama, Z. Zhang, J. R. Lomeda and J. M. Tour, *Nano Res.*, 2010, **3**, 117–125.
- 65 E. Bekyarova, M. E. Itkis, P. Ramesh, C. Berger, M. Sprinkle, W. A. de Heer and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 1336–7.
- 66 S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, H. Zhang, K. Shepperd, J. Hicks, M. Sprinkle, C. Berger, C. N. Lau, W. A. deHeer, E. H. Conrad and R. C. Haddon, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 4061–6.
- 67 P. Huang, H. Zhu, L. Jing, Y. Zhao and X. Gao, *ACS Nano*, 2011, **5**, 7945–9.
- 68 C. K. Chua, A. Ambrosi and M. Pumera, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 5376–8.
- 69 H. Ismaili, D. Geng, A. X. Sun, T. T. Kantzas and M. S. Workentin, *Langmuir*, 2011, **27**, 13261–8.
- 70 J. Brunner, H. Senn and F. Richards, *J. Biol. Chem.*, 1980, **255**, 3313–3318.
- 71 W. T. Borden, N. P. Gritsan, C. M. Hadad, W. L. Karney, C. R. Kemnitz and M. S. Platz, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 765–771.
- 72 J. Choi, K. Kim, B. Kim, H. Lee and S. Kim, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 9433–9435.
- 73 L.-H. Liu, M. M. Lerner and M. Yan, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 3754–6.
- 74 C. Bingel, *Chem. Ber.*, 1993, **126**, 1957–1959.
- 75 X. Zhong, J. Jin, S. Li, Z. Niu, W. Hu, R. Li and J. Ma, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 7340–2.
- 76 V. Georgakilas, A. B. Bourlinos, R. Zboril, T. A. Steriotis, P. Dallas, A. K. Stubos and C. Trapalis, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 1766–8.

- 77 M. Quintana, K. Spyrou, M. Grzelczak, W. R. Browne, P. Rudolf and M. Prato, *ACS Nano*, 2010, **4**, 3527–3533.
- 78 M. Quintana, A. Montellano, A. E. del Rio Castillo, G. Van Tendeloo, C. Bittencourt and M. Prato, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 9330–2.
- 79 X. Zhang, L. Hou, A. Cnossen, A. C. Coleman, O. Ivashenko, P. Rudolf, B. J. van Wees, W. R. Browne and B. L. Feringa, *Chemistry*, 2011, **17**, 8957–64.
- 80 S. Sarkar, E. Bekyarova, S. Niyogi and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 3324–7.
- 81 S. Sarkar, E. Bekyarova and R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 673–82.
- 82 Z. Ji, J. Chen, L. Huang and G. Shi, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 2806–2809.
- 83 S. Iijima, *Nature*, 1991, **354**, 56–58.
- 84 S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, 1993, **363**, 603–605.
- 85 D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, *Nature*, 1993, **363**, 605–607.
- 86 M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito, *Carbon*, 1995, **33**, 883–891.
- 87 A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley, *Science*, 1996, **273**, 483–487.
- 88 X. Zhou, J.-Y. Park, S. Huang, J. Liu and P. L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 146805.
- 89 A. Javey, P. Qi, Q. Wang and H. Dai, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2004, **101**, 13408–10.
- 90 E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson and H. Dai, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 96–100.
- 91 M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson, *Nature*, 1996, **381**, 678–680.
- 92 M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli and R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**, 5552–5555.
- 93 C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fischer, 1997, **388**, 756–758.
- 94 T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 10694–10697.
- 95 T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **243**, 49–54.
- 96 T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature*, 1992, **358**, 220–222.
- 97 H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki and Y. Achiba, *Carbon*, 2000, **38**, 1691–1697.
- 98 J. Kong, A. M. Cassell and H. Dai, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **292**, 567–574.
- 99 J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate and H. Dai, *Nature*, 1998, **395**, 878–881.
- 100 Arkema, WO 2008078051 A3.
- 101 P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. . Smith and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **313**, 91–97.
- 102 Y.-L. Li, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, J. Geng, B. Johnson and A. H. Windle, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **384**, 98–102.
- 103 Y. Wang, F. Wei, G. Luo, H. Yu and G. Gu, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **364**, 568–572.
- 104 S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco and R. B. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11186–7.

- 105 Y. Li, D. Mann, M. Rolandi, W. Kim, A. Ural, S. Hung, A. Javey, J. Cao, D. Wang, E. Yenilmez, Q. Wang, J. F. Gibbons, Y. Nishi and H. Dai, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 317–321.
- 106 R. E. Smalley, Y. Li, V. C. Moore, B. K. Price, R. Colorado, H. K. Schmidt, R. H. Hauge, A. R. Barron and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15824–9.
- 107 L. Qu, F. Du and L. Dai, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 2682–7.
- 108 A. R. Harutyunyan, G. Chen, T. M. Paronyan, E. M. Pigos, O. A. Kuznetsov, K. Hewaparakrama, S. M. Kim, D. Zakharov, E. A. Stach and G. U. Sumanasekera, *Science*, 2009, **326**, 116–20.
- 109 M. A. Loi, J. Gao, F. Cordella, P. Blondeau, E. Menna, B. Bártová, C. Hébert, S. Lazar, G. a. Botton, M. Milko and C. Ambrosch-Draxl, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1635–1639.
- 110 W. Han, *Science*, 1997, **277**, 1287–1289.
- 111 B. Smith, C. J. Tabin, M. Monthieux and D. Luzzi, *Nature*, 1998, **396**, 323–324.
- 112 B. W. Smith, M. Monthieux and D. E. Luzzi, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **315**, 31–36.
- 113 V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, R. E. Smalley, J. Schmidt and Y. Talmon, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 1379–1382.
- 114 M. J. O. Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, K. L. Rialon, P. J. Boul and W. H. Noon, *Science*, 2002, **297**, 593–597.
- 115 C. Ehli, G. M. A. Rahman, N. Jux, D. Balbinot, D. M. Guldi, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci, M. Melle-Franco, F. Zerbetto, S. Campidelli and M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 11222–31.
- 116 N. Nakashima, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2006, **7**, 609–616.
- 117 C. Backes, C. D. Schmidt, F. Hauke, C. Böttcher and A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 2172–84.
- 118 C. A. Dyke and J. M. Tour, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 1215–1218.
- 119 M. D. Ellison and P. J. Gasda, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 738–740.
- 120 J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6536–6542.
- 121 C. A. Dyke and J. M. Tour, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 11151–11159.
- 122 J. L. Hudson, H. Jian, A. D. Leonard, J. J. Stephenson and J. M. Tour, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2766–2770.
- 123 J. L. Bahr and J. M. Tour, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3823–3824.
- 124 C. Fantini, M. L. Usrey and M. S. Strano, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 17941–17946.
- 125 C. A. Dyke and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1156–7.
- 126 J. L. Hudson, M. J. Casavant and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 11158–9.
- 127 J. J. Stephenson, J. L. Hudson, S. Azad and J. M. Tour, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 374–377.
- 128 J. J. Stephenson, J. L. Hudson, A. D. Leonard, B. K. Price and J. M. Tour, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 3491–3498.
- 129 B. K. Price and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12899–904.
- 130 C. A. Dyke and J. M. Tour, *Chemistry*, 2004, **10**, 812–7.
- 131 K. Kamaras, M. E. Itkis, H. Hu, B. Zhao and R. C. Haddon, *Science*, 2003, **301**, 1501.
- 132 H. Hu, B. Zhao, M. A. Hamon, K. Kamaras, M. E. Itkis and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14893–900.



- 133 M. Holzinger, J. Abraham, P. Whelan, R. Graupner, L. Ley, F. Hennrich, M. Kappes and A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8566–80.
- 134 K. S. Coleman, S. R. Bailey, S. Fogden and M. L. H. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8722–3.
- 135 T. Umeyama, N. Tezuka, M. Fujita, Y. Matano, N. Takeda, K. Murakoshi, K. Yoshida, S. Isoda and H. Imahori, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 9734–9741.
- 136 V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger and A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 760–761.
- 137 C. Ménard-Moyon, N. Izard, E. Doris, and C. Mioskowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 6552.
- 138 F. G. Brunetti, M. A. Herrero, J. de M. Muñoz, S. Giordani, A. Díaz-Ortiz, S. Filippone, G. Ruaro, M. Meneghetti, M. Prato and E. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 14580.
- 139 W. Zhang and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 7714–5.
- 140 J. L. Delgado, P. de la Cruz, F. Langa, A. Urbina, J. Casado and J. T. López Navarrete, *Chem. Commun.*, 2004, 1734–5.
- 141 C. Ménard-Moyon, F. Dumas, E. Doris and C. Mioskowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14764–5.
- 142 S. Munirasu, J. Albuérne, A. Boschetti-de-Fierro and V. Abetz, *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, **31**, 574–9.
- 143 H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, 1985, **318**, 162.
- 144 W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature*, 1990, **347**, 354–358.
- 145 J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Makarovsky, A. L. Lafleur and M. E. Johnson, *Nature*, 1991, **352**, 139–41.
- 146 R. C. Haddon, *Science*, 1993, **261**, 1545–50.
- 147 R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra and D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 3379–3383.
- 148 A. Hirsch and M. Brettreich, *Fullerenes: Chemistry and Reactions - Wiley Online Library*, 2005.
- 149 C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia and S. P. Williams, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3839–56.
- 150 B. C. Thompson and J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, **47**, 58–77.
- 151 J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao and C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 532–538.
- 152 J.-F. Nierengarten, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, L. Ouali, V. Krasnikov and G. Hadziioannou, *Chem. Commun.*, 1999, 617–618.
- 153 A. W. Jensen, S. R. Wilson and D. I. Schuster, *Bioorg. Med. Chem.*, 1996, **4**, 767–779.
- 154 T. Da Ros and M. Prato, *Chem. Commun.*, 1999, 663–669.
- 155 S. Bosi, T. Da Ros, G. Spalluto and M. Prato, *Eur. J. Med. Chem.*, 2003, **38**, 913–923.
- 156 P. Anilkumar, F. Lu, L. Cao, P. G. Luo, J.-H. Liu, S. Sahu, K. N. Tackett II, W. Y. and S. Y.-P., *Curr. Med. Chem.*, 2011, **18**, 2045.

# Chapitre II

---

## La Réaction de Diels-Alder

---

<b>1</b>	<b>La réaction de Diels-Alder .....</b>	<b>65</b>
1.1	Description .....	65
1.2	La réaction de rétro Diels-Alder .....	71
<b>2</b>	<b>Application de la réaction de Diels-Alder à la fonctionnalisation de nanostructures carbonées .....</b>	<b>73</b>
<b>3</b>	<b>Introduction du concept de diène masqué .....</b>	<b>77</b>



# 1 La réaction de Diels-Alder

La réaction de cycloaddition de Diels-Alder est une des réactions les plus connues et utilisées de la chimie organique. Elle a été décrite pour la première fois en 1928 par Otto Diels et Kurt Alder entre le cyclopentadiène et l'anhydride maléique ou le furanne.<sup>2</sup> Ils reçurent le prix Nobel de chimie en 1950 suite à leurs travaux sur cette réaction qui ont permis de comprendre les fondements mécanistiques de la réaction. La compréhension du mécanisme a ainsi permis d'établir les bases du contrôle orbitalaire et d'aboutir à des avancées aussi importantes que la règle d'Alder qui régit le résultat stéréochimique de la réaction de Diels-Alder. La réaction a ensuite été développée dans de nombreux domaines grâce à son caractère réversible et à la capacité à bien contrôler la régio- et la stéréochimie des produits formés.

## 1.1 Description

La réaction de Diels-Alder est la réaction entre un diène conjugué et un diénophile (molécule comportant une double ou une triple liaison) qui réagissent ensemble pour former un cycle à 6 membres comportant une insaturation. Cette réaction peut être décrite comme une réaction de cycloaddition [4+2] qui a généralement lieu *via* un mécanisme concerté péricyclique (Figure 37).<sup>3</sup> Elle met en jeu 4 électrons  $\pi$  du diène et 2 électrons  $\pi$  du diénophile et il en résulte la formation de deux liaisons  $\sigma$  et la rupture de deux liaisons  $\pi$ . La réaction inverse dite réaction de rétro-Diels-Alder est aussi possible par un traitement thermique qui va dissocier l'adduit et ainsi permettre de retourner aux produits initiaux.

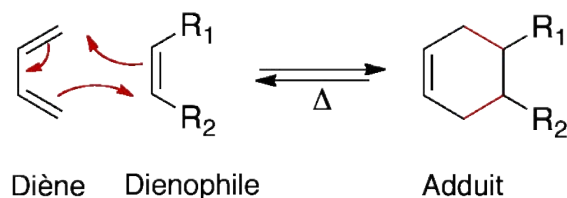
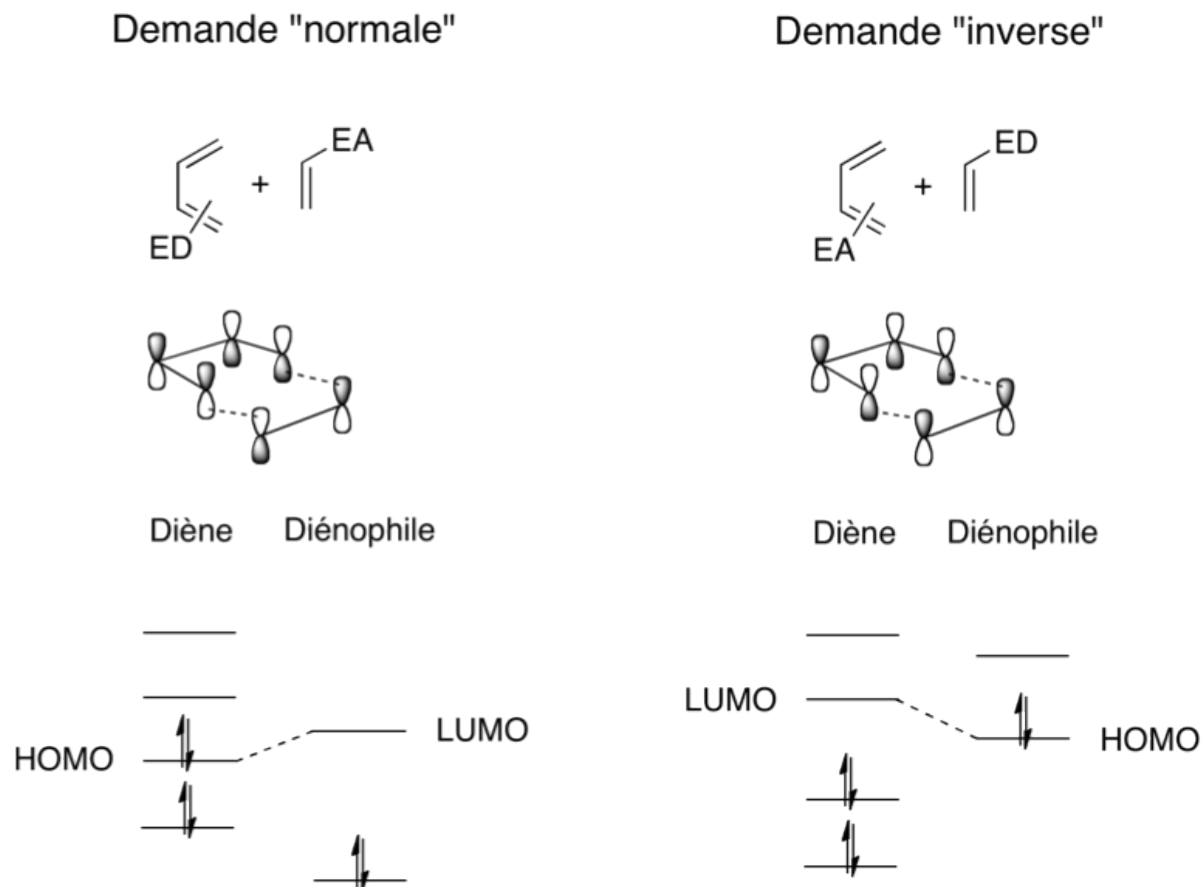


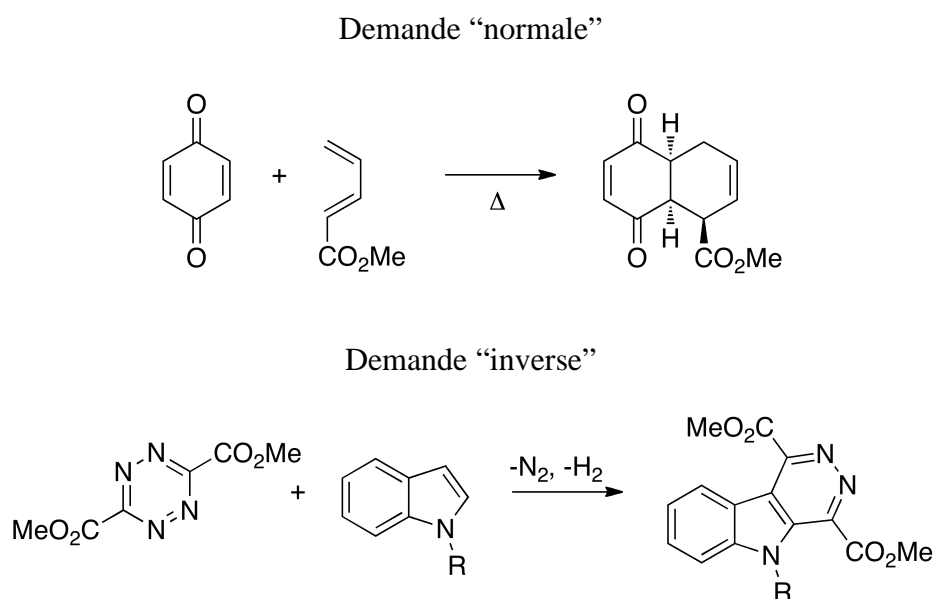
Figure 37 : Réactions de Diels-Alder et de rétro Diels-Alder

Le mécanisme le plus souvent envisagé est un mécanisme concerté, où la rupture et la formation des liaisons sont simultanées, ce qui permet d'éviter la formation d'un

intermédiaire réactionnel et ainsi de conserver la symétrie des orbitales.<sup>4</sup> D'autres mécanismes en deux étapes impliquant la formation d'un intermédiaire biradicalaire<sup>5</sup> ou zwitterionique<sup>6</sup> ont aussi été identifiés dans quelques cas. Bien que le mécanisme le plus probable soit concerté, on ne peut ignorer ces deux voies de réaction. La réaction est considérée comme étant sous contrôle orbitalaire et non sous contrôle de charges. La représentation de ce contrôle par la théorie des orbitales moléculaires frontières est un moyen d'expliquer la faisabilité de la réaction mais aussi de comprendre la sélectivité. A partir de ce modèle, il a été montré que la réaction est permise si l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) d'un réactif et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) de l'autre réactif sont de même symétrie par rapport aux éléments de symétrie des réactifs et que les lobes orbitalaires de même signe se recouvrent avec la différence d'énergie la plus faible. Deux principaux arrangements peuvent être identifiés : la réaction de Diels-Alder par demande électronique « normale » et la réaction de Diels-Alder par demande électronique « inverse » (Figure 38). Le recouvrement orbitalaire a généralement lieu selon la demande « normale » entre l'orbitale HOMO du diène et l'orbitale LUMO du diénophile. La nature des substituants sur les réactifs joue un rôle très important pour l'activation de la réaction.<sup>7</sup> Des groupements électrodonneurs (ED) sur le diène permettent d'augmenter l'énergie de la HOMO alors que des groupements électroattracteurs (EA) sur le diénophile abaissent l'énergie de la LUMO. La différence d'énergie entre les deux orbitales est alors réduite et le recouvrement pourra se faire plus facilement. La réaction sera alors plus rapide et nécessitera une énergie d'activation (par chauffage par exemple) plus faible. Dans le cas de la demande « inverse », le recouvrement a lieu entre la LUMO du diène et la HOMO du diénophile. Il est alors nécessaire d'avoir des groupements électroattracteurs sur le diène et des groupements électrodonneurs sur le diénophile.

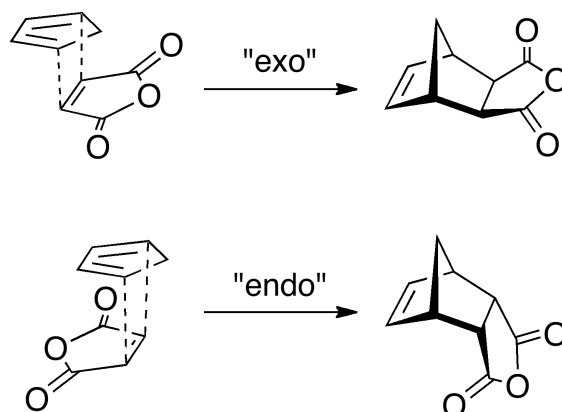


**Figure 38** : Représentation orbitale et énergétique de la réaction de Diels-Alder par demande « normale » (gauche) et par demande « inverse » (droite).



**Figure 39** : Exemples de réaction de Diels-Alder selon la demande « normale » (haut)<sup>8</sup> et la demande « inverse » (bas).<sup>9</sup>

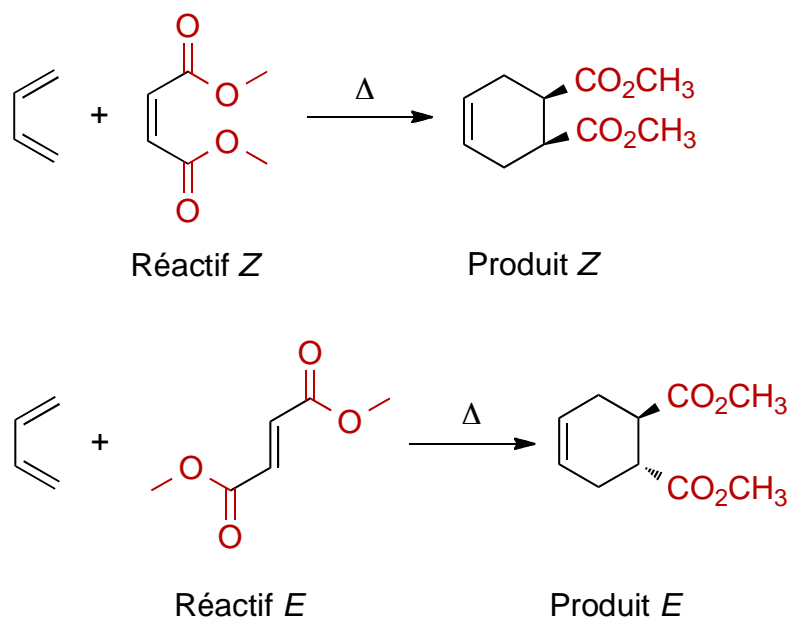
Comme on peut le voir dans la Figure 40, le mécanisme fait intervenir une approche suprafaciale, c'est-à-dire que la formation des liaisons se produit lors de l'approche des atomes du diénophile du même côté d'un plan du diène. Lorsque le diénophile est substitué, il existe deux approches du diénophile qui donnent lieu à deux adduits différents « endo » et « exo ».



**Figure 40 :** Approches suprafaciales des réactifs conduisant aux adduits « exo » (haut) et endo (bas).

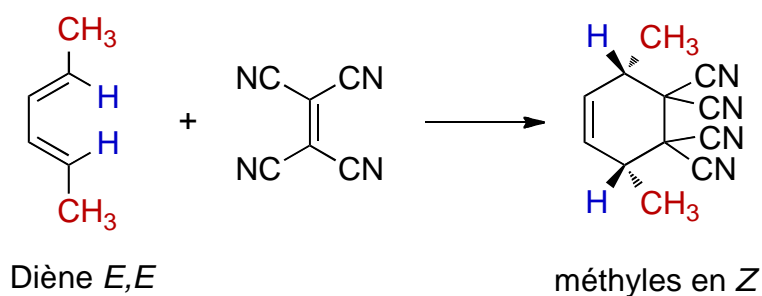
On appelle l'adduit formé « endo » lorsque les substituants les plus volumineux du diénophile pointent vers le diène lors de l'approche des réactifs. Cette approche conduit à l'état de transition le plus stable et l'adduit produit est le plus favorisé cinétiquement. En revanche, la formation de ce produit peut être perturbée par l'encombrement stérique causé par les substituants volumineux. Au contraire, lorsque la majorité des groupements sont dirigés vers l'extérieur lors de l'approche, l'adduit « exo », favorisé thermodynamiquement, est formé.

Une autre caractéristique de la réaction de Diels-Alder concerne sa stéréospécificité. En effet, la stéréochimie présente au niveau de la double liaison du diénophile est conservée dans le produit de cycloaddition. Par exemple, la réaction du buta-1,3-diène avec le *cis*-but-2-ènedioate de diméthyle produit le cycloadduit *cis* (*Z*) correspondant. De même, la réaction du buta-1,3-diène avec l'autre isomère *trans* (*E*) conduit à la formation de l'adduit *trans* (*E*).



**Figure 41 :** Représentation de la conservation de la stéréochimie lors de la réaction entre le buta-1,3-diène et le *cis*-but-2-ènedioate de diméthyle (haut) et entre le buta-1,3-diène et le *trans*-but-2-ènedioate de diméthyle (bas).

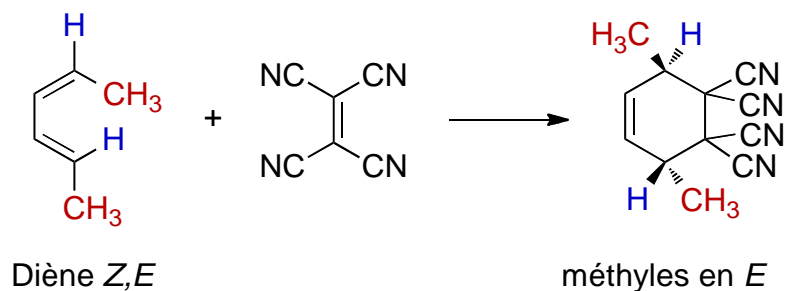
De la même manière, la stéréochimie du diène est aussi conservée. Pour illustrer cela, prenons par exemple la réaction entre l'hexa-2,4-diène et le tétracyanoéthylène. En partant du diène *E,E* où les deux méthyles sont vers l'extérieur, la cycloaddition conduit au cycloadduit présentant les deux groupements méthyles en position *cis*.



**Figure 42 :** Exemple de la conservation de la stéréochimie du diène dans la réaction de Diels-Alder à partir d'un diène *trans-trans*.

Pareillement, en partant du diène *Z,E* où l'un des méthyles est dirigé vers l'intérieur et l'autre vers l'extérieur, la cycloaddition conduit au cycloadduit où les deux groupements méthyles se retrouvent en configuration *trans*.





**Figure 43** : Exemple de la conservation de la stéréochimie du diène dans la réaction de Diels-Alder à partir d'un diène *cis-trans*.

La réaction de Diels-Alder ne se limite pas seulement à la formation de cycles carbonés. La réaction dite d'hétéro Diels-Alder permet la synthèse d'hétérocycliques à partir de diènes ou de diénophiles comprenant des hétéroatomes dans les insaturations mises en jeu. Typiquement, les hétéroatomes considérés sont l'azote (C=N, N=N) et l'oxygène (C=O) mais il existe aussi des réactions mettant en jeu les liaisons C=S, C=P, C=Se, N=O et S=O. Cette réaction est devenue un outil très important dans la synthèse totale de molécules biologiques de par sa capacité à former un très grand nombre d'hétérocycles différents. De nombreux facteurs peuvent influencer la réactivité et la sélectivité de la réaction de Diels-Alder, parmi lesquels on retrouve, entre autres, la nature du solvant, la température et la pression. La polarité du solvant organique a un impact sur la stéréosélectivité de la réaction sans avoir d'effet sur la vitesse de réaction. Il a été montré que la proportion d'adduit « endo » par rapport à celui « exo » augmente avec la polarité.<sup>10</sup> L'utilisation de l'eau comme solvant permet d'augmenter fortement la vitesse de réaction ainsi que le rapport « endo »/ « exo ».<sup>11</sup>

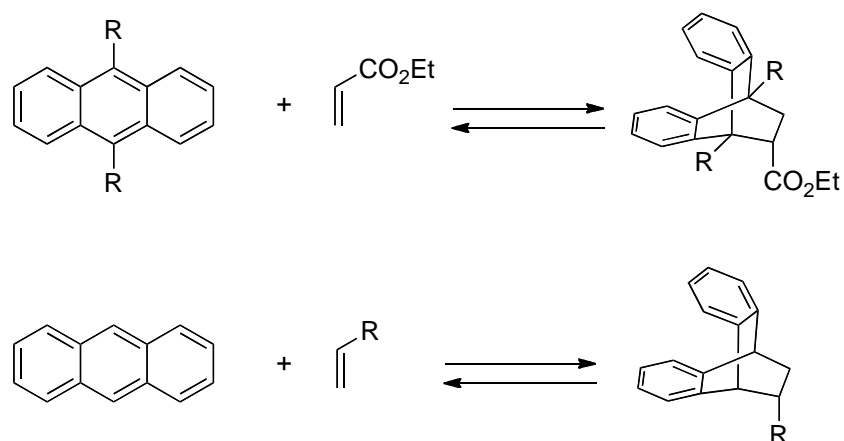
La réaction peut aussi être catalysée pour parvenir à une amélioration du rendement et de la stéréosélectivité. Le catalyseur permet d'abaisser l'énergie de la LUMO du diénophile en diminuant la densité électronique par coordination. Cette diminution de l'énergie de cette orbitale frontière entraîne une accélération de la réaction, mais aussi une augmentation de la régiosélectivité. L'intérêt d'utiliser un catalyseur est aussi de pouvoir réaliser la réaction dans des conditions de chauffage plus douces et aussi de pouvoir faire réagir des composés peu réactifs habituellement. Les acides de Lewis sont de très bons candidats pour se coordonner sur des paires d'électrons libres d'hétéroatomes ou sur l'insaturation du diénophile. Les composés généralement utilisés sont SnCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>. Un autre intérêt de l'utilisation de catalyseur est de

pouvoir rendre la réaction de Diels-Alder asymétrique par l'emploi d'acides de Lewis associés à des ligands chiraux.

Plus récemment des organocatalyseurs, comme par exemple des amines chirales, ont été utilisés afin d'améliorer l'excès énantiomérique du produit final. Généralement, ils réagissent *in situ* sur des réactifs  $\alpha,\beta$ -insaturés dans le but de produire des diénophiles chiraux.

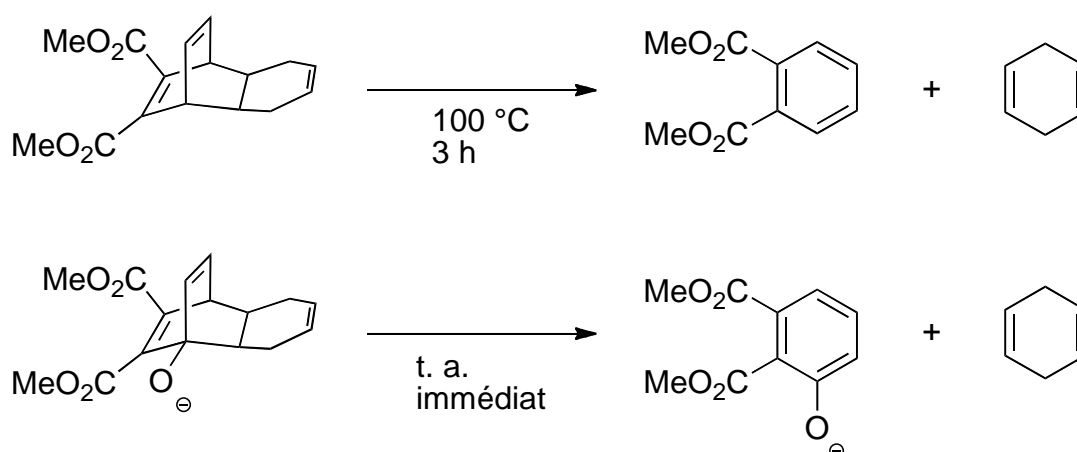
## 1.2 La réaction de rétro Diels-Alder

La réaction de rétro-Diels-Alder permet de retrouver les réactifs initiaux par dissociation thermique de l'adduit. Il existe toutefois quelques problèmes liés à la recombinaison des réactifs, à la possible isomérisation de l'adduit « endo » en adduit « exo », ou à la dégradation de l'adduit à cause d'un chauffage trop intense. Ainsi, il est nécessaire d'avoir un adduit offrant une stabilité suffisante et une dissociation facile afin de pouvoir contrôler la réaction inverse. Les conditions de température doivent être supérieures à celles de la réaction de départ mais assez basses pour éviter les phénomènes de dégradation. Ces températures dépendent des réactifs utilisés lors de la réaction de Diels-Alder et sont généralement comprises entre 50 et 250 °C. Des diènes aromatiques (furanes, pyrroles, anthracènes) sont le plus souvent impliqués car ils forment des adduits stables qui peuvent subir des réactions de cycloréversion particulièrement faciles. La réaction à partir de plusieurs dérivés de l'anthracène a notamment été étudiée et une influence des substituants sur le diène ainsi que sur le diénophile a été observée.<sup>12</sup> La réaction inverse est alors accélérée lorsque des groupements électrodonneurs sont présents tels que les groupements  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NMe}_2$ ,  $\text{NMe}_3\text{OTs}$ . L'encombrement stérique joue aussi un rôle sur la vitesse de réaction et un groupement diméthylamine a plus d'influence lorsque qu'il est sur le diénophile au départ alors qu'une fonction amine accélère plus la réaction lorsqu'elle est présente sur l'anthracène initial.



**Figure 44 :** Représentation des réactions développées pour identifier l'influence des substituants sur la vitesse de réaction de la rétro-Diels-Alder.

Une autre méthodologie pour faciliter la réaction de rétro-Diels-Alder est d'incorporer un oxy-anion.<sup>13</sup> Cela permet de déclencher chimiquement la réaction inverse sans avoir recours au chauffage. C'est une méthode fréquemment employée pour la protection de diènes sensibles ou la solubilisation d'intermédiaires réactionnels dans le domaine de la synthèse organique. Dans l'exemple suivant, l'adduit classique se dissocie à 100 °C en 3 heures alors que l'adduit présentant l'oxy-anion se dissocie spontanément à température ambiante (Figure 45). L'oxy-anion est formé *in-situ* par déprotection d'un groupement triméthylsilyloxy introduit préalablement sur le diène avant la réaction de Diels-Alder.

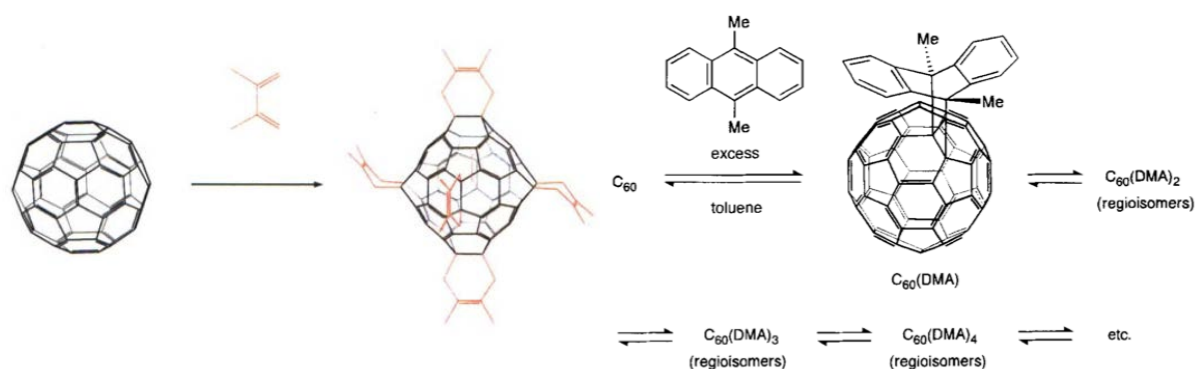


**Figure 45 :** Réaction de rétro-Diels-Alder à partir de l'adduit non modifié à 100 °C (haut) et à partir de l'adduit présentant un oxy-anion à température ambiante.

## 2 Application de la réaction de Diels-Alder à la fonctionnalisation de nanostructures carbonées

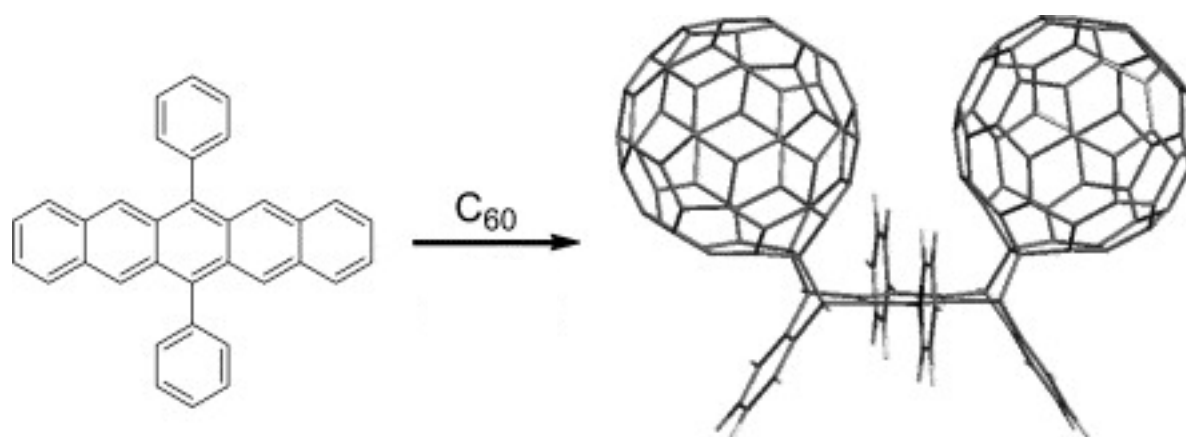
Avec l'émergence des nouvelles nanostructures carbonées que sont le  $C_{60}$ , les nanotubes de carbone et le graphène, le développement de leur potentiel passe par une étape de fonctionnalisation chimique. Cette modification de la surface a souvent pour but premier de solubiliser le matériau mais aussi d'introduire de nouvelles propriétés pour étendre leurs applications. La réaction de Diels-Alder est utilisée depuis longtemps dans le domaine de la synthèse organique pour sa sélectivité, sa réversibilité et sa mise en œuvre aisée. Elle est aussi potentiellement réalisable dans des conditions de réaction douces, sans catalyseur et elle est adaptée à la modification de surface graphitique sans traitement préalable. C'est pour ces raisons qu'elle est de plus en plus développée pour la fonctionnalisation des matériaux carbonés.

Il est connu que fullerène  $C_{60}$  est électrophile et il se comporte comme un dié-nophile dans la réaction de Diels-Alder. La réaction de Diels-Alder peut avoir lieu entre le  $C_{60}$  et différents types de diènes. L'utilisation de diènes tels que les acènes a été particulièrement développée.<sup>14</sup> La réaction de Diels-Alder sur le  $C_{60}$  conduit à la formation de mono-adduits mais aussi de multi-adduits. Kräutler a notamment réalisé six cycloadditions [4+2] à l'aide du 2,3-diméthylbutadiène produisant d'un hexa-adduit hautement symétrique (symétrie  $T_h$ ).<sup>15</sup> L'efficacité de la formation d'adduits symétriques et la réversibilité de la réaction ont été exploitées par Hirsch pour produire des hexa-adduits de cyclopropanation symétriques.<sup>16</sup> Pour cela, il a utilisé la réaction réversible du 9,10-diméthylanthracène pour produire des hexa-adduits regio-isomériques suivi de réactions de cyclopropanation successives (en une fois) entraînant la formation d'oligo-adduits de cyclopropanation régio-sélectivement.



**Figure 46 :** Représentation de la formation de l'hexa-adduit de Diels-Alder décrit par Kräutler<sup>15</sup> (gauche) et du mécanisme de réaction du 9,10-diméthylantracène sur le C<sub>60</sub> entraînant la création d'hexa-adduits<sup>16</sup> (droite).

L'équilibre de la réaction du 9,10-diméthylantracène sur le C<sub>60</sub> a été spécialement étudié par Saunders par spectroscopie RMN <sup>3</sup>He en utilisant un fullerène marqué à l'hélium <sup>3</sup>He.<sup>17</sup> La formation de mono-adduits, bis-adduits, tris-adduits et tetra-adduits a été observée dans le spectre RMN <sup>3</sup>He, où chaque pic correspond à un adduit permettant ainsi de déterminer le nombre d'antracène sur les fullerènes. En revanche, aucune trace de penta ou d'hexa-adduits n'a été observée dans ces expériences. Les réactions mettant en jeu des dérivés de l'antracène ont été particulièrement étudiées<sup>18-20</sup> avec des travaux portant sur la cinétique de la réaction<sup>21</sup> ainsi que de la stabilité thermique des adduits. Les adduits de C<sub>60</sub> se décomposent selon la réaction de rétro-Diels-Alder à des températures comprises entre 50 et 60 °C. Les acènes plus grands comme le tétracène ou le pentacène sont plus réactifs que l'antracène vis-à-vis de la réaction de cycloaddition avec le C<sub>60</sub> et les monoadduits formés se dégradent moins facilement.<sup>21,22</sup> Le 6,13-diphénylpentacène, comme d'autres molécules de pentacène 6,13-disubstitués, peut être utilisé dans la synthèse diastéréosélective (*syn*) d'adduits *cis*-bis(C<sub>60</sub>-diphénylpentacène).<sup>14,23</sup> Dans ce cas, deux molécules de C<sub>60</sub> sont impliquées dans la réaction de Diels-Alder sur le squelette du pentacène sur les carbones en position C-5 et C-14, les deux phényles en position C-6 et C-13 créant un encombrement stérique sur le diène central habituellement préférentiel pour la réaction (Figure 47).



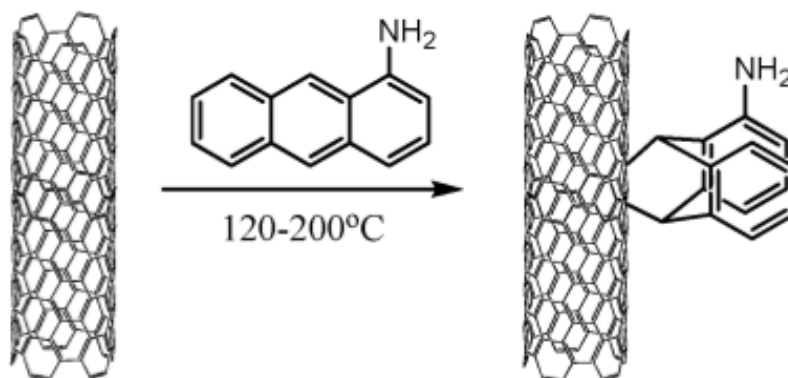
6,13-diphénylpentacène

**Figure 47** : Synthèse diastéréosélective de l'adduits *cis*-bis(C<sub>60</sub>-diphénylpentacène).<sup>23</sup>

La fonctionnalisation du C<sub>60</sub> peut aussi s'effectuer à partir de *o*-quinodiméthanes. Les *o*-quinodiméthanes sont des diènes réactifs instables formés *in situ*, le plus souvent par ouverture de cycle de benzocyclobutènes,<sup>24,25</sup> ou par thermolyse d'hétérocycles soufrés.<sup>26-28</sup> En utilisant le même concept, des diènes de type butadiènes peuvent aussi être générés *in situ* et réagir avec le C<sub>60</sub>.<sup>29,30</sup> D'autres 1,3-butadiènes stables substitués par des groupements électro-donneurs ou attracteurs ont été synthétisés pour réagir facilement avec le C<sub>60</sub>.<sup>31-33</sup> Les diènes cycliques à 5 membres tels que le cyclopentadiène ou le furane s'avèrent être des diènes très réactifs dans la cycloaddition [4+2] avec le C<sub>60</sub> et permettent de travailler à température ambiante.<sup>18,34</sup>

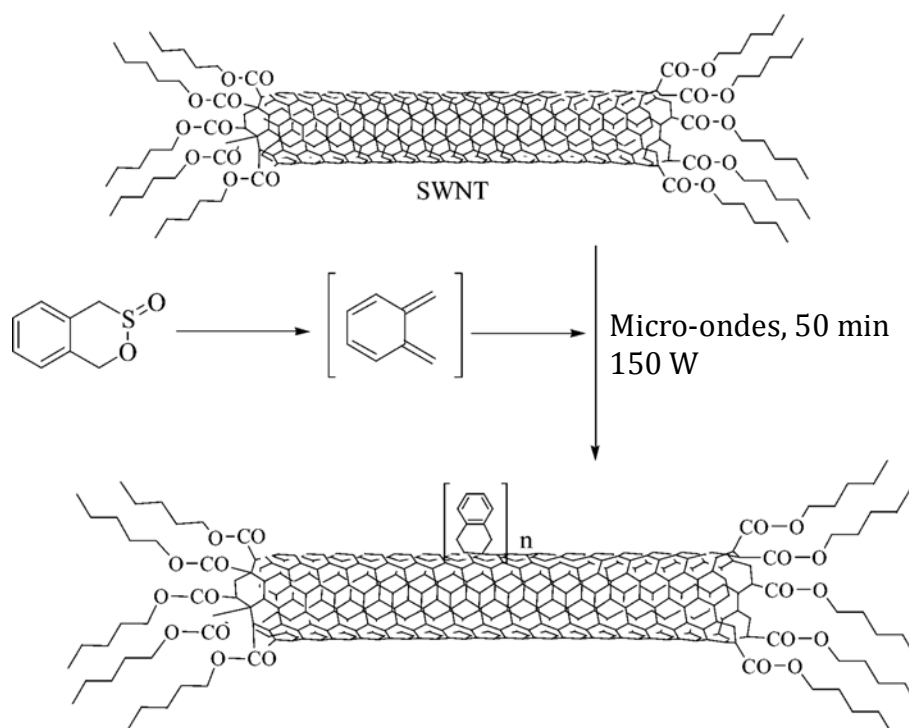
Les nanotubes de carbone ont aussi une structure réactive vis-à-vis de la réaction de Diels-Alder. Leur réactivité peut s'apparenter à celle des C<sub>60</sub> en raison du principe de courbure (angles pyramidaux des atomes de carbone) identifié pour les fullerènes. Leur courbure est toutefois moins prononcée et ils seront donc moins réactifs que les fullerènes.<sup>35</sup> Les nanotubes de carbone monoparoi présentent alors un caractère diénophile, quel que soit leur chiralité.<sup>36</sup> Ainsi, ils vont pouvoir réagir avec les mêmes types de diènes que le C<sub>60</sub> mais le choix des composés s'additionnant efficacement sur les tubes reste limité à de rares *o*-quinodiméthanes,<sup>37,38</sup> 1,3-butadiènes<sup>39</sup> et anthracènes<sup>40</sup> enrichis électroniquement. La fonctionnalisation de nanotubes peut aussi être sélective vis-à-vis de la nature des nanotubes ce qui peut potentiellement conduire à une séparation des nanotubes semi-conducteurs et métalliques. En particulier, la sélectivité de la réac-

tion du 2-aminoanthracène sur les nanotubes de carbone semi-conducteurs a été rapportée.<sup>40</sup>



**Figure 48 :** Réaction sélective du 2-aminoanthracène sur les nanotubes de carbone semi-conducteurs.<sup>40</sup>

L'emploi des ultrasons pouvant endommager les nanotubes, l'utilisation de l'énergie micro-onde a démontré son efficacité pour réaliser la réaction de Diels-Alder de l'*o*-quinodiméthane (formé *in-situ* à partir du 4,5-benzo-1,2-oxathiin-2-oxide) sur des nanotubes de carbone fonctionnalisés par des esters aux extrémités.<sup>37</sup>



**Figure 49 :** Fonctionnalisation des nanotubes de carbone assistée par irradiation micro-onde.<sup>37</sup>

Le comportement diénophile des nanotubes peut aussi être exalté par une étape de fluoration qui pourra permettre aux nanotubes fluorés de réagir avec des diènes

moins activés.<sup>41</sup> Les nanotubes de carbone ont aussi la possibilité de réagir en tant que diène face à des diénophiles tels que l'anhydride maléique et l'éthanolmaléimide, à l'aide d'une faible activation thermique (75 °C).<sup>42</sup>

Concernant le graphène, sa structure plane fait que sa réactivité envers la réaction de Diels-Alder ne suit plus le principe de courbure retrouvé pour le C<sub>60</sub> et les nanotubes. La réactivité du graphène vient de sa structure de bande et son gap nul qui lui permet d'exister à la fois sous forme de diène et sous forme de diénophile.<sup>43,44</sup> Ainsi, le graphène peut être fonctionnalisé, en solution, par des diénophiles appauvris en électrons comme le tétracyanoéthylène (à 25 °C) et l'anhydride maléique (à 130 °C) ainsi que par des diènes enrichis en électrons tels que le 2,3-diméthoxybutadiène (à 120 °C) et le 9-méthylantracène (à 130 °C).<sup>43,44</sup> De plus, la réversibilité de ces réactions a été démontrée par traitement thermique (de 100 à 170 °C selon les réactifs) pour retrouver des feuillets de graphène sans défauts. La réaction de Diels-Alder peut aussi être réalisée sur le graphite sans utiliser de solvant pour produire des nanofeuillets de graphène. Pour cela, deux méthodes ont été décrites : le chauffage à haute température (160-220 °C) dans une ampoule scellée<sup>45</sup> ou le broyage à l'aide de billes en acier inoxydable.<sup>46</sup> Dans les deux cas, la fonctionnalisation met en jeu deux diénophiles différents, l'anhydride maléique et le maléimide, et s'effectue préférentiellement sur les bords permettant la séparation des feuillets de graphite en graphène.

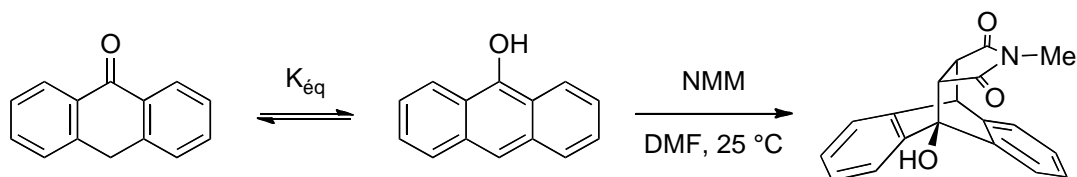
### 3 Introduction du concept de diène masqué

L'utilisation de diènes dits masqués dans la réaction de Diels-Alder a été introduite afin de pouvoir réaliser la réaction dans des conditions plus douces et éviter la dégradation des produits. Ce concept est grandement employé pour générer des diènes instables *in situ* comme les *o*-quinodiméthanes et certains 1,3-butadiènes à l'aide d'un traitement thermique. Comme il l'a été énoncé dans la partie précédente, ces diènes réactifs sont principalement formés par ouverture de cycle de benzocyclobutènes ou par décomposition thermique de composés hétérocycliques à base de soufre.

Une nouvelle forme de diène masqué a été décrite dans les années 90 par Rickborn.<sup>47,48</sup> Il s'agit de l'anthrone, qui est impliquée dans un équilibre céto-énolique avec le

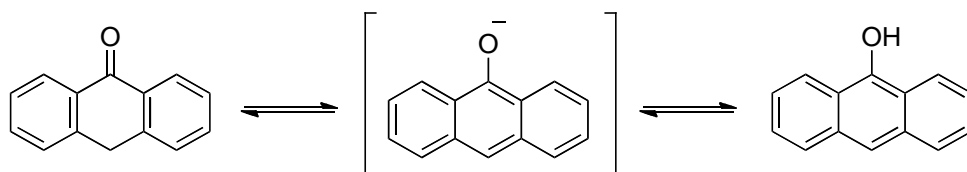


9-hydroxyanthracène, un diène  $10^4$  fois plus réactif que l'anthracène, dans la réaction avec le *N*-méthylmaléimide (NMM).



**Figure 50 :** Réaction de Diels-Alder entre l'anthrone en équilibre avec le diène réactif (l'anthracénol) et le *N*-méthylmaléimide.

L'équilibre entre les deux molécules est fortement dépendant du solvant et il apparaît que la forme cétone est majoritaire dans des solvants non-polaires alors que la forme énol est plus favorisée dans des solvants accepteurs de liaisons hydrogène tels que le *N,N*-diméthylformamide, la pyridine ou la triéthylamine.<sup>49</sup> Dans le DMF, par exemple, la réaction de l'anthrone avec le *N*-méthylmaléimide se fait en quelques minutes à température ambiante. En réalité, cette grande réactivité n'est pas due à l'anthracénol mais à un intermédiaire anionique, l'anthracèn-9-olate.



**Figure 51 :** Equilibre entre l'anthrone (gauche) et l'anthracénol (droite) passant par l'intermédiaire l'anthracèn-9-olate en milieu basique.

La nature de cet oxyanion n'est pas totalement comprise mais il semblerait, d'après Rickborn, que l'anthracèn-9-olate n'existe pas en tant qu'ion libre mais plutôt sous forme d'un énolate complexé par des liaisons hydrogène avec le solvant. Dans des solvants hydrocarbonés, il a été démontré que l'ajout d'une base telle que la triéthylamine déplaçait l'équilibre vers la formation d'un énol lié à l'amine par une liaison hydrogène. Ainsi, la réaction de l'anthrone avec le *N*-méthylmaléimide a pu être réalisée dans le tétrahydrofurane (THF) ou le chloroforme en quelques minutes suite à l'addition d'une quantité catalytique de triéthylamine. La réaction de l'anthrone avec des diénophiles moins réactifs a aussi été démontrée en utilisant ces conditions basiques dans le THF. La cycloaddition de l'anthrone avec le fumarate de diméthyle est réalisée avec un très bon rendement et le cycloadduit conserve la stéréochimie du diénophile. Le temps

de réaction pour arriver à ce résultat est néanmoins de plusieurs heures compte tenu de la plus faible réactivité du diénophile.

La réaction de Diels-Alder jouit d'une grande popularité dans le domaine de la synthèse organique grâce à sa régio- et stéréosélectivité, sa facilité de mise en œuvre et sa réversibilité. Avec l'émergence des nouvelles nanostructures carbonées et des problèmes liés à leur insolubilité, différentes voies de fonctionnalisation ont été envisagées. Parmi elles, la fonctionnalisation covalente présente l'avantage de pouvoir solubiliser les nanomatériaux efficacement dans de nombreux solvants organiques. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle dégrade le réseau  $sp^2$  conjugué des structures telles que les nanotubes de carbones et le graphène, à la base de leurs propriétés. La réaction de Diels-Alder apparaît alors comme une solution viable pour produire des solutions de graphène dans divers solvants et récupérer ensuite des feuillets de graphène intacts après la réaction inverse de rétro-Diels-Alder.

## Références

- 1 L. Guardia, M. J. Fernández-Merino, J. I. Paredes, P. Solís-Fernández, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso and J. M. D. Tascón, *Carbon*, 2011, **49**, 1653–1662.
- 2 O. Diels and K. Alder, *Justus Liebig's Ann. der Chemie*, 1928, **460**, 98–122.
- 3 S. Seltzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 1534–1540.
- 4 R. B. Woodward and R. Hoffmann, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1969, **8**, 781–853.
- 5 W. von E. Doering, M. Franck-Neumann, D. Hasselmann and R. L. Kaye, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 3833–3844.
- 6 K.-P. Hartmann and M. Heuschmann, *Angew. Chemie*, 1989, **101**, 1288–1290.
- 7 H. Fujimoto, S. Inagaki and K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 2670–2671.
- 8 R. B. Woodward, F. E. Bader, H. Bickel, A. J. Frey and R. W. Kierstead, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 2023–2025.
- 9 S. C. Benson, C. A. Palabrica and J. K. Snyder, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 4610–4614.
- 10 J. A. Berson, Z. Hamlet and W. A. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 297–304.
- 11 D. C. Rideout and R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7816–7817.
- 12 Y. Chung, B. F. Duerr, T. A. McKelvey, P. Nanjappan and A. W. Czarnik, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 1018–1032.
- 13 O. Papiés and W. Grimme, *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, 2799–2802.
- 14 J. B. Briggs and G. P. Miller, *Comptes Rendus Chim.*, 2006, **9**, 916–927.
- 15 B. Kräutler and J. Maynollo, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1995, **34**, 87–88.
- 16 I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer and A. Hirsch, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1995, **34**, 1607–1609.
- 17 G.-W. Wang, M. Saunders and R. J. Cross, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 256–259.
- 18 M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono and M. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993, 1296.
- 19 M. Ángeles Herranz and L. Echegoyen, *New J. Chem.*, 2004, **28**, 513.
- 20 G.-W. Wang, Z.-X. Chen, Y. Murata and K. Komatsu, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 4851–4856.
- 21 G. H. Sarova and M. N. Berberan-Santos, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **397**, 402–407.
- 22 J. Mack and G. P. Miller, *Fuller. Sci. Technol.*, 1997, **5**, 607–614.
- 23 G. P. Miller and J. Mack, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 3979–3982.
- 24 T. Tago, T. Minowa, Y. Okada and J. Nishimura, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 8461–8464.
- 25 A. Herrera, R. Martínez-Alvarez, N. Martín, M. Chioua, R. Chioua, D. Molero, A. Sánchez-Vázquez and J. Almy, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 5817–5823.
- 26 B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, P. de la Cruz, F. Langa and F. Wudl, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 8307–8310.
- 27 M. Ohno, S. Kojima, Y. Shirakawa and S. Eguchi, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 6899–6902.
- 28 R. F. Enes, A. C. Tomé and J. A. S. Cavaleiro, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 1423–1431.
- 29 H. Ishida, H. Asaji, T. Hida, K. Itoh and M. Ohno, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 2153–2156.
- 30 H.-T. Yang, G.-W. Wang, Y. Xu and J.-C. Huang, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 4129–4131.

- 31 B. Kräutler and M. Puchberger, *Helv. Chim. Acta*, 1993, **76**, 1626–1631.
- 32 B. Kräutler and J. Maynollo, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 5033–5042.
- 33 M. Ohno, T. Azuma, S. Kojima, Y. Shirakawa and S. Eguchi, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 4983–4994.
- 34 W. Bidell, R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, A. H. H. Stephens and J. F. C. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 1641.
- 35 J. Li, G. Jia and Y. Zhang, *Chemistry*, 2007, **13**, 6430–6.
- 36 F. Mercuri and A. Sgamellotti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 563–7.
- 37 J. L. Delgado, P. de la Cruz, F. Langa, A. Urbina, J. Casado and J. T. López Navarrete, *Chem. Commun.*, 2004, 1734–5.
- 38 G. Sakellariou, H. Ji, J. W. Mays and D. Baskaran, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 6217–6230.
- 39 C. Ménard-Moyon, F. Dumas, E. Doris and C. Mioskowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14764–5.
- 40 J.-T. Sun, L.-Y. Zhao, C.-Y. Hong and C.-Y. Pan, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 10704.
- 41 L. Zhang, J. Yang, C. L. Edwards, L. B. Alemany, V. N. Khabashesku and A. R. Barron, *Chem. Commun.*, 2005, 3265–7.
- 42 S. Munirasu, J. Albuérne, A. Boschetti-de-Fierro and V. Abetz, *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, **31**, 574–9.
- 43 S. Sarkar, E. Bekyarova, S. Niyogi and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 3324–7.
- 44 S. Sarkar, E. Bekyarova and R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 673–82.
- 45 J.-M. Seo and J.-B. Baek, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 14651–3.
- 46 J.-M. Seo, I.-Y. Jeon and J.-B. Baek, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 4273.
- 47 M. Koerner and B. Rickborn, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 6–9.
- 48 M. Koerner and B. Rickborn, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 2662–2672.
- 49 S. G. Mills and P. Beak, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 1216–1224.



# Chapitre III

---

## Préparation de Graphène Fonctionnalisé à partir de Graphite *via* la Réaction de Diels-Alder

---

<b>1</b>	<b>Production de graphène fonctionnalisé par l'anthrone.....</b>	<b>86</b>
1.1	Méthode de préparation .....	86
1.2	Evidence de l'exfoliation du graphite en graphène.....	90
1.3	Rétro-Diels-Alder .....	96
<b>2</b>	<b>Préparation d'adduits de graphène fonctionnalisés par des dérivés de l'anthrone.....</b>	<b>99</b>
2.1	Synthèse des dérivés de l'anthrone .....	99
2.2	Exfoliation du graphite à l'aide de dérivés d'anthrone.....	103
2.3	Modification des propriétés de surface.....	106
<b>3</b>	<b>Préparation d'adduits de graphène en milieu aqueux. ....</b>	<b>109</b>
	<b>Conclusion.....</b>	<b>116</b>



Le graphène possède d'excellentes propriétés électroniques et est potentiellement disponible en grande quantité. De nombreux procédés de production du graphène existent mais ils ne présentent pas toutes les garanties pour être viables à l'échelle industrielle. L'exfoliation mécanique ou assistée par ultrasons en phase liquide permet d'obtenir des dispersions de graphène dans des solvants organiques. Cette méthode est potentiellement adaptée à une production de gros volumes de graphène mais le matériau peut présenter une quantité de défauts non négligeable qui limite ses applications technologiques. Les techniques usuelles d'exfoliation du graphite en solution nécessitent également l'utilisation de solvants à haut point d'ébullition et potentiellement toxiques (*N*-méthylpyrrolidone, *o*-dichlorobenzène, benzylamine, par exemple), et peu compatibles avec une étape de dépôt pour la fabrication de substrats conducteurs transparents. Les rendements sont généralement assez faibles (de 1 à 5 %) et une étape d'irradiation ultrasonique intense est essentielle pour la production de dispersions concentrées, indispensables pour leur exploitation future. Cette dernière approche nécessite beaucoup de temps (de 180 à 460 heures) et une forte consommation d'énergie. En outre, il est connu qu'avec l'augmentation du temps d'ultrason, la taille des feuillets est sévèrement réduite,<sup>1</sup> ce qui peut être un paramètre critique pour le développement de certaines applications.

La production de graphène de bonne qualité, avec peu de défauts et dans des solvants à bas point d'ébullition reste un défi pour exploiter pleinement et à bas coût le potentiel de cette technologie. Nous avons développé au cours de ces études un procédé d'exfoliation du graphite mettant en œuvre une réaction réversible entre des composés polyaromatiques et les feuillets de graphène composant le graphite. La fonctionnalisation covalente des feuillets induit des distorsions dans les plans monoatomiques conduisant à leur exfoliation dans des conditions relativement douces. La réaction employée pour cela est la réaction de cycloaddition de Diels-Alder. La fonctionnalisation du graphène par une telle réaction laisse imaginer l'obtention de feuillets de graphène modifiés dans des solvants organiques qui pourront retrouver leur structure  $sp^2$  sans défaut par un simple traitement thermique. Ceci ouvre nombreuses perspectives, notamment pour la fabrication de substrats conducteurs transparents pouvant remplacer les électrodes transparentes à base d'oxydes semi-conducteurs dans les dispositifs électroluminescents ou photovoltaïques, mais aussi pour la fabrication de matériaux composites.



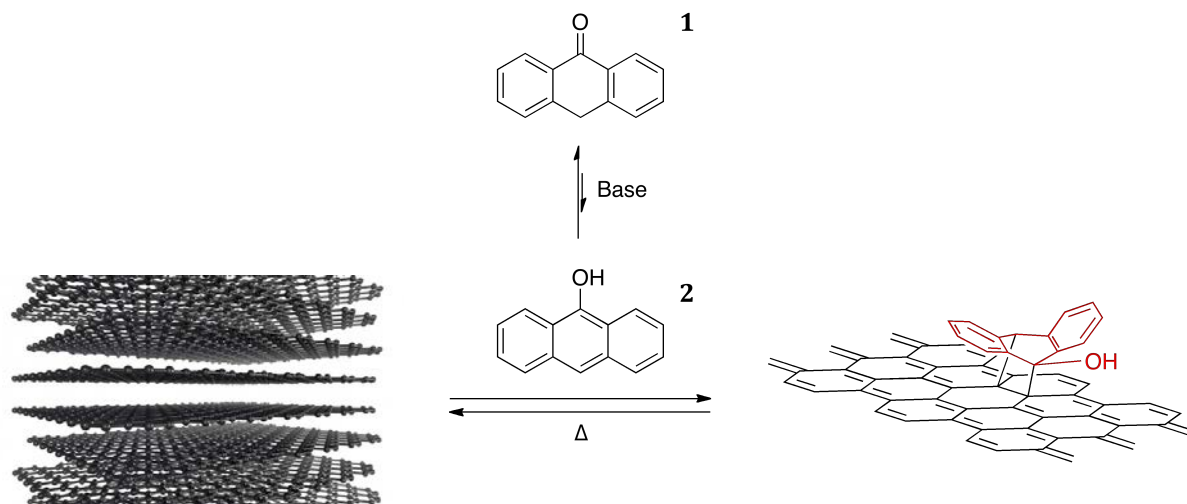
# 1 Production de graphène fonctionnalisé par l'anthrone

En se basant sur les travaux de Rickborn<sup>2</sup> et d'Haddon,<sup>3</sup> nous avons utilisé l'anthrone **1** en tant que diène masqué pour réagir avec les feuillets de graphène composant le graphite. Le graphène étant assez inerte chimiquement, la forte réactivité de l'intermédiaire anthracénolate est nécessaire. Cet intermédiaire se forme lorsque l'équilibre céto-énolique entre l'anthrone **1** et l'antracénol **2** est catalysé par une base telle que la triéthylamine. Lors de nos travaux, nous avons utilisé la *N,N*-diisopropyléthylamine qui est une base moins nucléophile que la triéthylamine pour éviter toute réaction secondaire. La fonctionnalisation des feuillets de graphène va aussi conduire à la réhybridation de carbones  $sp^2$  en carbones  $sp^3$  et ainsi améliorer la solubilité du matériau dans les solvants organiques. Dans le contexte de cette méthode d'exfoliation, on entend par graphène un cristal essentiellement bidimensionnel d'atomes de carbone constitué de un à six feuillets. Ainsi, le terme graphène employé par la suite se réfère à un matériau se présentant sous la forme d'un monofeuillet d'atomes de carbone, de multi-feuillets (de deux à six feuillets) d'atomes de carbone, ou d'un mélange de ceux-ci.

## 1.1 Méthode de préparation

Le graphène a été préparé selon le procédé d'exfoliation du graphite développé au laboratoire. Dans une expérience type, le graphite (100 mg) est mis en suspension dans un solvant organique (50 ml) en présence d'anthrone **1** (200 mg ; 1,03 mmol) et de *N,N*-diisopropyléthylamine (30 mg ; 0,23 mmol ; 0,2 éq.). Le mélange est mis sous ultrasons dans un bain à ultrasons (37 kHz ; 180 W) pendant 4 heures à 60 °C puis centrifugé à une vitesse de 3000 tours par minute pendant 30 minutes afin de séparer le graphène fonctionnalisé du graphite non exfolié. Le surnageant (environ 40 ml) est ensuite prélevé à la pipette et filtré sur un filtre nylon (0,22  $\mu\text{m}$  de diamètre des pores) et lavé avec le solvant utilisé (3 x 50 ml) afin d'éliminer les réactifs en excès. Le solide est redispersé dans le solvant à l'aide d'ultrasons (5 minutes), filtré une seconde fois sur un filtre nylon (0,22  $\mu\text{m}$  de diamètre des pores), puis lavé (2 x 25 ml). Le graphène

déposé sur la membrane est ensuite séché sous vide et pesé. La masse de graphène obtenu nous permet de calculer la concentration en graphène dans la solution. Le graphène solide peut ensuite être redispersé dans un solvant organique par ultrason (5 minutes).



**Figure 52 :** Représentation de la préparation d'un adduit de graphène au moyen de la réaction de Diels-Alder entre le graphite et l'antrone.

L'exfoliation du graphite par cette méthode peut avoir lieu dans différents solvants organiques. Nous avons choisi pour notre étude le THF, l'acétonitrile, l'isopropanol et le toluène en tant que solvants à bas point d'ébullition, ainsi que le NMP et le DMF pour comparaison. Le NMP et le DMF sont des solvants habituellement utilisés pour l'exfoliation du graphite et conduisent à des solutions de graphène de 0,01 à 0,03 mg.ml<sup>-1</sup> (30 minutes d'ultrason) et jusqu'à 1,2 mg.ml<sup>-1</sup> dans le NMP après 460 heures d'ultrasons. Ils ont été utilisés ici pour démontrer l'efficacité de la méthode d'exfoliation dans des solvants plus volatils qui ne permettent normalement pas l'exfoliation directe du graphite tels que le THF ou l'acétonitrile. Le toluène et l'isopropanol ont déjà démontré qu'ils pouvaient exfolier le graphite, avec une concentration en graphène obtenue de 0,0031 mg.ml<sup>-1</sup> dans l'isopropanol et de 0,0008 mg.ml<sup>-1</sup> dans le toluène, avec 30 minutes d'ultrasons.<sup>4</sup>

Le procédé découvert au cours de cette thèse permet d'obtenir des solutions stables de 0,01 mg.ml<sup>-1</sup> à 0,025 mg.ml<sup>-1</sup> dans les solvants dits pauvres pour l'exfoliation et la stabilisation de dispersions de graphène (Tableau 2). L'approche surfaciale des réactifs observée pour la réaction de Diels-Alder peut être une explication de la réussite de la réaction et de l'exfoliation du graphite. Nous supposons que sous l'impulsion des

ultrasons qui vont expander le graphite, le diène réactif plan va pouvoir se glisser entre les feuillets. Grâce aux interactions  $\pi$  entre son squelette aromatique et la surface du graphène, le diène sera plus proche de la surface pour réagir facilement avec le graphène. La forme de l'adduit en « papillon » combinée à une assistance mécanique fournie par les ultrasons conduit alors à la séparation des feuillets de graphène issus des blocs de graphite.

**Tableau 2 :** Concentrations en graphène obtenues après exfoliation du graphite à l'aide de la réaction de Diels-Alder de l'antrone dans différents solvants organiques.

	THF	Acétonitrile	NMP	DMF	Isopropanol	Toluène	NMP <sup>a</sup>
<b>Concentration (mg.ml<sup>-1</sup>)</b>	0,02	0,016	0,03	0,045	0,01	0,025	0,01

a : résultat de l'exfoliation du graphite dans le NMP sous 30 minutes d'ultrasons.<sup>5</sup>

Dans le THF et l'acétonitrile, le graphène est produit avec un rendement de l'ordre de 1 % (massique par rapport à la masse initiale de graphite) et permet d'obtenir des solutions stables pendant plusieurs mois (Figure 53). Il existe néanmoins de la réagrégation, et une perte d'environ 20 % après trois mois a été observée par spectroscopie UV-visible. La réaction réalisée dans le toluène offre un rendement semblable à celui obtenu avec le THF mais les solutions de graphène sont beaucoup moins stables. Une réagrégation de plus de 50 % du graphène en solution est observée après 48 heures seulement. Dans l'isopropanol, les résultats sont plus faibles et les phénomènes de réagrégation diffèrent selon les échantillons. Ces différences ont été observées par Coleman qui présentaient des dispersions de graphène dans l'isopropanol subissant peu de réagrégation alors que d'autres affichent une diminution rapide de leur concentration.<sup>6</sup> Il attribue cette anomalie à un solvant « vieux » ou à la présence d'eau mais aucune différence n'a été remarquée dans notre cas lors de l'utilisation d'isopropanol sec ou provenant d'un flacon neuf.

En comparaison, la méthode conduit à des concentrations de 0,03 mg.ml<sup>-1</sup> dans le NMP et 0,045 mg.ml<sup>-1</sup> dans le DMF, soit des résultats du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec les solvants dits volatils. Les concentrations en graphène produit sont toutefois supérieures en raison de leur pouvoir de stabilisation des feuillets de graphène plus important grâce à une tension de surface plus favorable ( $\sim 40$  mN.m<sup>-1</sup>).



**Figure 53 :** Photographie des solutions d'adduit de graphène dans les différents solvants organiques (après filtration, lavage et redispersion). De gauche à droite : THF, Acétonitrile, NMP, DMF, Isopropanol, Toluène.

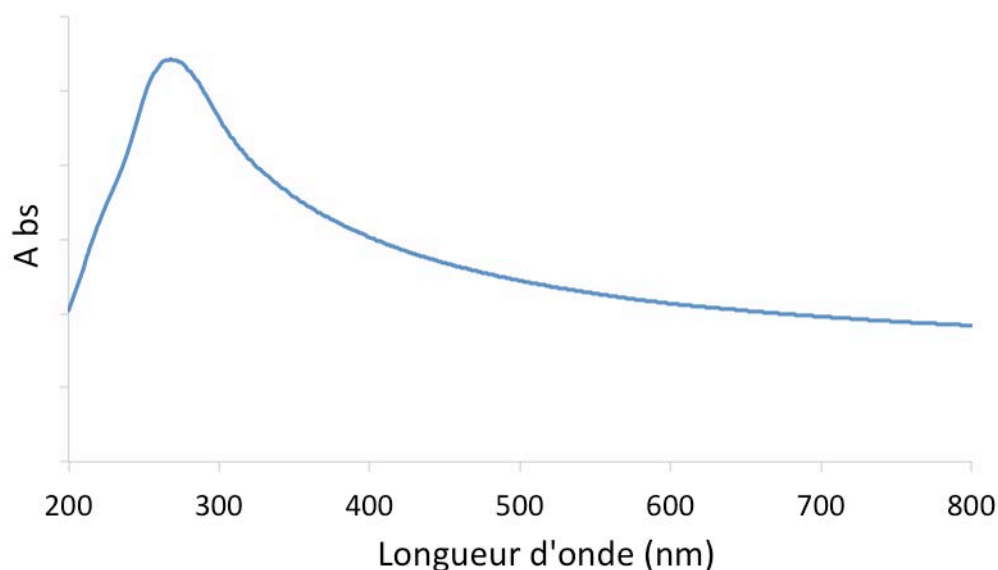
Pour démontrer l'efficacité de la méthode de Diels-Alder et la nécessité de la fonctionnalisation covalente, les résultats peuvent être comparés à des expériences de référence. Dans les mêmes conditions d'ultrason et de centrifugation, le graphite est suspendu dans le THF sans un des réactifs. La réaction du graphite avec l'anthrone en l'absence de *N,N*-diisopropyléthylamine dans le THF ainsi que celle du graphite seul dans le THF ne donnent pas lieu à l'exfoliation et les concentrations en graphène sont nulles. Dans le cas de la réaction du graphite avec l'amine dans le THF, une concentration de  $0.004 \text{ mg.ml}^{-1}$  est obtenue, soit environ 20 % de la concentration obtenue avec l'anthrone dans le THF. Cela montre que la base employée lors de la réaction permet l'exfoliation partielle du graphite comme cela est le cas lors de l'utilisation de la benzylamine ou de solvants à base d'amine.<sup>7</sup>

L'étape d'ultrason permet de casser les interactions de Van der Waals entre les feuillets du graphène conduisant à l'exfoliation du graphite. Cela entraîne aussi la fragmentation des morceaux de graphite en petits feuillets de graphène. Afin de diminuer le temps d'ultrasons, une étape d'irradiation micro-onde a été réalisée. Cela permettrait d'effectuer efficacement la réaction de Diels-Alder de l'anthrone sur les feuillets de graphène, qui pourraient être séparés ensuite par un léger traitement sous ultrasons. Deux suspensions de graphite et d'anthrone, en présence de *N,N*-diisopropyléthylamine, dans le THF ont été irradiées sous micro-ondes à  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  (puissance maximale de 400 W) respectivement pendant 30 et 60 minutes. Ensuite, les dispersions ont été mises sous ultrasons pendant 1 heure (37 kHz ; 180 W). Après 30 minutes de centrifugation à 3000 tours par minutes, il n'y a pas de graphène dans le

surnageant. Les mélanges ont ensuite été remis sous ultrasons 3 heures supplémentaires (total de 4 heures), puis centrifugés et le surnageant a été filtré et pesé. Les concentrations obtenues sont identiques à celles produites dans le THF sans étape de micro-onde ( $C = 0,02 \text{ mg.ml}^{-1}$ ). Cela montre que l'irradiation micro-onde n'a pas d'incidence sur l'efficacité de l'exfoliation et ne permet pas de diminuer le temps d'ultrason.

## 1.2 Evidence de l'exfoliation du graphite en graphène.

De nombreuses techniques d'analyse spectroscopiques et microscopiques permettent de caractériser le graphène. Parmi elles, nous avons employé la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie Raman, la microscopie électronique par transmission (TEM) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). La solution de graphène redispersé après lavage a été analysée par spectroscopie UV-visible, une méthode simple et efficace permettant d'indiquer la présence de graphène. En effet, le spectre d'absorption du graphène est plat et uniforme avec un pic caractéristique entre 265 et 270 nm (268 nm pour une monocouche produite par CVD<sup>8</sup>). Ce pic correspond aux transitions électroniques  $\pi$ - $\pi^*$  des doubles liaisons aromatiques C=C et la valeur de la longueur du sommet à 268 nm est caractéristique de la présence du système  $\pi$ -conjugué propre au graphène. Dans le cas des solutions obtenues, on observe bien une bande large avec un maximum à 268 nm et un spectre plat dans la région visible-infrarouge en accord avec la présence de graphène (Figure 54).



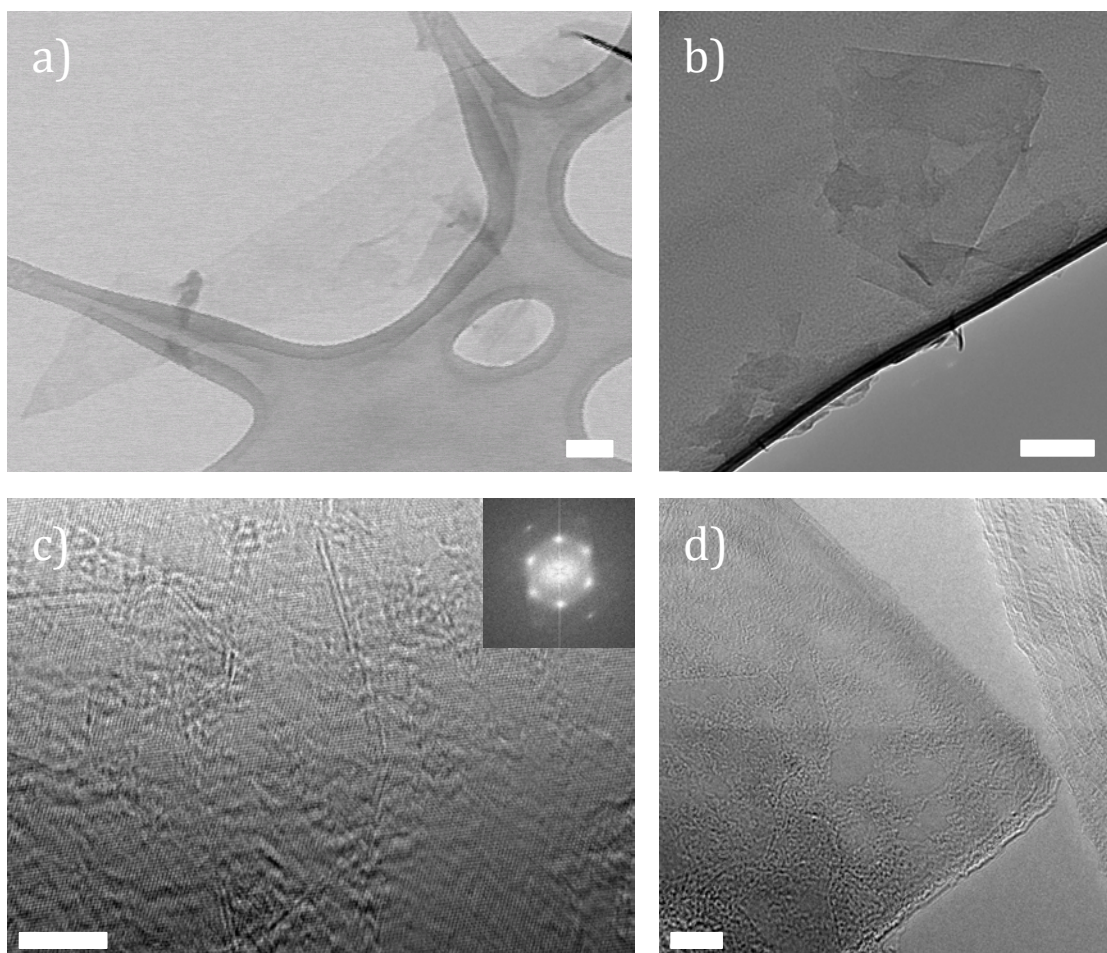
**Figure 54 :** Spectre d'absorption UV-visible d'une solution de graphène exfolié avec l'anthrone dans le THF (après 4 heures sous ultrasons, 30 minutes de centrifugation, 3 lavages et redispersion).

L'absorption UV-visible des solutions de graphène permet de calculer rapidement la concentration en graphène d'un mélange. En effet, l'absorbance  $A$  à 660 nm est proportionnelle à la concentration  $C$  selon la loi de Beer-Lambert :  $A = \epsilon \cdot l \cdot C$  où  $l$  est la largeur de la cuve et  $\epsilon$  est le coefficient d'absorption. Ainsi, à partir de solutions de concentration connue d'adduit de graphène dans le THF, un coefficient d'absorption  $\epsilon = 26,0 \text{ mg.ml}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  a été calculé, un résultat proche de celui obtenu par Coleman pour du graphène exfolié dans le NMP ( $\epsilon = 24,6 \text{ mg.ml}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).<sup>5</sup>

Bien que l'on sache que du graphène est présent dans les solutions produites, il est néanmoins difficile d'évaluer la qualité des dispersions produites. Dans un premier temps, nous avons effectué des analyses de microscopie électronique par transmission afin de visualiser le matériau produit. Pour préparer un échantillon, une goutte de solution de graphène redispersé dans le THF est déposée sur une grille TEM possédant un film de carbone troué. Ce type de grille est utilisé pour supprimer l'effet de fond et obtenir un meilleur contraste pour la caractérisation du matériau. Les feuillets de graphène vont alors se déposer le long des membranes du film ou être suspendus entre les trous. La Figure 55.a est une image TEM d'un long feuillet fin de  $1,55 \mu\text{m}$  de long et  $270 \text{ nm}$  de large qui semble être un monofeuillet. On peut voir sur cette image un bord du feuillet retroussé en haut à droite (partie plus foncée) et un plus petit feuillet déposé



sur le bas du grand feuillet, sûrement du à de la réaggrégation lors du dépôt. L'image HRTEM 55.b montre un multi-feuillet de 350 nm de long et 280 nm de large placé sur la membrane en carbone de la grille. La figure 55.c est une image HRTEM de la surface d'un monofeuillet où l'on peut distinguer la maille en « nid d'abeille » du graphène. La transformée de Fourier sur une partie agrandie de cette surface montre l'élément de symétrie hexagonale ainsi que, plus faiblement, la suite de la maille. L'image HRTEM 55.d montre deux feuillets de 3 couches côte à côte. La majorité des feuillets observés affichent des longueurs comprises entre 100 et 800 nm avec une forte proportion de feuillets de 200 à 400 nm présentant une épaisseur apparente de 1 à 6 couches. Ces images nous confirment l'exfoliation du graphite en graphène par le procédé Diels-Alder.



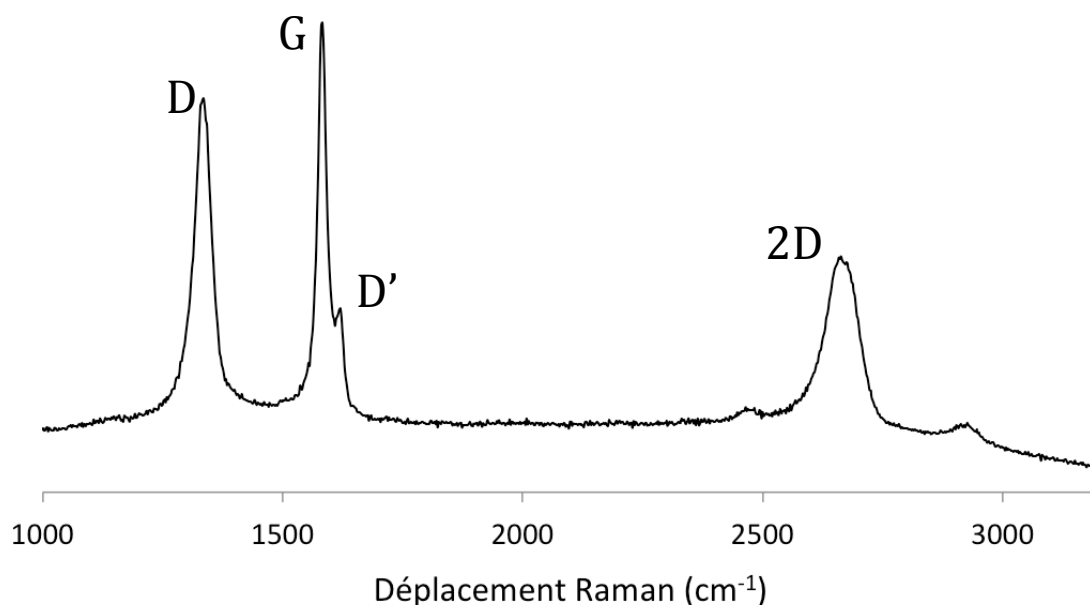
**Figure 55 :** Analyse de la dispersion de graphène dans le THF par microscopie électronique par transmission (TEM). (a) Image d'un long feuillet fin de graphène (échelle : 100 nm). (b) Image d'un multi-feuillet, avec un petit feuillet vrillé. (échelle : 100 nm). (c) Zoom sur la surface d'un monofeuillet avec la transformée de Fourier en insert. (échelle : 5 nm). (d) Image de deux feuillets tri-couches. (échelle : 10 nm).

Après avoir montré la préparation de graphène, il est intéressant de démontrer la fonctionnalisation du graphène par l'anthrone et par la même occasion la qualité des feuillets produits. La spectroscopie Raman est une technique très utilisée pour analyser le graphène. C'est une méthode rapide et non-destructive qui permet de facilement identifier la présence de défauts et donc de fonctionnalisation, elle peut aussi renseigner sur le nombre de couches des échantillons analysés. Il existe trois pics caractéristiques, nommés D, G et 2D dans le spectre Raman du graphène dans la région 1000-3000  $\text{cm}^{-1}$ . La bande G correspond à la vibration d'élongation des liaisons C-C  $\text{sp}^2$  composant le réseau conjugué du graphène et on l'a retrouve dans tous les matériaux graphitiques (graphène, nanotubes de carbone, graphite etc). La bande D est activée par les défauts du réseau, comprenant les dommages physiques et la formation d'atomes de carbone possédant une hybridation  $\text{sp}^3$  obtenus par modification covalente. La bande 2D est la seconde harmonique de la bande D mais elle n'est pas sensible à la présence de défauts et sera donc toujours présente dans le spectre du graphène. Les pics G et 2D fournissent des informations sur le niveau de dopage et sur le nombre de couches, alors que le pic D peut être utilisé pour estimer la fonctionnalisation covalente. Le ratio de l'intensité intégrée des pics D et G ( $I_D/I_G$ ) est une mesure de la concentration de sites de défauts covalents, et a été utilisée afin de caractériser le degré de fonctionnalisation covalente. De même, un pic moins intense aux alentours de 1620  $\text{cm}^{-1}$  nommé D' apparaît en présence de défauts et l'étude du rapport  $I_D/I_{D'}$  est utilisé pour identifier la nature des défauts.<sup>9</sup>

L'exemple de spectre Raman ci-dessous (Figure 56) est représentatif des échantillons étudiés de graphène fonctionnalisés par l'anthrone. Pour préparer ces échantillons, une solution de graphène exfolié avec l'anthrone est déposée sur un substrat en verre par dépôt par rotation (« spin-coating »). Sur le spectre Raman, on peut noter l'apparition d'une bande D intense à 1336  $\text{cm}^{-1}$  et la présence des bandes G et 2D, respectivement à 1582  $\text{cm}^{-1}$  et 2663  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi qu'un faible pic D' à 1620  $\text{cm}^{-1}$  confondu dans la bande G. Le ratio  $I_D/I_G$  est ici de 0,82 et suggère une forte fonctionnalisation. Cela est confirmé par l'analyse d'une vingtaine d'échantillons qui présentent un rapport  $I_D/I_G$  moyen de  $0,81 \pm 0,16$ . Une partie des défauts peut aussi être des défauts de bords, en raison de la petite taille des feuillets analysés, généralement inférieurs à 1  $\mu\text{m}$  comme il l'a été montré par microscopie électronique. Le calcul du rapport  $I_D/I_{D'}$  peut nous aider à identifier la nature des défauts présents. En effet,



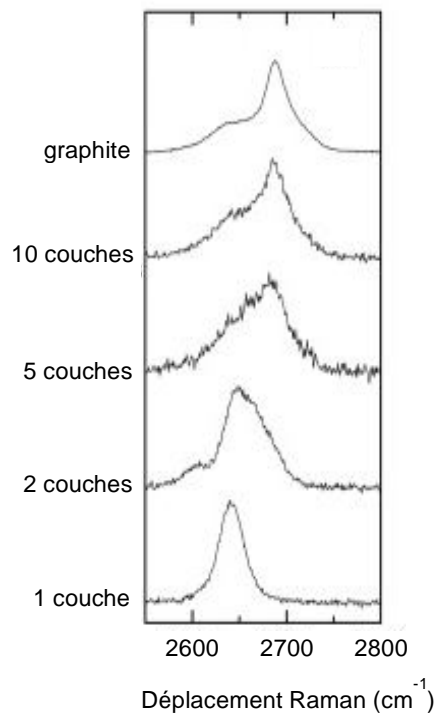
d'après Casiraghi, un ratio proche de 13 révèle la présence de défauts de type  $sp^3$  alors qu'un rapport d'environ 3,5 caractérise les défauts de bords.<sup>9</sup> Dans les spectres Raman obtenus, le pic D' est souvent confondu dans la bande G et il est donc difficile de calculer réellement ce rapport. Ainsi, le calcul du ratio  $I_D/I_{D'}$  dans ce cas ne nous permet pas d'identifier efficacement la nature des défauts. Quelques spectres identiques à celui présenté dans la Figure 56, affichent un faible pic D' identifiable mais toujours pas suffisamment séparé de la bande G. On ne peut donc pas attribuer l'intensité du pic avec précision. Le rapport  $I_D/I_{D'}$  a tout de même été estimé pour ce type d'échantillon et un ratio de  $3,74 \pm 0,28$  a été trouvé, ce qui fait référence à la seule présence de défauts de bords. Néanmoins, lorsque l'on fait le rapport des aires des pics tel que  $A_D/A_{D'}$ , on obtient une valeur de  $9 \pm 1$ , plus proche de ce que l'on attend pour des feuillets de graphène fonctionnalisés. Ce ratio peut être la conséquence de la présence à la fois de défauts  $sp^3$  dus à la fonctionnalisation et de défauts de bords à cause de la petite taille des feuillets analysés.



**Figure 56 :** Spectre Raman ( $\lambda = 633$  nm) représentatif du feuillet de graphène produit par la méthode présentée.

La forme, l'intensité et le déplacement Raman de la bande 2D peuvent aussi renseigner sur le nombre de couches du matériau analysé. D'après l'étude faite par Ferrari,<sup>10</sup> la bande 2D varie selon l'épaisseur du graphène (Figure 57). À une longueur

d'onde d'excitation de 633 nm, le spectre Raman d'un mono-feuillet de graphène présente un pic fin de type lorentzien à  $2650\text{ cm}^{-1}$  possédant une largeur à mi-hauteur de  $23\text{ cm}^{-1}$ . L'augmentation du nombre de couches entraîne un élargissement et une déformation de la bande avec un déplacement du nombre d'onde vers celui du graphite à  $2700\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 57 :** Évolution de la forme et de la position de la bande 2D en fonction du nombre de couches dans un feuillet de graphène, à 633 nm.<sup>10</sup>

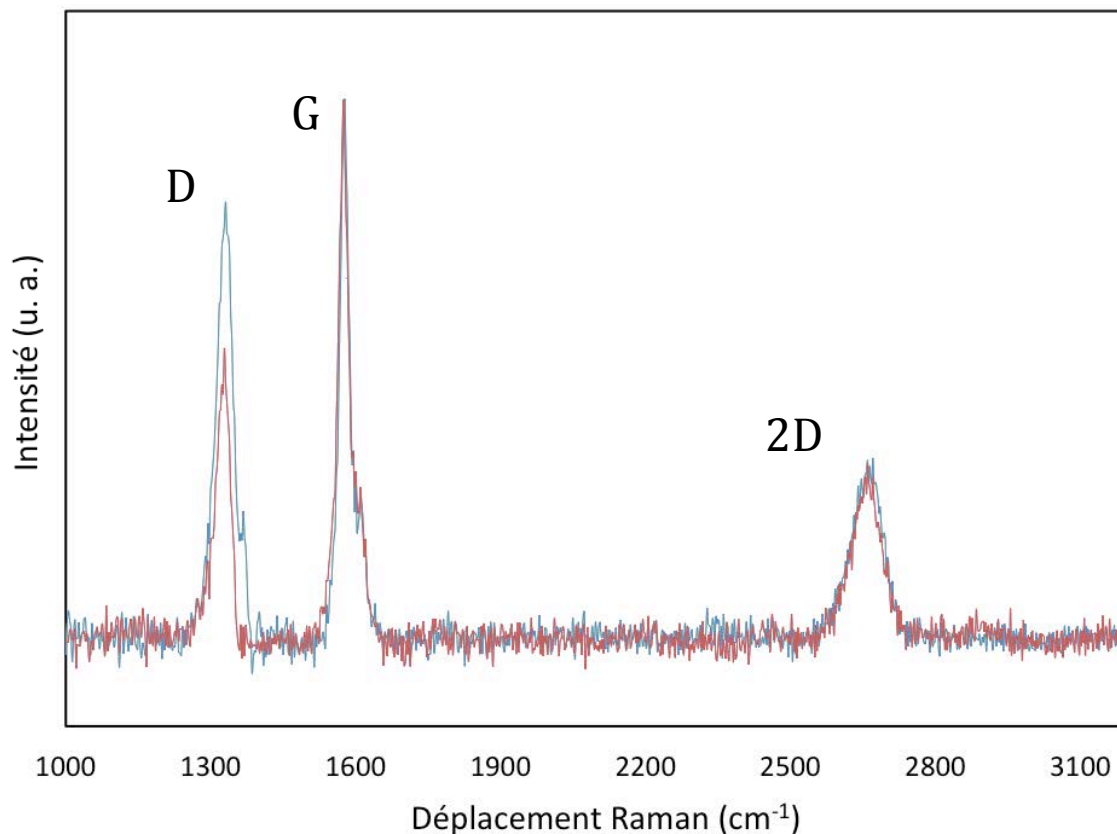
On note que la bande 2D des spectres Raman des échantillons analysés présente une forme lorentzienne, ce qui confirme la production de graphène. Cependant, la largeur à mi-hauteur du pic est de  $78 \pm 5\text{ cm}^{-1}$  ce qui est beaucoup plus élevé que celle mesurée pour une monocouche de graphène ( $25\text{ cm}^{-1}$ ). La structure de la bande 2D semblable à celle d'un monofeuillet peut résulter de l'agrégation désordonnée des feuillets exfoliés lors de l'étape de dépôt. En effet, lorsque deux couches de graphène sont disposées selon un empilement AB dans un bi-feuillet (celui présent dans le graphite), quatre fonctions lorentziennes composant la bande 2D peuvent être définies.<sup>10</sup> Au contraire, lorsqu'un monofeuillet est replié sur lui-même de façon aléatoire, la bande 2D garde sa forme mono-lorentzienne.<sup>11</sup> Ces observations montrent que la méthode Diels-Alder permet l'exfoliation du graphite en graphène et que les feuillets de graphène analysés peuvent être identifiés comme des feuillets de graphène

exfoliés plus ou moins superposés de façon aléatoire lors du dépôt. Cela appuie les observations faites par microscopie électronique où les échantillons observés étaient majoritairement des multi-feuillets de graphène de moins de 6 couches.

### 1.3 Réaction de rétro-Diels-Alder

La réaction de rétro-Diels-Alder du graphène fonctionnalisé par différents diènes et diénophiles a été réalisée pour la première fois par Haddon.<sup>3</sup> Un des exemples présente un adduit formé par réaction du graphène avec le 9-méthylanthracène, un diène analogue à l'anthracénol **2**. Pour effectuer la réaction inverse, l'adduit en solution dans le *p*-xylène subit un traitement thermique à 160 °C. La réaction est suivie par spectroscopie Raman où la bande D vers 1330 cm<sup>-1</sup> diminue fortement après la réaction de rétro-Diels-Alder. Dans notre cas, l'adduit de graphène présente un groupement hydroxyle à la jonction des deux cycles. On a vu dans le chapitre 2 qu'un oxyanion à cette position dans des adduits d'anthracène permettait d'accélérer la réaction de rétro-Diels-Alder à température ambiante. La réaction inverse d'adduit d'anthracène est aussi fortement accélérée lorsque un diol est positionné à la base des deux cycles.<sup>12</sup>

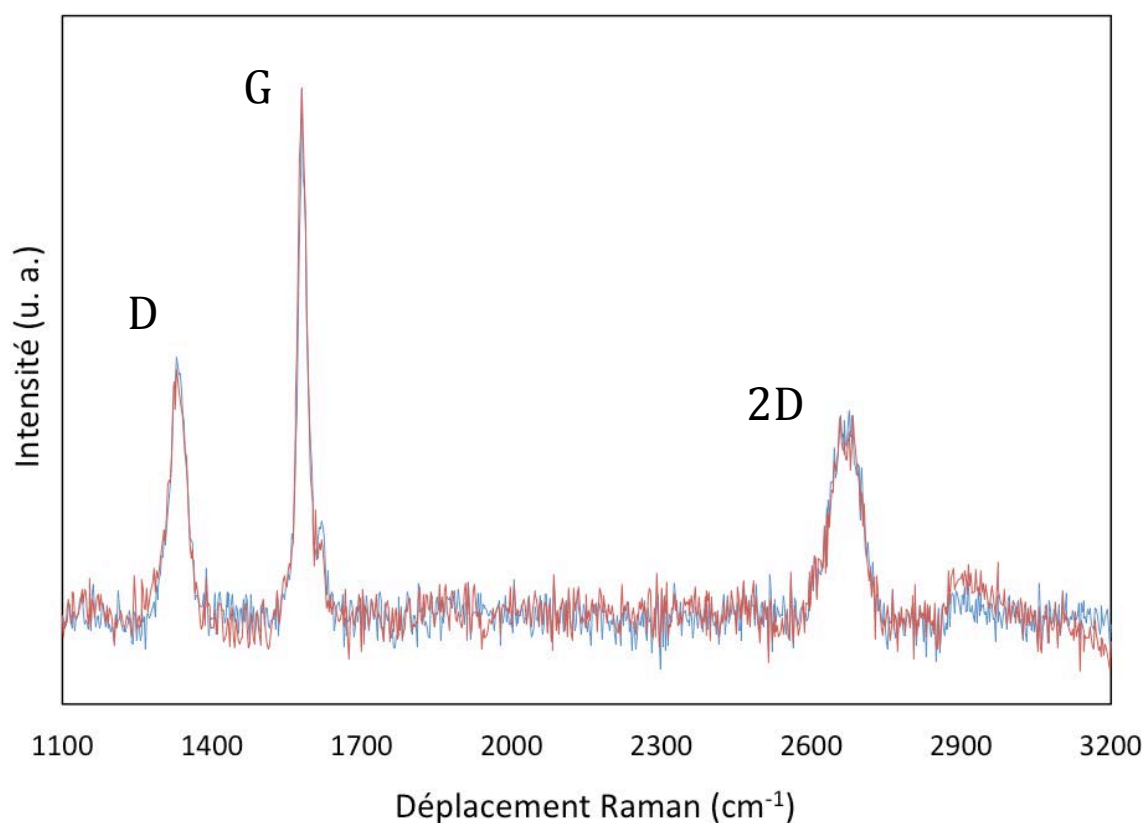
Un suivi de la réaction par spectroscopie Raman permet de faire une étude qualitative en suivant l'évolution de la bande D pendant le chauffage. En effet, la bande D est représentative de la présence de défauts dans le matériau, notamment du à la fonctionnalisation par l'anthrone. Ainsi, le retour au réseau sp<sup>2</sup> du graphène après la rétro-Diels-Alder se traduit par une diminution significative de cette bande D. Pour cette étude, des échantillons ont été préparés par spin-coating d'une solution d'adduit de graphène dans le THF sur des lames de verre. Un thermostat sous vide intégré au spectromètre Raman a ensuite été utilisé pour chauffer les substrats à 250 °C. Les expériences sont effectuées sous vide afin de sublimer l'anthrone relarguée pour ne pas polluer le spectre Raman du graphène. Le système mis en place nous permet de suivre l'évolution du spectre Raman d'un feuillet déterminé au cours du chauffage (Figure 58).



**Figure 58** : Évolution du spectre Raman d'un feuillet de graphène fonctionnalisé avant (bleu) et après (rouge) la réaction de rétro-Diels-Alder à 250 °C.

Sur le spectre présenté dans la Figure 58, on note une diminution de l'intensité de la bande D à 1330  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres ont été normalisés par rapport au pic G (pic le plus intense), et on peut noter qu'il n'y a pas de changement au niveau de la bande 2D. Le rapport  $I_D/I_G$  avant le chauffage est de 0,81, et il tombe à une valeur de 0,54 après chauffage à 250 °C pendant 1 heure. Cette forte diminution de l'intensité correspond à une perte des défauts de fonctionnalisation, vraisemblablement due à la réaction de rétro-Diels-Alder. En effet, la dissociation de l'adduit par le traitement thermique conduit à la restauration du réseau  $\text{sp}^2$  du graphène et donc à la perte de défauts dû à la fonctionnalisation. Le rapport  $I_D/I_G$  de 0,54 après la réaction inverse est assez élevé et est sûrement dû à des défauts de bords en raison de la faible taille des feuillets analysés d'environ 200 à 500 nm. La preuve de la réalité de la réaction de rétro-Diels-Alder peut être apportée par le traitement thermique, dans les mêmes conditions que précédemment, d'un échantillon de graphène exfolié dans le NMP. L'échantillon est aussi préparé par spin-coating et le spectre de plusieurs feuillets a été suivi lors du chauffage

du substrat par le même dispositif. Le spectre présenté dans la Figure 59 est représentatif des résultats observés. On note que la bande D reste quasiment inchangée après le traitement thermique, le rapport  $I_D/I_G$  passant de 0,49 à 0,48. La forte diminution de la bande D observée lors des expériences sur le graphène exfolié par cycloaddition de Diels-Alder nous permet de proposer que le graphène a été fonctionnalisé par l'anthrone et qu'un traitement thermique conduit à la restauration du réseau  $sp^2$  avec une réduction des défauts du graphène.

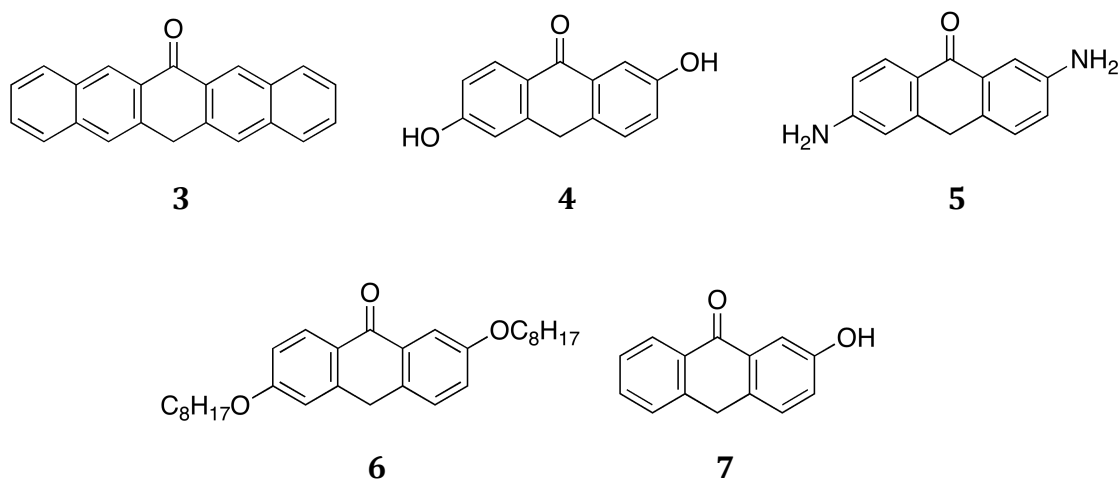


**Figure 59** : Spectre Raman d'un feuillet de graphène exfolié dans le NMP avant (bleu) et après (rouge) chauffage à 250 °C.

## 2 Préparation d'adduits de graphène fonctionnalisés par des dérivés de l'anthrone.

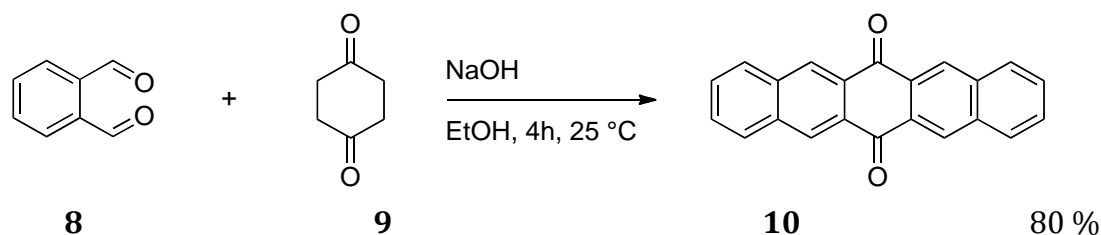
### 2.1 Synthèse des dérivés de l'anthrone

Après les résultats encourageants obtenus avec l'anthrone, différents dérivés d'anthrone substitués ont été synthétisés dans le but d'améliorer les rendements d'exfoliation et d'apporter une fonctionnalité supérieure à l'adduit de graphène produit. Nous avons choisi des composés présentant des fonctions simples comme des fonctions amines, hydroxyles ou alkyles et faciles à préparer par réductions des quinones correspondantes (Figure 60).



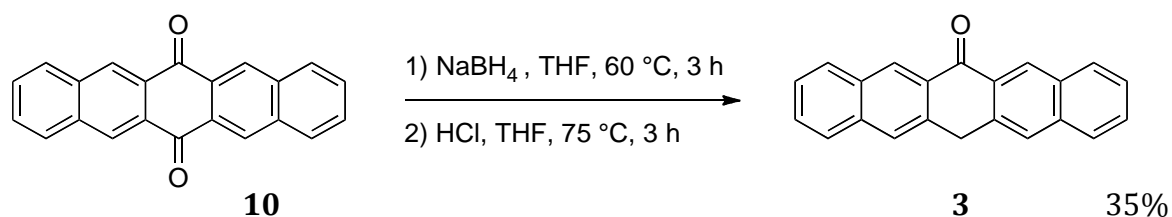
**Figure 60** : Dérivés d'anthrone synthétisé pour réaliser l'exfoliation du graphite.

L'extension du cycle aromatique vers les acènes supérieurs ( $n > 3$ ) a été envisagé à travers l'utilisation de la pentacén-6,(13*H*)-one, dont le diène correspondant est le 6-pentacénole. La pentacén-6,(13*H*)-one **3** est synthétisée par réduction de la pentacène-6,13-dione **10**.<sup>13,14</sup> Cette quinone est préparée par le biais de quatre condensations aldoliques successives impliquant deux équivalents de *o*-phthalaldéhyde **8** et un équivalent de 1,4-cyclohexanedione **9**.<sup>15</sup> C'est une réaction qui permet d'obtenir de bons rendements (80 %) à partir de réactifs peu coûteux et disponibles commercialement.



**Figure 61** : Synthèse de la pentacene-6,13-dione **10**.

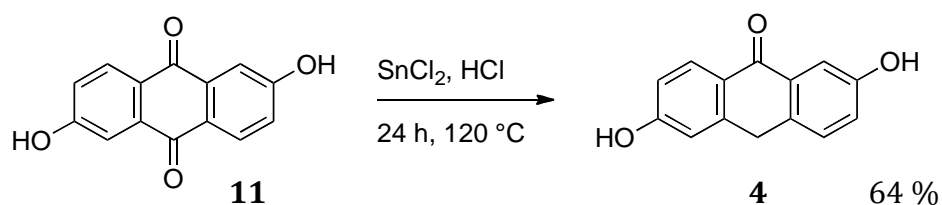
Une réduction de la quinone **10** est ensuite nécessaire pour produire la pentacene-6,(13*H*)-one **3**. Pour cela, un hydrure de sodium, le tétrahydroborate de sodium  $\text{NaBH}_4$ , a été utilisé pour réduire la quinone en diol. L'addition de l'hydrure a lieu à  $0^\circ\text{C}$  et par ajout de petites portions successives car la réaction est exothermique. Après 3 heures d'agitation à  $60^\circ\text{C}$ , le diol formé précipite puis est utilisé directement dans la dernière étape. Cette étape consiste en une déshydratation du diol en milieu acide ( $\text{HCl}$ , 6 M). L'addition d'acide chlorhydrique est exothermique dans le THF, elle est donc effectuée lentement à  $0^\circ\text{C}$ . Après 3 heures de réaction à  $75^\circ\text{C}$ , la pentacene-6,(13*H*)-one **3** est précipitée et lavée à l'eau, au méthanol et à l'acétone. Le produit brut de réaction est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de silice et obtenir le produit **3** sous la forme d'un solide jaune-orangé avec des rendements variables de 15 à 35 %. Le composé est peu soluble dans le chloroforme mais il a pu être analysé par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  et par spectrométrie de masse.



**Figure 62** : Synthèse de la pentacene-6(13*H*)-one **3**.

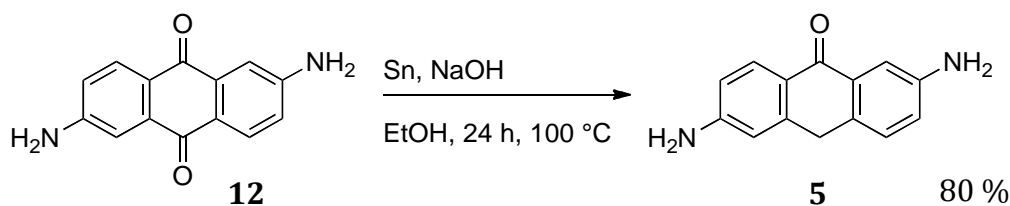
L'utilisation de la réduction par le borohydrure de sodium n'est pas effective dans le cas des autres anthraquinones. En effet, les fonctions carbonyles sont désactivées par les groupements électrodonneurs en position 2 et 6, et nécessite donc d'autres voies de synthèse plus efficaces. Une réaction classique pour la réduction de l'anthraquinone en anthrone est l'utilisation d'étain en présence d'acide chlorhydrique. Ainsi, la 2,6-dihydroxyanthracen-9(10*H*)-one **4** est synthétisée à partir de 2,6-dihydroxyanthracene-9,10-dione **11** commercial en utilisant une méthode de réduction

par le chlorure d'étain en milieu acide.<sup>16</sup> Le système réducteur étain/HCl réduit la quinone en diol par un transfert électronique puis un transfert de protons. Le diol, en milieu acide, subit ensuite une déshydratation qui donne lieu à la formation de la 2,6-hydroxyanthrone **4**.



**Figure 63** : Synthèse de la 2,6-dihydroxyanthracen-9(10H)-one **4**.

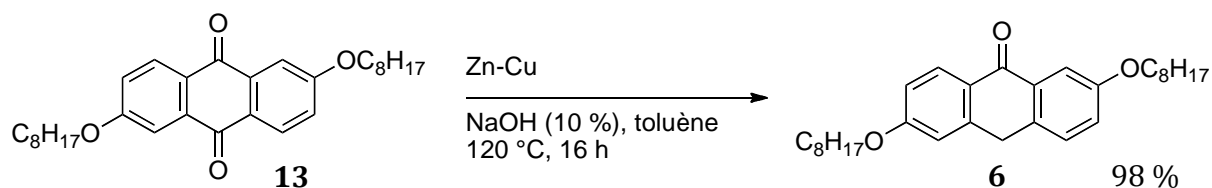
La 2,6-diaminoanthracen-9(10H)-one **5** est synthétisée à partir de 2,6-diaminoanthracene-9,10-dione **12** en utilisant une méthode de réduction par l'étain en milieu basique.<sup>17</sup>



**Figure 64** : Synthèse de la 2,6-diaminoanthracen-9(10H)-one **5**.

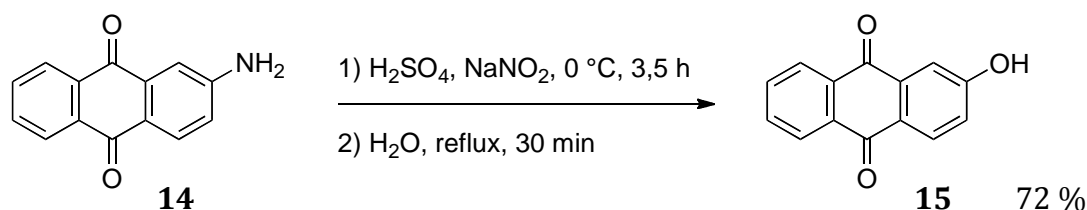
La 2,6-bis(octyloxy)anthracen-9(10H)-one **6** est synthétisée à partir de la 2,6-bis(octyloxy)anthracene-9,10-dione **13**. Cette quinone est préparée selon la réaction de Williamson entre l'acide anthraflavique **11** et le 1-iodooctane. La 2,6-bis(octyloxy)anthracene-9,10-dione **13** est ensuite réduite en utilisant un système réducteur composé d'un amalgame de zinc et de cuivre en milieu basique.<sup>18</sup> Ce système est utilisé dans un mélange bi-phasique, dans lequel la 2,6-bis(octyloxy)anthracen-9,10-dione **13** est en solution dans le toluène et l'amalgame dispersé dans la phase aqueuse. L'ensemble est porté à 120 °C pendant 16 heures. Après traitement, la 2,6-bis(octyloxy)anthracen-9(10H)-one **6** est récupérée quantitativement sans purification nécessaire.





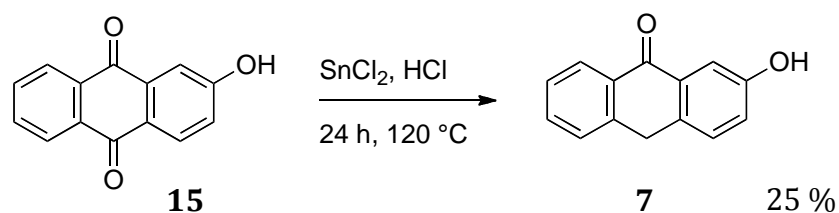
**Figure 65** : Synthèse de la 2,6-bis(octyloxy)anthracen-9(10H)-one **6**.

La 2-hydroxyanthracen-9(10H)-one **7** est synthétisée à partir de la 2-hydroxyanthracene-9,10-dione **15** par la méthode de réduction par le chlorure d'étain en milieu acide.<sup>16</sup> La 2-hydroxyanthracene-9,10-dione **15** est obtenue à partir de la 2-aminoanthracene-9,10-dione **14** en deux étapes. Premièrement, un intermédiaire diazonium est formé par l'action du nitrite de sodium dans l'acide sulfurique, puis il est hydrolysé pour donner la 2-hydroxanthraquinone, qui est recristallisée dans l'acide acétique.



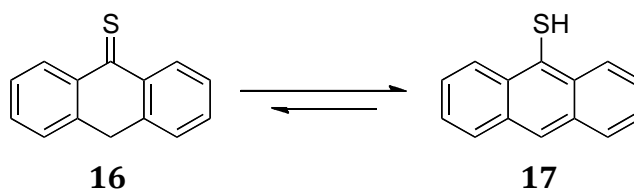
**Figure 66** : Synthèse de la 2-hydroxyanthracene-9,10-dione **15**.

Ensuite, la procédure de réduction avec le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique utilisée pour la formation de l'anthrone **4** est mise en place pour la réduction de la 2-hydroxyanthracene-9,10-dione **15** en 2-hydroxyanthracen-9(10H)-one **7**.



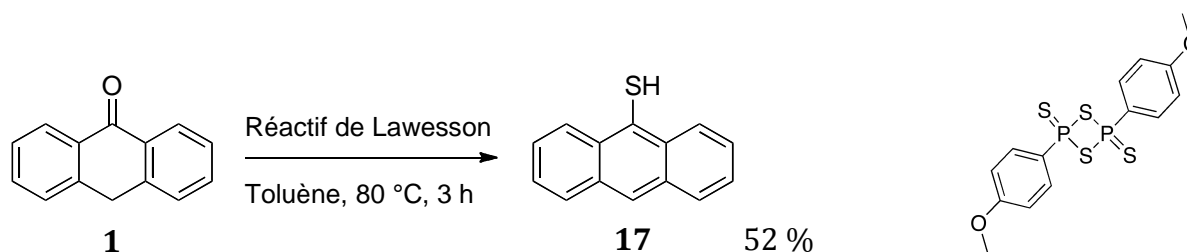
**Figure 67** : Synthèse de la 2-hydroxyanthracen-9(10H)-one **7**.

Un autre type de diène masqué semblable à l'anthrone peut aussi être préparé. Il s'agit de l'anthracène-9(10H)-thione **16** qui est en équilibre avec la forme anthracène-9-thiol **17**.



**Figure 68** : Équilibre céto-énolique entre l'anthracène-9(10*H*)-thione **16** et l'anthracène-9-thiol **17**.

L'anthracènethione peut alors être préparé à partir de l'anthrone selon une réaction de thionation à l'aide du réactif de Lawesson qui convertit le carbonyle en thiocarbonyle. Le composé obtenu est la forme anthracène-9-thiol **17** qui s'avère être le produit le plus stable.



**Figure 69** : Synthèse de l'anthracène-9-thiol **17**, avec la représentation de la structure du réactif de Lawesson (droite).

Les différents dérivés d'anthrone substitués préparés ont été utilisés par la suite pour l'exfoliation du graphite selon la méthode Diels-Alder.

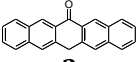
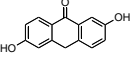
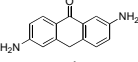
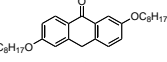
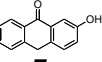

## 2.2 Exfoliation du graphite à l'aide de dérivés d'anthrone

Dans un premier temps, un acène plus large que l'anthrone, la pentacénone **3**, a été utilisé. Son squelette aromatique plus grand peut être un avantage pour avoir un diène plus réactif mais aussi afin de favoriser la séparation des feuillets et empêcher la réaggrégation avec une plus grande efficacité. Dans le même cas, l'anthrone **6** possède deux longues chaînes alkyles qui peuvent améliorer la séparation et aussi favoriser l'exfoliation du graphite. En effet, les alcanes sont connus pour présenter une forte affinité pour les surfaces de graphite ou de graphène.<sup>19</sup> La 2,6-dihydroxyanthrone **4**, la 2,6-diaminoanthrone **5** et la 2-hydroxyanthrone **7** ont été utilisées pour favoriser la réaction de Diels-Alder et aussi afin d'apporter des fonctionnalités supplémentaires aux adduits de graphène. Ces anthrones possèdent des groupements électrodonneurs et

enrichissent électroniquement les diènes réactifs correspondants. Les diènes seraient donc plus réactifs que l'anthrone et la réaction de Diels-Alder sur le graphène devrait être facilitée. Ces cinq composés ont alors été employés dans le processus d'exfoliation du graphite. Nous nous sommes concentrés sur la préparation des adduits de graphène dans le THF compte-tenu des résultats obtenus avec l'anthrone.

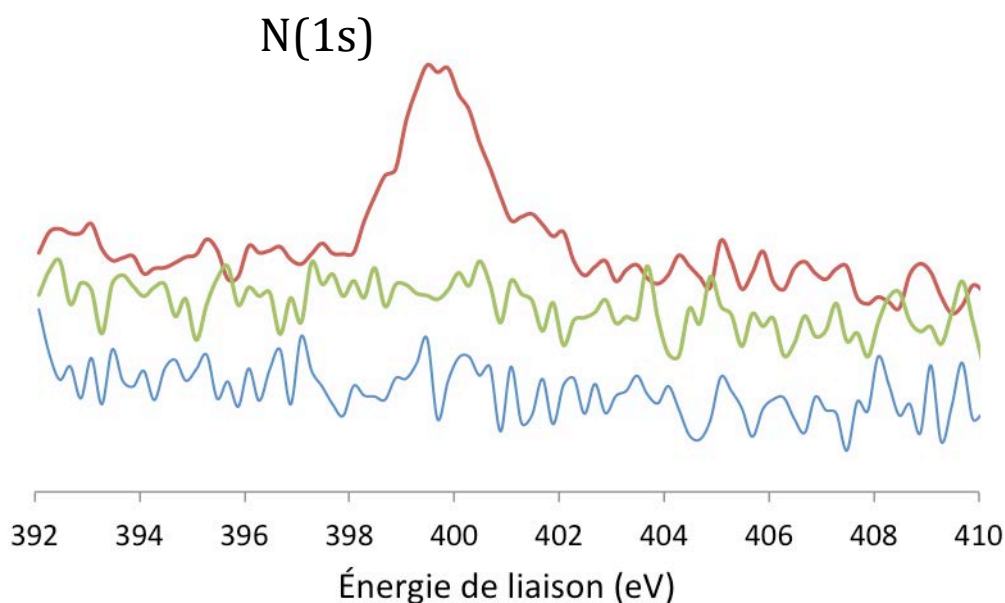
Lors de l'emploi de la pentacénone **3**, de la 2,6-bis(octyloxy)anthrone **6**, de la 2,6-diaminoanthrone **5**, ou de l'antracène-9-thione **16** les concentrations en graphène obtenues sont légèrement supérieures à celle obtenue avec l'anthrone (cf 0,02 mg.ml<sup>-1</sup>), alors que l'utilisation des hydroxyanthrones **4** et **7** conduit à des concentrations plus faibles (Tableau 3). Dans le cas de la pentacénone **3**, le diène est plus réactif et cela favorise la réaction de Diels-Alder sur le graphène. Le paramètre de taille joue aussi un rôle important lors de l'exfoliation avec la 2,6-bis(octyloxy)anthrone **6** où les deux longues chaînes alkyles peuvent jouer un rôle de surfactant. De plus, comme Samorì l'a démontré, les chaînes alkyles ont une certaine affinité avec la surface du graphène et l'utilisation d'acides aliphatiques aide à améliorer l'exfoliation du graphite.<sup>20,21</sup> L'adsorption de la molécule à la surface des feuillets via ses chaînes alkyles pourrait accélérer la réaction par le rapprochement des sites réactionnels, ce qui peut expliquer cette augmentation du rendement. En ce qui concerne l'exfoliation avec la 2,6-diaminoanthrone **5**, le caractère électrodonneur des fonctions amines peut jouer un rôle sur l'exfoliation des feuillets de graphène. Plusieurs travaux rapportent cette efficacité à exfolier le graphite en graphène des solvants à base d'amine<sup>7,22</sup> ou de molécules aminées comme l'urée.<sup>23</sup> De plus, en raison de leur effet mésomère donneur, les groupements amines enrichissent électroniquement le diène impliqué dans la réaction. C'est aussi la réactivité du diène qui joue un rôle prépondérant lors de la réaction avec l'antracène-9-thione **16**. En effet, le groupement thiol est plus riche en électrons que la fonction hydroxyle et le diène réactif sera d'autant plus réactif. De plus, l'équilibre est majoritairement déplacé vers l'antracène-9-thiol **17** et, en milieu basique, le thiolate est formé en plus grande quantité que l'oxyanion. Ceci peut ainsi expliquer l'augmentation de 25 % du rendement de l'exfoliation par rapport à celui obtenu avec l'anthrone. En revanche, la réaction du graphite avec les anthrones **4** et **6** possédant des fonctions hydroxyles entraîne une baisse du rendement, sans que l'on puisse l'expliquer.

**Tableau 3 :** Concentrations en graphène obtenues après exfoliation du graphite à l'aide de la réaction de Diels-Alder avec les dérivés d'anthrone **3-7** et **16** dans le THF.

						
	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>16</b>
Concentration dans le THF (mg.ml <sup>-1</sup> )	0.023	0.015	0.024	0.024	0.016	0,025

**Figure 70 :** Photographie des dispersions de graphène fonctionnalisé par les anthrones **3-7** (de gauche à droite) dans le THF (après filtration, lavage et redispersion dans le THF).

Les analyses UV-visible et Raman des différentes solutions ne diffèrent pas de celles obtenues lorsque l'anthrone est utilisée en tant que diène. Toutefois, l'étude de la composition chimique des feuillets de graphène produit lors de l'exfoliation en présence de 2,6-diaminoanthrone **5** peut donner une information sur le taux de fonctionnalisation des adduits de graphène. En effet, le pourcentage d'azote à la surface du matériau peut être déterminé par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et utilisé pour calculer le nombre de fonctions amine par rapport au nombre d'atomes de carbone. L'analyse de la dispersion de graphène produit à l'aide de la 2,6-diaminoanthrone **5** montre l'apparition d'un pic dans la zone de l'azote N(1s) qui correspond à  $0,98 \pm 0,13$  % de la composition chimique de l'échantillon (Figure 71). Sachant qu'il y a deux fonctions amine dans la structure de l'anthrone, le taux de fonctionnalisation a été estimé à 1 molécule greffée tous les 180 carbones. Par comparaison, l'adduit de graphène fonctionnalisé avec l'anthrone et du graphène exfolié dans de l'*o*-dichlorobenzène ne montrent aucune trace d'azote dans les échantillons, ce qui démontre bien que l'azote analysé provient exclusivement de la 2,6-diaminoanthrone **5** attachée sur le graphène.



**Figure 71 :** Spectres XPS haute résolution de la région de l'azote N(1s) du graphène fonctionnalisé dans le THF par la 2,6-diaminoanthrone (rouge), par l'anthrone (vert) et de graphène exfolié dans l'*o*-dichlorobenzène (bleu).

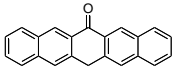
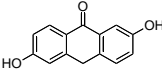
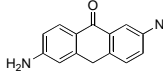
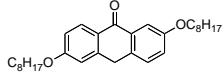
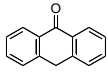
## 2.3 Modification des propriétés de surface

Les propriétés de surface du graphène dépendent fortement de la composition chimique et de la morphologie du matériau et sont très importantes pour déterminer sa compatibilité avec son environnement. Dans certains cas, il est nécessaire de modifier la surface afin de concevoir le matériau pour une application spécifique. C'est notamment d'une grande importance pour l'élaboration de matériaux hybrides ou biologiques où la mouillabilité et la charge de la surface sont des propriétés déterminantes, par exemple pour la culture de cellules en biologie.

La réussite de l'exfoliation du graphite par les différents dérivés d'anthrone nous permet de disposer d'adduits présentant de nouvelles fonctionnalités, sans dénaturer les propriétés du matériau. En effet, des chaînes alkyles hydrophobes peuvent être présentes à la surface du graphène ainsi que des fonctions amines ou hydroxyles plus hydrophiles. Ainsi, une propriété telle que la mouillabilité de films de graphène peut varier en fonction du composé utilisé pour l'exfoliation. Les angles de contact de gouttes d'eau déposées sur des films de graphène ont alors été mesurés. Les films de graphène ont été préparés par filtration sous vide de solutions, de 0,005 mg.ml<sup>-1</sup> à 0,01 mg.ml<sup>-1</sup>,

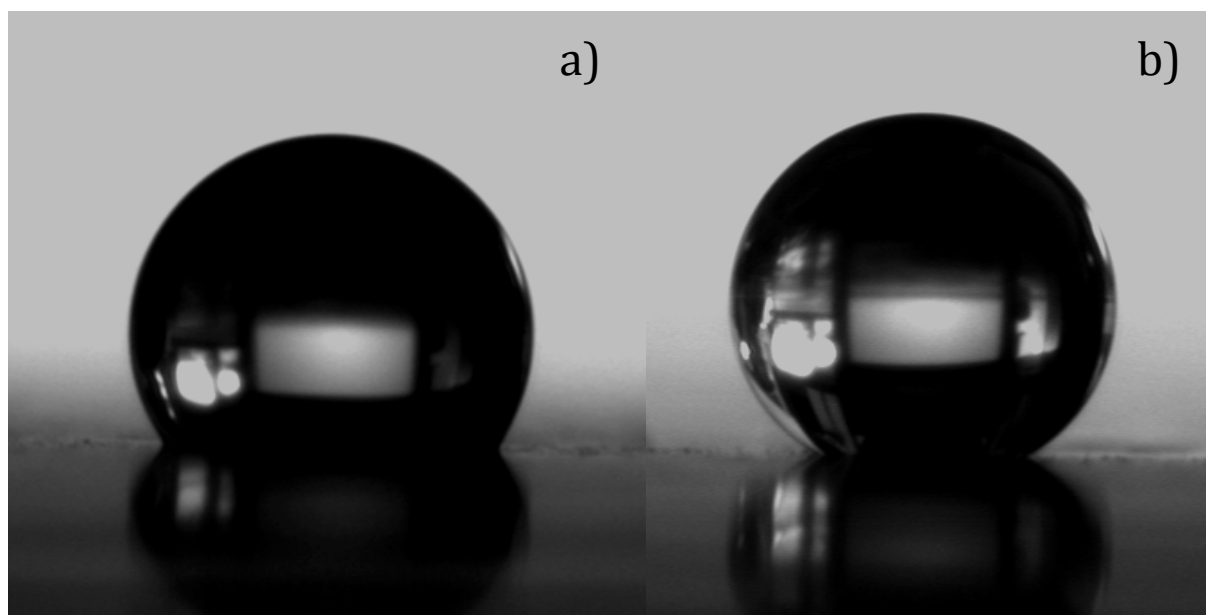
sur des membranes en alumine (diamètre des pores de 20 nm ; diamètre filtre : 47 mm). Les films sont ensuite séchés sous vide ( $10^{-2}$  Torr) à température ambiante pendant 24 heures. Une goutte de 2  $\mu$ L d'eau est déposée sur le film à différents endroits et l'angle de contact mesuré à l'aide d'un goniomètre. Dans le tableau suivant, les moyennes des angles de contact mesurés (20 mesures) sont présentées pour chaque film préparé à partir des différentes solutions de graphène produites selon l'anthrone utilisée.

**Tableau 4 :** Angles de contact mesurés sur des films de graphène préparés à partir des différentes solutions de graphène fonctionnalisé par les dérivés d'anthrone.

					
	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>1</b>
Angle de contact (écart-type)	130,9 (4,1)	124,5° (5,1)	123,5° (7,6)	130,6° (5,9)	128,6° (5,6)

Le caractère hydrophobe des films présentés dans le Tableau 4 est en accord avec les travaux réalisés sur des films d'oxyde de graphène réduit.<sup>24,25</sup> Il a été démontré que la microstructure et la nanostructure de la surface des films fournissent une rugosité suffisante pour accentuer l'hydrophobicité de la surface. L'empilement et l'agrégation des nanofeuillets lors de la formation des films augmentent encore plus la rugosité de surface, ce qui entraîne la forte hydrophobicité des films produits. La centrifugation de solutions de graphène exfolié joue aussi un rôle important dans la variation de la morphologie de la surface. En effet, l'augmentation de la vitesse de centrifugation entraîne un affinement et un aplatissement de la surface des films résultant de l'élimination des larges multi-feuillets. Les solutions ont été centrifugées à 3000 tours par minute et l'angle de contact rapporté pour un film de d'oxyde de graphène réduit est de 127° (écart-type de 4) pour des solutions centrifugées à cette vitesse. La moyenne des angles de contact mesurés pour les films de graphène préparé à partir d'adduits de graphène avec l'anthrone **1** est de 128,6°. Lorsque le graphène est fonctionnalisé avec des anthrones qui possèdent un squelette carboné plus grand comme avec les composés **3** et **6**, on note une augmentation de l'angle de contact. Lorsque le graphène est fonctionnalisé avec des anthrones qui présentent des fonctions hydrophiles telles que les produits **4** et **5**, une diminution de l'angle de contact est observée, comme attendu. Ainsi, la mouillabilité des films de graphène peut être modifiée en fonction de l'anthrone utilisée lors de l'exfoliation. On remarque toutefois que la différence d'angle de contact

entre l'anthrone et les anthrones hydrophobes n'est que de 2°, et de 5° avec la 2,6-diaminoanthrone **5**. Ces faibles variations peuvent s'expliquer par la proximité des fonctions avec la surface de graphène et la faible couverture de la surface des feuillets par les molécules d'anthrone. On peut aussi constater qu'il est plus difficile d'accentuer l'hydrophobicité des films que leur hydrophilie, sûrement en raison de la forte hydrophobicité des films de graphène déjà existante à l'origine.

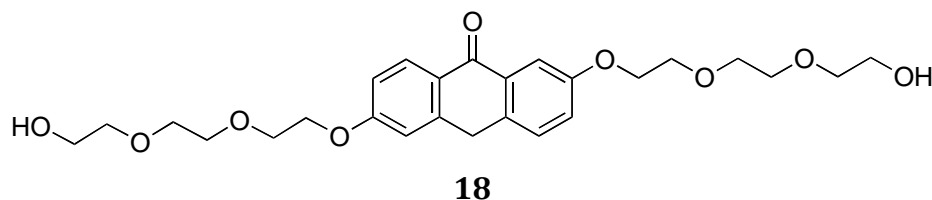


**Figure 72** : Image de gouttes d'eau déposées sur : (a) un film de graphène exfolié avec la 2,6-diaminoanthrone **5**. (b) un film de graphène exfolié avec la 2,6-bis(octyloxy)anthrone **6**.

L'utilisation des différents dérivés d'anthrone lors de l'exfoliation du graphite permet de faire varier les fonctionnalités à la surface des feuillets et ainsi de pouvoir moduler l'hydrophilie ou l'hydrophobicité des films de graphène. L'augmentation de l'hydrophilie lorsque des fonctions amines sont présentes n'est toutefois pas très grande, notamment à cause de la forte hydrophobicité intrinsèque du graphène. L'emploi de composé présentant des groupements fonctionnels plus larges et plus éloignés de la surface pourrait permettre d'améliorer plus fortement l'hydrophilie des films de graphène.

### 3 Préparation d'adduits de graphène en milieu aqueux.

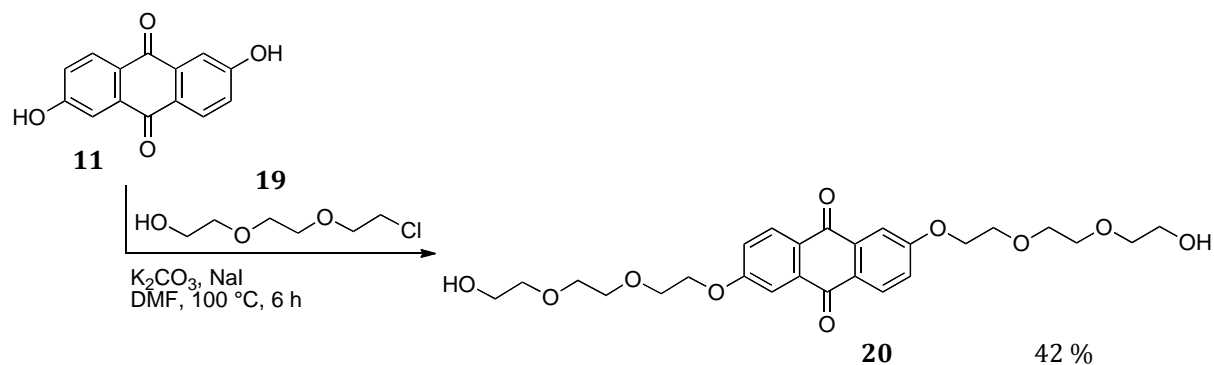
La méthode d'exfoliation Diels-Alder permet de produire du graphène dans des solvants à bas point d'ébullition comme le THF et l'acétonitrile. La production de graphène en milieu aqueux fait généralement intervenir des surfactants. Parmi eux, les surfactants ioniques présentent une partie hydrophile qui leur permet d'être soluble dans l'eau, et une partie hydrophobe, de longues chaînes alkyles la plupart du temps, qui est adsorbé à la surface des feuillets pour favoriser l'exfoliation et stabiliser les dispersions en évitant la réaggrégation. En se basant sur ce principe, nous avons préparé un dérivé d'anthrone possédant deux chaînes tris(éthylène glycol) (Figure 73).



**Figure 73** : Représentation de la structure l'anthrone hydrophile **18**.

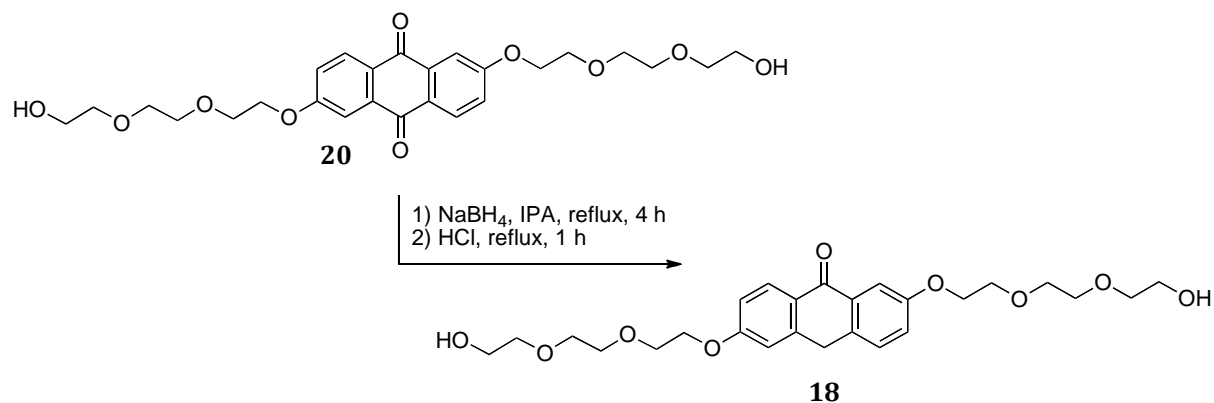
Les chaînes éthylène glycol sont hydrophiles et vont permettre de solubiliser l'anthrone en milieu aqueux. L'anthrone **18** est préparée à partir de l'antraquinone correspondante **20**. Cette anthraquinone est formée par le biais de la réaction de Williamson entre la 2,6-dihydroxyantraquinone **11** et le 2-[2-(2-chloroéthoxy)éthoxy]éthanol **19** (Figure 74). Le carbonate de potassium permet de déprotoner les groupes hydroxyles de l'antraquinone et l'iodure de sodium est employé en quantité sub-stœchiométriques afin d'accélérer la réaction en substituant le l'atome de chlore du triéthylène glycol **19** par un réaction de Finkelstein.





**Figure 74** : Synthèse de l'anthraquinone **20**.

La réaction de réduction de l'anthraquinone **20** par le borohydrure de sodium suit le même protocole que la réduction de la pentaquinone **10** en pentacénone **3**. L'isopropanol (IPA) est préféré dans ce cas au THF pour une question de solubilité.



**Figure 75** : Synthèse de l'anthrone **18** par réduction de l'anthraquinone **20**.

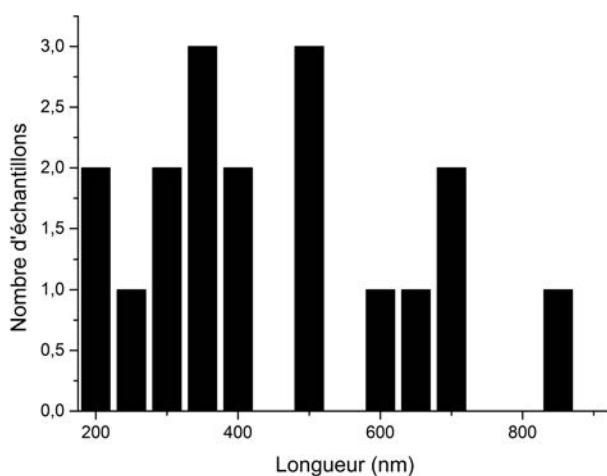
L'anthrone **18** fraîchement préparée est alors utilisée dans le procédé d'exfoliation. Le protocole reste le même à la différence du solvant où plusieurs mélanges de solvants isopropanol / eau ont été testés. Les résultats obtenus sont retranscrits dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 5** : Concentrations en graphène obtenues par exfoliation du graphite par la réaction de Diels-Alder avec l'anthrone **18** dans différentes solutions aqueuses.

Isopropanol/eau	75/25	50/50	25/75
Concentration (mg.ml <sup>-1</sup> )	0,06	0,12	0,07
Rendement	3 %	6 %	3,5%

Les résultats obtenus dans les différentes solutions aqueuses sont très nettement supérieurs à ceux obtenus avec l'anthrone **1** dans le THF ou l'acétonitrile. Des rendements de 3 à 6 % ont été trouvés avec des concentrations pouvant aller jusqu'à 0,12 mg.ml<sup>-1</sup>. Par comparaison, une concentration en graphène de 0.018 mg.ml<sup>-1</sup> est récupérée après l'exfoliation du graphite par l'anthrone **18** dans le THF. De plus, les solutions aqueuses de graphène fonctionnalisé sont stables plusieurs mois, avec peu de réaggrégation, tandis que les solutions de graphène exfolié avec cette anthrone dans le THF ne sont pas stables plus de 48 heures. Ainsi, on peut affirmer que les chaînes hydrophiles de l'anthrone **18** jouent un rôle de surfactant en milieu aqueux lors de l'exfoliation et vont ensuite stabiliser les dispersions de graphène. La fonctionnalisation du graphène conduit à une augmentation d'un facteur 10 par rapport à l'utilisation du SDBS dans l'eau,<sup>26</sup> pour une même concentration initiale en graphite.

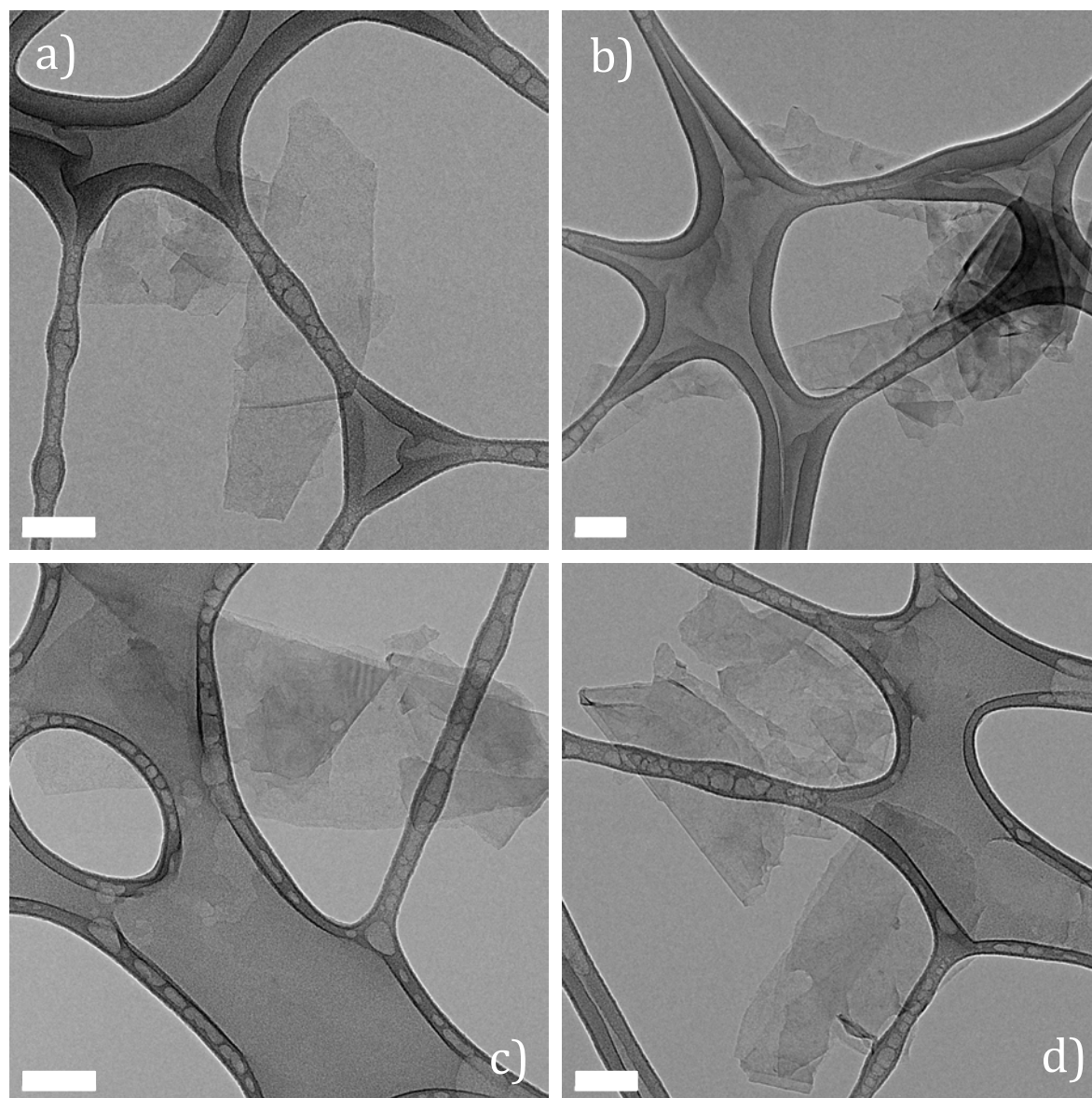
L'analyse des solutions aqueuses de graphène par microscopie électronique révèle la production de feuillets de graphène plus larges que dans le cas de l'anthrone dans le THF. Les feuillets observés présentent une longueur moyenne de 450 nm, avec des tailles comprises entre 200 et 850 nm.



**Figure 76 :** Représentations de la proportion des échantillons analysés en fonction de leur longueur.

Comme les images présentées dans la Figure 77 le démontrent, nous n'avons pas observé de mono-feuillets isolés, mais seulement des longs feuillets fins de 1 ou 2 couches avec des petits morceaux de multi-feuillets superposés de manière désordonnée. L'image 77.a montre un bi-feuillet de 600 nm de long où l'on peut voir le bord d'un feuillet retroussé par dessus (ligne plus foncée en bas du long feuillet) et un multi-feuillet accroché sur la gauche. De même, l'image 77.b montre ce qui semble être

deux longs mono-feuillets de 850 et 650 nm de long (et 120 nm de large) avec des petits débris de quelques nanomètres le long et un amas de multi-feuillets sur la droite dont un ayant les deux bords repliés. L'image 77.c montre un feuillet de 720 nm de long avec une partie possédant une seule couche où sont superposés un tri-feuillet de 300 nm sur la gauche et plusieurs petits morceaux de 100 nm environ sur la droite. L'image 77.d montre plusieurs multifeuillets désordonnés de 400 et 500 nm de long.

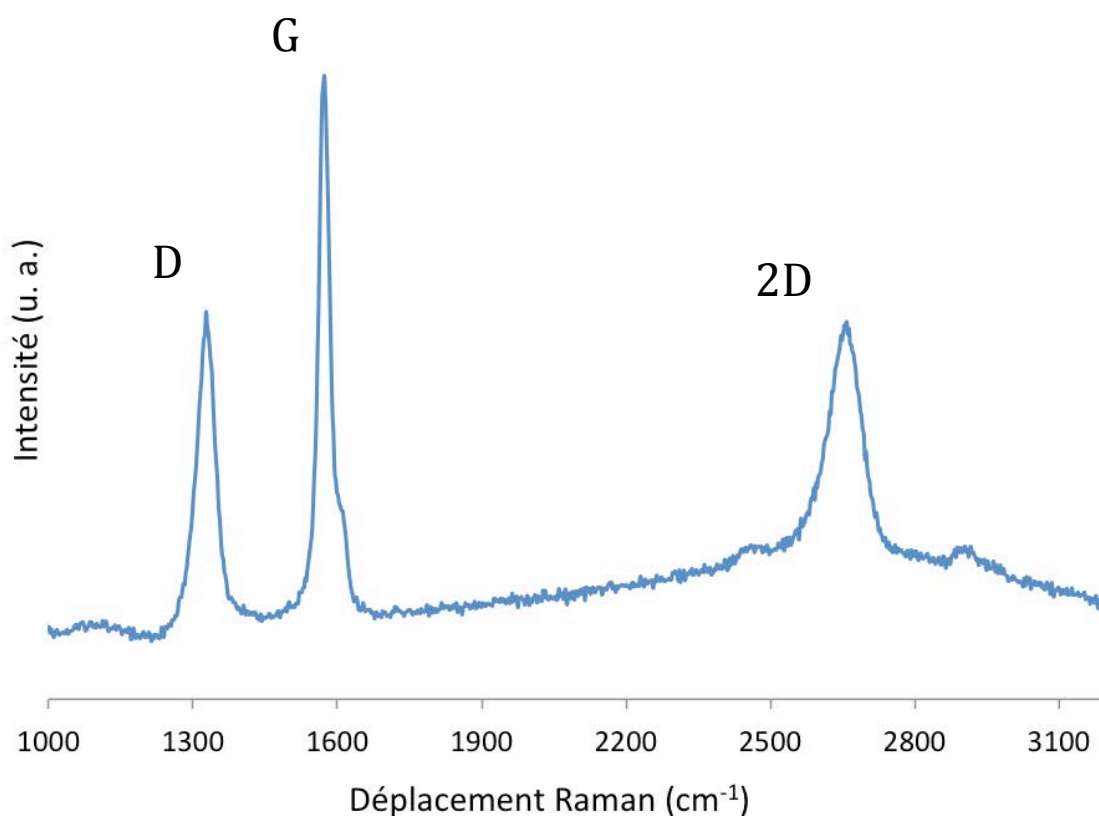


**Figure 77** : Images TEM de multi-feuillets de graphène fonctionnalisés par l'anthrone **18** (barre d'échelle : 100 nm).

L'utilisation de l'anthrone hydrophile **18** dans un milieu aqueux a permis d'exfolier le graphite en feuillets de graphène de plus grande taille que dans le cas de l'anthrone **1** dans le THF. L'interaction des chaînes avec le solvant aide à expander le

graphite en introduisant des molécules d'eau entre les feuillets. De plus, le graphène étant très hydrophobe, des forces de répulsion entrent en jeu lors de la réaction. Néanmoins, un plus grand nombre de multi-feuillets a été observé. Cela peut être le résultat d'un phénomène d'agrégation durant le dépôt. Cela peut aussi être dû à la taille de la molécule **18**. L'exfoliation du graphite en mono-feuillets de graphène nécessite beaucoup d'énergie pour contrebalancer les forces d'adhésion qui lient les feuillets entre eux. L'emploi des ultrasons expose très peu les feuillets et l'hydrophilie des chaînes de l'anthrone **18** ce qui peut limiter la réaction de Diels-Alder sur les feuillets du graphite.

Pour vérifier la qualité de l'exfoliation et du graphène obtenu, des analyses par spectroscopie Raman ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) ont été effectuées. Une solution aqueuse de graphène fonctionnalisé avec l'anthrone **18** est déposée sur une lame de verre par spin-coating. Les spectres sont similaires à ceux obtenus avec le graphène exfolié avec l'anthrone : une bande D apparaît à  $1327 \text{ cm}^{-1}$ , et les bandes G et 2D sont présentes, respectivement, à  $1578 \text{ cm}^{-1}$  et  $2650 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 78). On remarque toutefois que la bande D est moins intense, le rapport  $I_D/I_G$  étant de 0,59 en moyenne. Cette plus faible valeur du ratio peut s'expliquer par deux raisons : premièrement, la molécule **18** encombre, de par sa taille, la surface des feuillets diminuant le nombre de sites réactionnels potentiels et donc le taux de fonctionnalisation. Deuxièmement, les images de microscopie électronique confirment que les feuillets de graphène exfolié sont plus grands que ceux observés lors de l'exfoliation avec l'anthrone **1**. Ainsi, le nombre de défauts de bords est plus faible ce qui entraîne une diminution de l'intensité de la bande D. Concernant la bande 2D, on retrouve cette forme lorentzienne parfaitement symétrique, toujours avec une largeur à mi-hauteur d'environ  $78 \text{ cm}^{-1}$ . Ces analyses confirment les observations faites par microscopie. Les feuillets de graphène exfoliés et fonctionnalisés par l'anthrone **18** sont de plus grande taille que ceux obtenus avec l'anthrone **1** avec la même qualité, comme le montre la forme de la bande 2D.



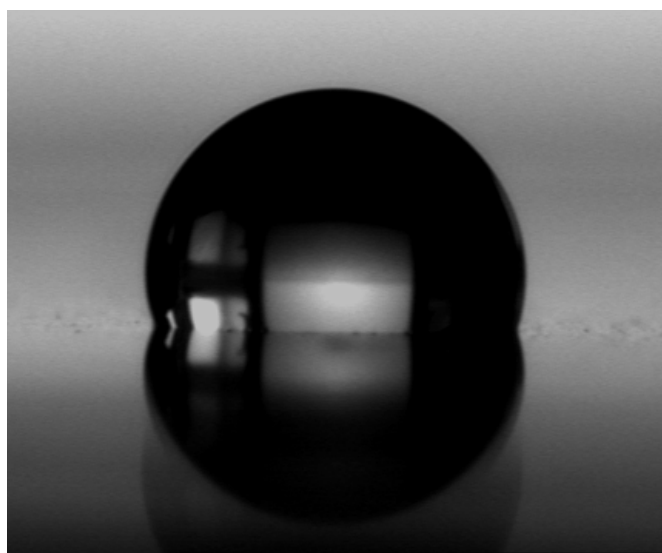
**Figure 78** : Spectre Raman représentatif des échantillons de graphène exfolié en milieu aqueux.

La modification de la mouillabilité de films de graphène entrevue lors de l'exfoliation avec les différents dérivés d'anthrone nous a donné une base de travail pour améliorer significativement l'hydrophilie des films de graphène. On avait pu remarquer que l'utilisation de fonctions amines conduisait à une diminution de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur le film ( $-5^\circ$  environ). Le greffage de molécules possédant de longues chaînes hydrophiles sur la surface des feuillets de graphène devrait permettre d'augmenter fortement l'hydrophilie des films de graphène. Les films de graphène ont été fabriqués par filtration sous vide des différentes solutions de graphène, obtenues lors de l'exfoliation avec l'anthrone **18** dans les 3 mélanges aqueux présentés dans le Tableau 5, sur des membranes en alumine (diamètre des pores : 20 nm ; diamètre du filtre : 47 mm). Les films sont ensuite séchés sous vide ( $10^{-2}$  Torr) à température ambiante pendant 24 heures, en présence d'un desséchant pour éviter toute trace d'eau issue du solvant lors des mesures. Une goutte de 2  $\mu\text{L}$  est déposée à différents endroits du film et l'angle de contact mesuré à l'aide d'un goniomètre. Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 6** : Moyennes des angles de contact mesurés sur des films de graphène fonctionnalisés par l'anthrone **18** dans différents mélanges Isopropanol/eau.

Isopropanol/eau	75/25	50/50	25/75
Angle de contact (écart-type)	102,8° (2,4)	107,4° (0,7)	104,1 (2,3)

L'introduction de l'anthrone **18** sur les feuillets de graphène a permis de diminuer l'angle de contact des films à 105° environ. Des différences de mesures existent entre les différents films car la rugosité des films influence la valeur des angles de contact et la technique de filtration employée ne permet pas de la contrôler. La tendance générale montre toutefois que les films de graphène produits sont beaucoup plus hydrophiles avec une diminution de l'angle de contact de plus de 20°. De plus, les films deviennent plus hydrophiles tout en restant imperméables, la goutte d'eau restant stable sur le film sans être absorbée par la membrane en alumine. La Figure 79 montre une goutte d'eau déposée sur un film de graphène. On constate que, contrairement à ce qui a été observé pour le graphène fonctionnalisé par l'anthrone **6**, la goutte est plus étalée. Cela résulte de l'interaction des chaînes éthylène glycol avec l'eau, ce qui confirme la fonctionnalisation du graphène par l'anthrone **18**.

**Figure 79** : Image représentative d'une goutte d'eau déposée sur un film de graphène fonctionnalisé avec l'anthrone **18**.

## Conclusion

L'utilisation de l'anthrone comme diène masqué pour effectuer la réaction de Diels-Alder sur les feuillets du graphite a procédé à l'exfoliation et à la fonctionnalisation simultanée de ces derniers en adduits de graphène dans des solvants volatils tels que le THF ou l'acétonitrile avec des rendements comparables à ceux rapportés pour des solvants lourds comme le NMP ou le DMF. Les analyses du matériau par spectroscopie UV-visible, spectroscopie Raman et microscopie électronique par transmission ont démontré l'efficacité de l'exfoliation, la présence de la fonctionnalisation et la bonne qualité du graphène produit. L'emploi de dérivés d'anthrone synthétisés au laboratoire a permis d'améliorer les rendements mais surtout d'apporter de nouvelles fonctionnalités aux adduits de graphène. En jouant sur la nature des substituants de l'anthrone, la mouillabilité de films de graphène a été modifiée. L'incorporation de groupements hydrophobes à la surface du graphène nous a permis de produire des films très hydrophobes, tandis que des fonctions polaires hydrophiles ont permis d'introduire un caractère hydrophile aux films fabriqués. Finalement, un anthrone hydrophile a été synthétisée et a permis d'exfolier le graphite en milieu aqueux avec des rendements allant jusqu'à 6%. Les échantillons produits s'avèrent même être plus larges que dans le THF, se présentant souvent à l'état de multi-feuillets. La fonctionnalisation du graphène par l'anthrone **18** a ensuite permis de fabriquer des films de graphène hydrophiles.

L'introduction de fonctions réactives à la surface des feuillets de graphène par le biais des dérivés d'anthrone ouvre une nouvelle voie pour le greffage de molécules d'intérêt par post-fonctionnalisation pour le développement de nouveaux composites comme des biomatériaux, des bio-capteurs ou des catalyseurs supportés.

## Références

- 1 U. Khan, A. O'Neill, H. Porwal, P. May, K. Nawaz and J. N. Coleman, *Carbon*, 2012, **50**, 470–475.
- 2 M. Koerner and B. Rickborn, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 2662–2672.
- 3 S. Sarkar, E. Bekyarova, S. Niyogi and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 3324–7.
- 4 Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S. D. Bergin and J. N. Coleman, *Langmuir*, 2010, **26**, 3208–3213.
- 5 Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari and J. N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**, 563–8.
- 6 A. O'Neill, U. Khan, P. N. Nirmalraj, J. Boland and J. N. Coleman, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 5422–5428.
- 7 Z. Sun, X. Huang, F. Liu, X. Yang, C. Rösler, R. A. Fischer, M. Muhler and W. Schuhmann, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 10382–5.
- 8 Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu and J. M. Tour, *Nature*, 2010, **468**, 549–52.
- 9 A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K. S. Novoselov and C. Casiraghi, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 3925–30.
- 10 A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 187401.
- 11 Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Y. You and Z. Shen, *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 235403.
- 12 Y. S. Chung, B. F. Duerr, P. Nanjappan and A. W. Czarnik, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 1334–1336.
- 13 N. Vets, M. Smet and W. Dehaen, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 7287–7289.
- 14 C. Pramanik and G. P. Miller, *Molecules*, 2012, **17**, 4625–33.
- 15 W. Ried and F. Anthöfer, *Angew. Chemie*, 1953, **65**, 601–601.
- 16 M. C. Díaz, B. Illescas and N. Martín, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 945–948.
- 17 R. Kantam, R. Holland, B. P. Khanna and K. D. Revell, *Tetrahedron Lett.*, 2011, **52**, 5083–5085.
- 18 T. S. Balaban, A. Eichhöfer, M. J. Krische and J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, 2006, **89**, 333–351.
- 19 J. P. Rabe and S. Buchholz, *Science*, 1991, **253**, 424–7.
- 20 A. Ciesielski, S. Haar, M. El Gemayel, H. Yang, J. Clough, G. Melinte, M. Gobbi, E. Orgiu, M. V Nardi, G. Ligorio, V. Palermo, N. Koch, O. Ersen, C. Casiraghi and P. Samori, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2014, **53**, 10355–61.
- 21 S. Haar, A. Ciesielski, J. Clough, H. Yang, R. Mazzaro, F. Richard, S. Conti, N. Merstorf, M. Cecchini, V. Morandi, C. Casiraghi and P. Samorì, *Small*, 2015, **11**, 1691–702.



- 22 S. P. Economopoulos, G. Rotas, Y. Miyata, H. Shinohara and N. Tagmatarchis, *ACS Nano*, 2010, **4**, 7499–507.
- 23 P. He, C. Zhou, S. Tian, J. Sun, S. Yang, G. Ding, X. Xie and M. Jiang, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 4651–4654.
- 24 S. Wang, Y. Zhang, N. Abidi and L. Cabrales, *Langmuir*, 2009, **25**, 11078–81.
- 25 X. Zhang, S. Wan, J. Pu, L. Wang and X. Liu, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 12251.
- 26 M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg and J. N. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3611–20.

# Chapitre IV

---

## Applications des Solutions de Graphène Fonctionnalisé

---

<b>1</b>	<b>Fabrication de films transparents conducteurs</b> .....	<b>121</b>
1.1	Fabrication des films.....	122
1.2	Caractérisation des films et de leurs propriétés conductrices.....	123
<b>2</b>	<b>Post-fonctionnalisation des adduits de graphène</b> .....	<b>130</b>
2.1	Introduction d'un complexe de Ruthénium.....	131
2.1.1	Synthèse du complexe.....	131
2.1.2	Post-fonctionnalisation des adduits de graphène.....	133
2.2	Introduction d'une biomolécule, la D-biotine.....	141
<b>3</b>	<b>Applications de la méthode Diels-Alder pour la fonctionnalisation d'autres nanostructures carbonées</b> .....	<b>147</b>
3.1	Fonctionnalisation covalente du C <sub>60</sub> .....	147
3.2	Solubilisation et fonctionnalisation des nanotubes de carbone.....	156
	<b>Conclusion</b> .....	<b>160</b>



De par ses propriétés uniques, le graphène est susceptible d'être utilisé dans le cadre d'applications variées et dans de nombreux domaines. Ses propriétés électriques sont notamment mises en avant pour l'élaboration de matériaux, et de nombreuses études ont porté sur la fabrication de films conducteurs à base de graphène. Le graphène produit par exfoliation en phase liquide peut notamment être employé pour l'élaboration de matériaux composites fonctionnels à haute résistance mécanique. La méthode d'exfoliation développée au cours de ces travaux nous a permis de produire des solutions de graphène dans des solvants à bas point d'ébullition tels le THF ou l'acétonitrile. L'avantage d'avoir des solutions stables de graphène dans ces solvants réside dans la facilité de leur manipulation et de leur élimination. C'est donc un atout important pour la fabrication de matériaux, d'électrodes ou de films conducteurs à base de graphène dispersé. Le procédé mis en place nous a également permis d'introduire des groupements fonctionnels à la surface des feuillets par l'intermédiaire de la fonctionnalisation avec les dérivés substitués de l'anthrone. Ainsi, des fonctions réactives peuvent réagir avec d'autres substances suite à l'exfoliation du graphite en adduits de graphène.

Dans ce chapitre, la fabrication de films transparents de graphène à partir des solutions d'adduits de graphène sera présentée. Nous discuterons alors des propriétés développées par les films de graphène ainsi produits. Dans une seconde partie, la post-fonctionnalisation des feuillets de graphène exfoliés sera abordée avec l'introduction de deux molécules d'intérêt. Enfin, la fonctionnalisation par la méthode Diels-Alder sera appliquée à d'autres nanostructures carbonées comme les nanotubes de carbones et les fullerènes.

## **1 Fabrication de films transparents conducteurs**

Les matériaux employés actuellement pour la fabrication d'électrodes conductrices transparentes sont généralement des oxydes métalliques dont le plus utilisé est l'oxyde d'indium-étain (ITO). Ce composé est le premier choix de l'industrie car il offre de bonnes performances avec plus de 90 % de transparence. Son usage intensif combiné à la faible abondance de l'indium a fait monter les prix du matériau

(ITO) brut. C'est pourquoi la fabrication d'électrodes transparentes conductrices à base de graphène est intéressante. A partir de dispersions de graphène, des films transparents peuvent être préparés par de nombreuses techniques telles que la filtration sous vide, le dépôt par immersion (dip-coating), par vaporisation (spray-coating) ou par rotation (spin-coating) et selon la méthode de Langmuir-Blodgett. Pour la formation de films, nous nous sommes inspirés de différents procédés employés pour la formation de films à partir de solutions de graphène exfolié. Compte-tenu de la faiblesse des concentrations en graphène obtenues, les dépôts par « spray-coating » ou « spin-coating » ne sont pas viables pour former des films uniformes. Le dip-coating ne donne également pas de bons résultats car l'évaporation rapide du solvant génère des agrégats de manière circulaire. La filtration sous vide s'avère être la méthode la plus adaptée pour produire des films de graphène à partir des solutions obtenues. De plus, cette méthode peut présenter l'avantage de permettre le contrôle de l'épaisseur des films en ajustant la concentration ou le volume de la solution de graphène filtrée.

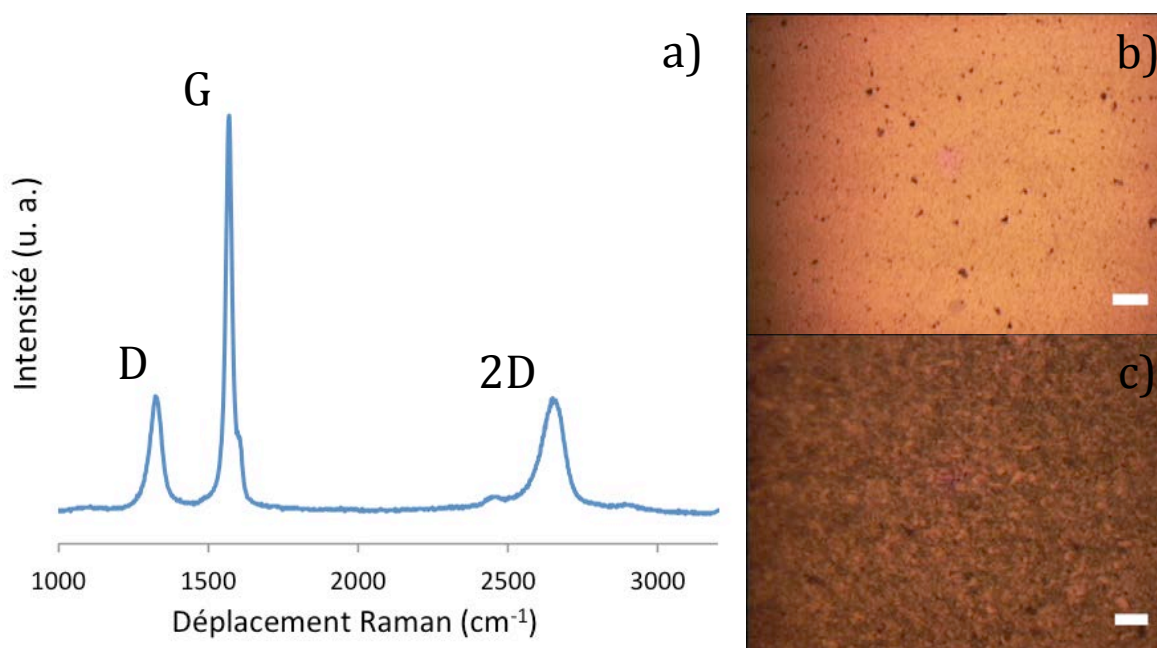
## 1.1 Fabrication des films

La formation des films fait intervenir un procédé de filtration sous vide à l'aide d'un système millipore. Pour avoir un bon contrôle du dépôt lors de la filtration, des solutions diluées sont privilégiées. Lors de la filtration, lorsqu'un pore se bouche, la perm eation à travers le pore adjacent est augmentée jusqu'à ce qu'il soit à son tour obstrué et cela continue jusqu'à ce qu'une couche uniforme soit obtenue. Après la création d'une couche de feuillets de graphène, d'autres couches additionnelles se superposent. Chhowalla a définie une concentration idéale de  $0,33 \text{ mg.L}^{-1}$  afin de former des films d'oxyde de graphène uniformes de quelques nanomètres.<sup>1</sup> En faisant varier les volumes des solutions de 20 à 80 ml, des films plus ou moins fins et denses ont pu être formés. Coleman a produit des films à partir de graphène préparé par exfoliation dans le NMP.<sup>2</sup> Dans ce cas, des concentrations de  $0,005 \text{ mg.ml}^{-1}$  pour 6 ml de solution ont été utilisées pour former des films d'environ 30 nm d'épaisseur. Cependant, les films produits avec cette méthode ne sont pas uniformes et affichent de nombreuses zones sans graphène.

En se basant sur ces travaux, nous avons préparé différentes solutions diluées de 100 ml avec des concentrations comprises entre  $1.10^{-4}$  et  $5.10^{-4}$  mg.ml<sup>-1</sup>. Les solutions de graphène sont d'abord filtrées sur une membrane en alumine (diamètre : 47 mm, diamètre des pores : 0,02 µm), préalablement rincée à l'isopropanol. Les membranes en alumine peuvent être relativement transparentes, notamment lorsqu'elles sont humides, ce qui peut être intéressant pour identifier la transparence des films produits. Après avoir filtré la solution, le film obtenu est séché à l'air sous vide pendant 5 à 10 minutes. Un flux d'argon est utilisé pour éliminer d'éventuelles pollutions à la surface des films. Le filtre est ensuite séché sous vide ( $10^{-2}$  Torr) à température ambiante pendant 20 heures. Les mesures de résistivité et de transmittance peuvent être réalisées sur les films produits tels quels ou bien les films de graphène sont déposés sur d'autres substrats comme le verre par le biais d'une étape de transfert. Le transfert fait intervenir la dissolution de la membrane en alumine dans un bain de soude à 1,5 M (20 ml). Après dissolution du filtre, le film de graphène flotte à la surface de la solution et plusieurs lavages à l'eau (MilliQ) sont effectués. Les films peuvent alors être transférés sur différents substrats transparents comme le verre par exemple. Le film transféré est alors séché sous vide à température ambiante pendant 20 heures dans un dessiccateur contenant un desséchant pour éliminer l'eau résiduelle.

## **1.2 Caractérisation des films et de leurs propriétés conductrices**

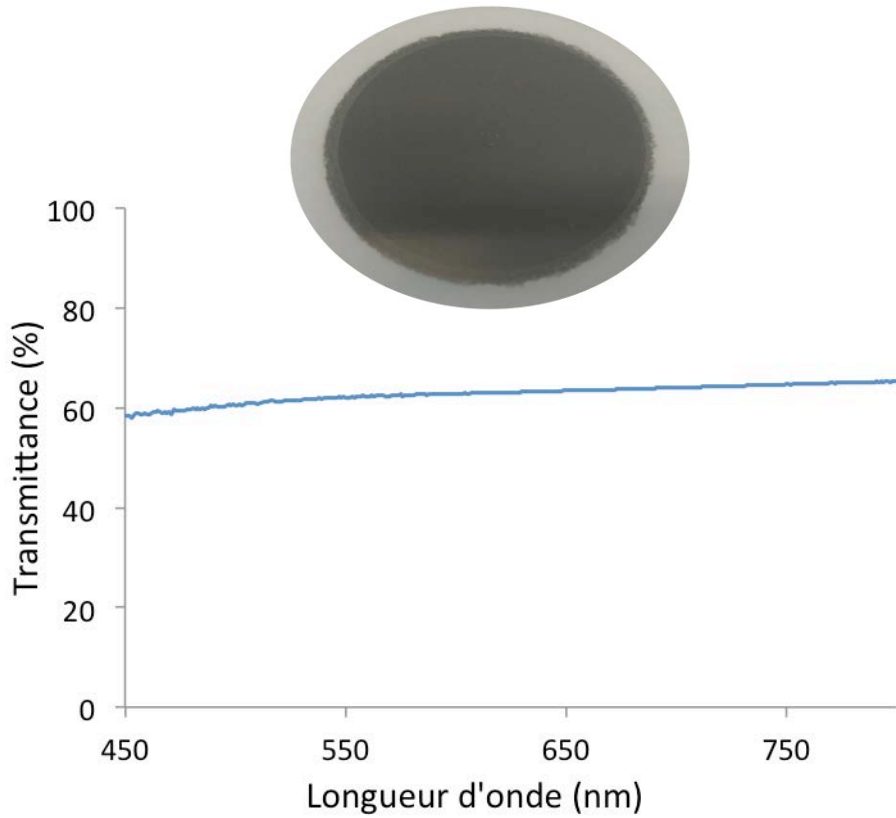
Les films ainsi produits ont été analysés par spectroscopie Raman à une longueur d'onde d'excitation de 633 nm. Le spectre Raman d'un film de graphène transféré sur un substrat en verre est rapporté ci-dessous (Figure 80.a) et a été réalisé sous grossissement 100x sur la zone présentée dans les figures 80.b et 80.c. On voit sur les images optiques que les films sont bien homogènes avec par endroit quelques morceaux plus épais. On retrouve dans le spectre Raman les bandes D, G et 2D, respectivement, à  $1328\text{ cm}^{-1}$ ,  $1573\text{ cm}^{-1}$  et  $2650\text{ cm}^{-1}$ .



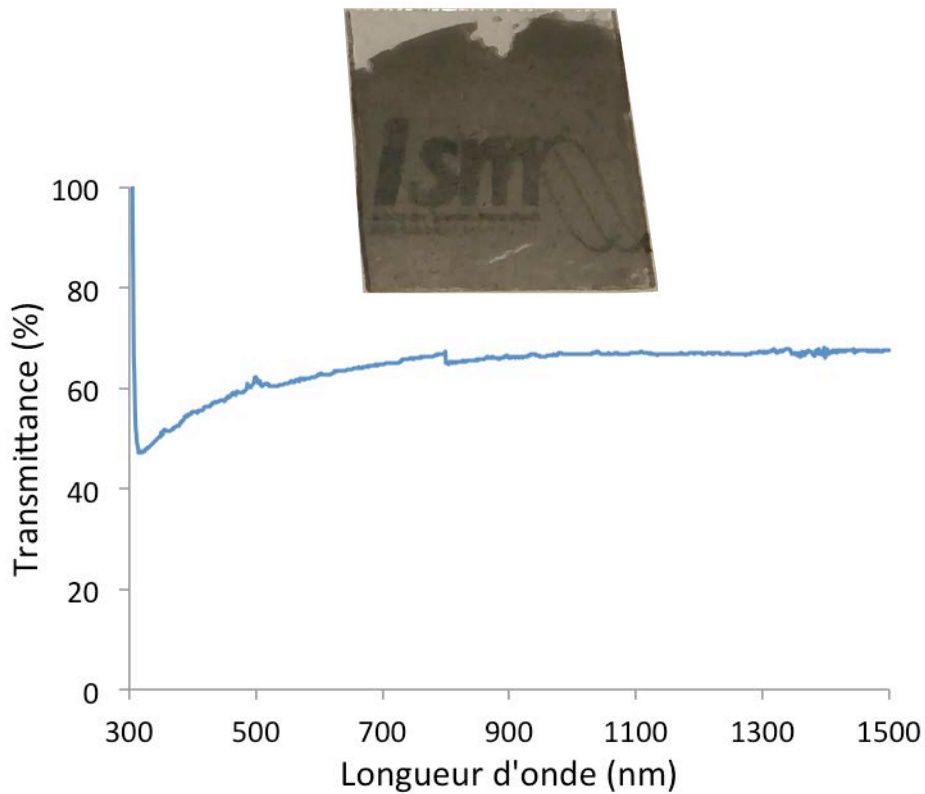
**Figure 80** : Analyse d'un film de graphène transféré sur une lame de verre par dissolution d'une membrane en alumine. a) Spectre Raman du film de graphène représenté par les images optiques obtenues avec un grossissement 10x (b) et 100x (c). (échelles : b) 50  $\mu\text{m}$ , c) 5  $\mu\text{m}$ ).

La bande D est ici moins intense que dans les spectres de feuillets de graphène observé dans le chapitre 3. En effet, le rapport  $I_D/I_G$  moyen est de 0,38, ce qui est très inférieur au ratio de 0,81 calculé pour les feuillets seuls de graphène fonctionnalisés avec l'anthrone. Cela peut être expliqué par une diminution des défauts de bords dus à la formation du film. On retrouve aussi la bande 2D et sa forme lorentzienne synonyme de la présence de feuillets de graphène exfoliés de 1 à 6 couches.

Les propriétés électriques et optiques des films produits sur alumine et des films transférés ont ensuite été testées. La résistance de surface des films a été mesurée selon la méthode des 4 pointes (présentation dans la partie expérimentale) et la transmittance des films a été mesurée entre 450 et 800 nm pour les films sur alumine et entre 250 nm et 1500 nm pour les films transférés sur verre. Dans un premier temps, différents films ont été déposés à partir de solutions de concentrations variables. Les films produits sont plus ou moins fins et transparents selon la quantité de graphène déposée. La transmittance des films a été mesurée en faisant la différence avec la transmittance du substrat seul. Ainsi, des transmittances allant jusqu'à 65 % (à 632 nm) ont été observées pour des films uniformes sur les membranes en alumine de 47 mm de diamètre ainsi que pour les films transférés sur des substrats en verre de 15 mm, comme le montre le spectre d'absorption UV-visible ci-dessous (Figure 81 et Figure 82).



**Figure 81 :** Spectre d'absorption UV-visible d'un film de graphène déposé sur une membrane en alumine. La photographie représente le film de graphène après séchage.



**Figure 82 :** Spectre d'absorption UV-visible d'un film de graphène transféré sur un substrat en verre (15 x 15 mm). La photographie représente le film de graphène sur le verre après séchage.



L'épaisseur  $e$  des films peut être estimée et calculée comme le volume du film sur son aire à partir de l'absorbance des solutions selon l'équation suivante :

$$e_{estimée} = \frac{M_{film}}{\rho_{film} A_{film}} = \frac{A_{disp} V_{disp}}{\varepsilon_{disp} l \rho_{film} \pi R_{film}^2}$$

où  $A_{disp}$  et  $V_{disp}$  sont l'absorbance et le volume de la dispersion utilisée,  $\varepsilon_{disp}$  est le coefficient d'absorption de la dispersion (2602 mg.ml<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>),  $\rho_{film}$  est la densité du film (prise arbitrairement comme étant de 2200 kg/m<sup>3</sup>) et  $R_{film}$  est le rayon du film (17 mm). L'épaisseur des films transférés sur les substrats en verre a aussi été mesurée à l'aide d'un profilomètre. A partir des valeurs du courant  $I$  appliqué et de la tension  $U$  mesurée, la résistance de surface  $R_s$  peut être calculée selon la formule suivante :

$$R_s (\Omega/sq) = 4,532 \frac{U}{I}$$

La conductivité  $\sigma$  des films peut ensuite être calculée à partir de cette mesure de la résistance et la connaissance de l'épaisseur  $e$  des films :

$$\sigma = \frac{1}{R_s \times e}$$

A partir de ces mesures, nous avons déterminé la résistance et la conductivité de trois échantillons. A noter que les mesures ont été réalisées directement sur les films déposés sur alumine tandis que dans le cas des films transférés sur le verre, des électrodes en aluminium ont été évaporées sur le film pour améliorer le contact entre les feuillets de graphène déposés et les quatre pointes de l'instrument de mesure. Des essais infructueux d'évaporation d'électrodes ont aussi été effectués sur les membranes en alumine. Nous avons observé une dégradation du substrat qui se craquelle, ce qui peut expliquer la très faible conductivité observée. Les films testés n'ont pas subi d'étape de recuit. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

**Tableau 7** : Résultats de résistance et de transmittance des films de graphène sur alumine et sur verre.

	Films sur alumine		Film sur verre
<b>Transmittance <math>T</math> (� 632 nm)</b>	28 %	36 %	63 %
<b>Résistance de surface <math>R_s</math></b>	31 k�/sq	348 k�/sq	168 k�/sq
<b>Conductivité <math>\sigma</math></b>	498 S.m <sup>-1</sup>	70 S.m <sup>-1</sup>	198 S.m <sup>-1</sup>

La résistance de surface la plus basse, de 31 k $\Omega$ /sq, a été mesurée sur un film de graphène sur alumine présentant une transmittance de 28 %. Une solution concentrée à 1,27  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a été employée pour former le film et l'épaisseur a été estimée à 64 nm en utilisant l'équation exposée précédemment. Cela conduit à une conductivité de près de 500 S.m<sup>-1</sup> pour ces films de graphène. Lorsqu'un film plus fin est obtenu par filtration d'une solution plus diluée ( $C = 0,81 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ), la transparence des films est meilleure ( $T = 36 \%$ ) mais la résistance augmente fortement à 348 k $\Omega$ /sq et la conductivité chute à 70 S.m<sup>-1</sup>. Une raison qui peut expliquer cette baisse est que la quantité de graphène déposée ne recouvre pas entièrement la membrane. De plus, la taille de nombreux feuillets n'excédant pas le micromètre, les jonctions entre les feuillets sont plus nombreuses. Aussi, des trous peuvent se créer entre les feuillets ce qui ne permet plus le passage du courant et fait chuter la conductivité. L'utilisation de solutions à des concentrations encore plus faibles (de 0,75 à 0,45  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) nous a permis de préparer des films possédant des transmittance comprises entre 44 et 65 %. Aucune conductivité électrique n'a toutefois pu être observée.

Par comparaison, sur le même type de substrat Coleman a rapporté une résistance de 7,2 M $\Omega$ /sq pour des films produits à partir de graphène exfolié dans le NMP. Le film possède une transmittance de 61 % et une épaisseur estimée à environ 30 nm, sachant que les films sont décrits comme inhomogènes et possédant certaines aspérités. Dans un registre identique au notre, des films de graphène préparés à partir de graphène exfolié dans le NMP par l'intermédiaire de la réaction de Diels-Alder avec le tétracyanoéthylène démontrent des conductivités de l'ordre de 35 S.m<sup>-1</sup>. La transmittance n'a pas été rapportée dans ce cas mais l'épaisseur des films a été estimée à 6  $\mu\text{m}$ . Cela démontre que la qualité de nos adduits de graphène est du même ordre, voire supérieure par rapport à ce qui a été décrit dans la littérature pour du graphène exfolié dans un solvant organique et n'ayant pas subi de traitement thermique. Toutefois, un traitement thermique à 250 °C leur permet d'obtenir des conductivités supérieures, respectivement de 6500 et 1035 S.m<sup>-1</sup>. Ce traitement permet d'éliminer les résidus de NMP qui peuvent rester entre les feuillets, améliorant le contact entre les feuillets, et aussi aide à restructurer le graphène par rétro-Diels-Alder dans le cas de l'exfoliation et la fonctionnalisation avec le tétracyanoéthylène. Nous avons donc effectué plusieurs essais de traitement thermique à 250 °C, à l'air, sous atmosphère inerte et sous vide.

Aucune amélioration de la conductivité n'a été observée, et même une légère diminution a été notée. On peut dire que l'étape de recuit n'a pas d'incidence et que la conductivité est limitée par le transport inter-grains. De plus, faire la réaction de rétro-Diels-Alder en solution dans le THF (70 °C) ou le toluène (100 °C) conduit à une réagrégation des feuillets lors du chauffage, ces solvants n'étant pas adaptés à la stabilisation des feuillets de graphène. On pourrait utiliser le NMP ou l'*o*-dichlorobenzène mais nous voulons justement nous affranchir de ces solvants non-volatils qui restent toujours présents dans les films et détériorent leurs propriétés électriques.

Une possibilité pour améliorer la transparence des films tout en gardant une conductivité similaire peut être de transférer le graphène déposé sur d'autres types de substrats. Au CRPP, l'équipe d'Alain Pénicaud a produit des films de nanotubes de carbone et de graphène possédant de bonnes conductivités sur différents substrats rigides et flexibles par dissolution des membranes. L'autre avantage du transfert est de pouvoir évaporer des électrodes sur le film afin d'améliorer le contact électrique entre les pointes et le film, et de pouvoir réaliser une étape de recuit, qui améliore grandement les propriétés électroniques du matériau. Dans notre cas, le recuit peut aussi être synonyme de rétro-Diels-Alder et par conséquent, de retour à des feuillets de graphène sans défauts. Par dissolution de la membrane et récupération du graphène flottant à la surface, des films affichant une transmittance de 63 % ont pu être formés. L'épaisseur des films transférés a été estimée à 30 nm, ce qui a été confirmé par une mesure de l'épaisseur à l'aide d'un profilomètre. L'évaporation d'électrodes a ensuite été effectuée et des conductivités proches de 200 S.m<sup>-1</sup> ont été trouvées. La dissolution des membranes laissant le graphène flottant a aussi précisé l'idée que la filtration de solutions très diluées ne donne pas des films uniformes. En effet, lors de la dissolution d'une dispersion 1,27 µg.ml<sup>-1</sup> (épaisseur de 64 nm), le film de graphène flottant à la surface reste bien formé et stable. Au contraire, un film préparé à partir d'une solution à 0,45 µg.ml<sup>-1</sup> (épaisseur de 30 nm) se désagrège en petits morceaux lors de la dissolution et il est difficile de récupérer des morceaux de taille raisonnable pour des mesures de conductivité. Cela démontre qu'il n'y pas de liaison entre certaines parties du film et donc que les films ne sont pas homogènes lorsque la quantité de graphène déposée devient très faible. Une autre méthode de transfert, présentée par Coleman et donnant de bons résultats a aussi été testée. Elle consiste à former un film par filtration sous vide, comme précédemment, sur des membranes en ester de cellulose (diamètre des pores :

25 nm). Ensuite, la membrane est humidifiée avec de l'isopropanol (ou de l'éthanol) et une lame de verre (ou un autre substrat) est déposée par-dessus puis press e avec un poids mort de 1 kg afin d'éliminer les bulles d'air. Le poids est laissé 12 heures puis la membrane est dissoute à l'aide de vapeur d'acétone. Le film de graphène reste alors sur le nouveau substrat qui est lavé dans un bain d'acétone afin d'éliminer les r sids d'ester de cellulose. Cette méthode de transfert ne nous a pas permis de former des films de graphène uniformes. Les parties homogènes transférées étaient soit trop petites pour des mesures, soit polluées par des restes de membrane. De plus, les résultats de transfert n'étaient pas reproductibles.

Compte-tenu de la taille des feuillets (de quelques centaines de nanomètres) un moyen d'améliorer la transmittance tout en ayant une conductivité similaire voire meilleure, ne résident sans doute pas dans le transfert de films de graphène préparé par filtration sous vide. Une technique peut-être plus appropriée pour former des films transparents et uniformes de graphène est la méthode de Langmuir-Blodgett. Ce procédé nécessite beaucoup de temps à mettre en place et à optimiser, et nous n'avons donc pas pu le tester pour produire des films avec les solutions de graphène obtenues par le procédé Diels-Alder.

## 2 Post-fonctionnalisation des adduits de graphène

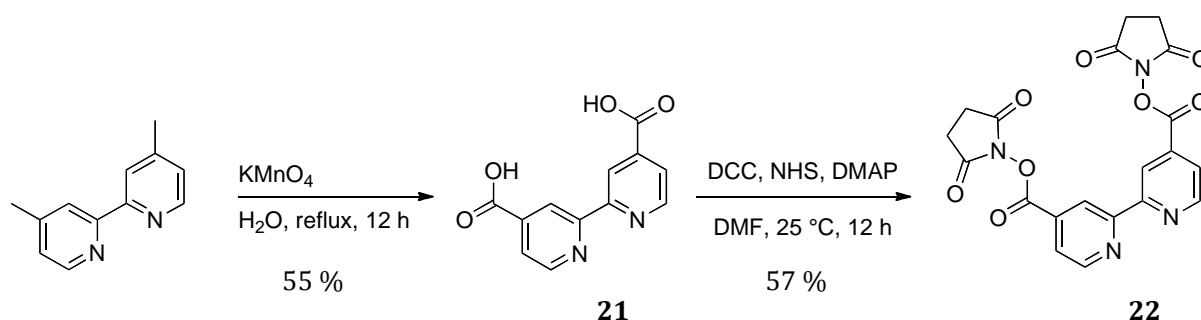
La post-fonctionnalisation du graphène peut être définie comme la modification ou l'introduction de molécules sur les composés ayant fonctionnalisé le graphène. Cette étape va permettre d'introduire des molécules d'intérêt à la surface du graphène, ce qui n'aurait pas pu être réalisé directement à cause de la faible réactivité du graphène ou de la sensibilité du composé aux conditions de fonctionnalisation. Par exemple, Prato a rapporté le greffage de dendrons PAMAM sur du graphène fonctionnalisé par cycloaddition 1,3-dipolaire d'ylures d'azométhine afin de complexer des nanoparticules d'or qui jouent le rôle d'agent de contraste pour identifier les sites réactifs.<sup>3</sup> La fonctionnalisation par l'anthrone et ses dérivés permet d'obtenir des adduits de graphène qui présente potentiellement au moins une fonction utilisable pour réagir avec d'autres réactifs chimiques. En effet, lors de la réaction de Diels-Alder entre le graphène et l'anthrone, le produit de réaction possède une fonction hydroxyle à la jonction des deux cycles. Cependant, cet alcool tertiaire est peu réactif car peu accessible en raison de l'encombrement stérique de la surface du feuillet et du squelette de l'anthrone attachée. Toutefois, plusieurs adduits présentent d'autres fonctions réactives aux extrémités de l'anthrone. En particulier, le graphène fonctionnalisé avec la 2,6-diaminoanthrone **5** possède deux fonctions amines libres pouvant être impliquées dans des réactions de couplage peptidique. Nous avons donc utilisé cet adduit afin de réaliser la post-fonctionnalisation des adduits de graphène obtenus par exfoliation à l'aide du procédé Diels-Alder. L'introduction d'un élément pouvant être facilement identifiable a été investiguée afin de cartographier les sites réactionnels. Nous avons choisi un complexe de ruthénium (II) dont la présence peut être identifiée par de nombreuses techniques d'analyse. Les complexes de ruthénium (II) possèdent aussi des propriétés photochimiques, photophysiques et redox très intéressantes pouvant être impliquées dans des matériaux composites pour élaborer des bio-capteurs ou des photocatalyseurs.<sup>4-7</sup> Dans un second temps, le greffage d'une molécule biologique, la biotine, a été explorée.

## 2.1 Introduction d'un complexe de Ruthénium

### 2.1.1 Synthèse du complexe

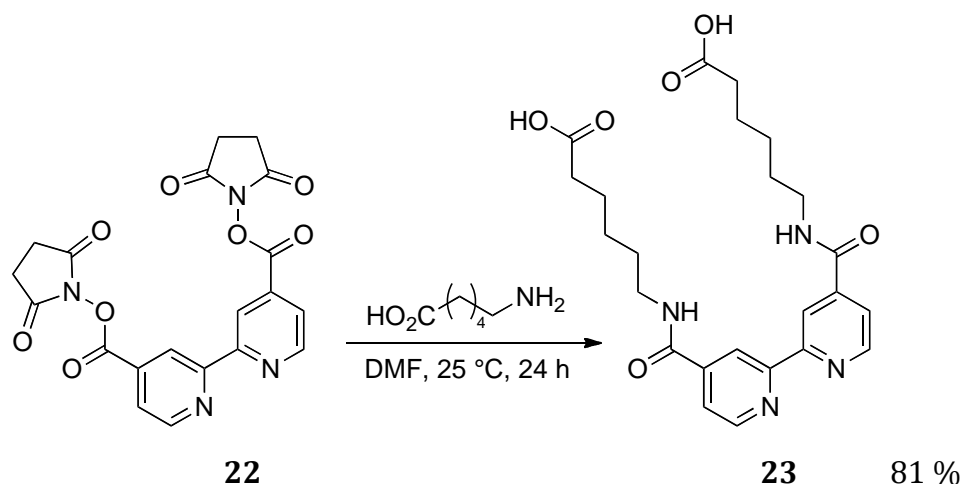
Pour réaliser la post-fonctionnalisation des adduits de graphène, nous avons utilisé un complexe de ruthénium (II) complexé par trois molécules de 2,2'-bipyridine. Les complexes de ruthénium (II) sont connus comme étant des complexes métalliques stables à l'air pouvant être employés comme photocatalyseurs ou comme agents de transfert de charge (transfert électronique, transfert d'énergie). Afin de pouvoir accéder aux fonctions amines des adduits, nous avons synthétisé un complexe de ruthénium composé d'une molécule de 2,2'-bipyridine modifiée avec deux chaînes à 8 atomes possédant chacune une fonction acide carboxylique en position terminale.

La synthèse de la 2,2'-bipyridine modifiée démarre par l'oxydation de la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine par le permanganate de potassium dans l'eau. C'est une méthode d'oxydation simple qui conduit à l'obtention de l'acide 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylique **21**. L'emploi du permanganate de potassium a été préféré à l'utilisation de sels de chrome en raison de sa plus faible toxicité. Les groupements acides carboxyliques sont ensuite activés par l'introduction d'un groupement succinimide à l'aide de la *N*-hydroxysuccinimide (NHS) en présence d'un agent de couplage, le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et d'une quantité sub-stœchiométrique de 4-diméthylaminopyridine (DMAP).



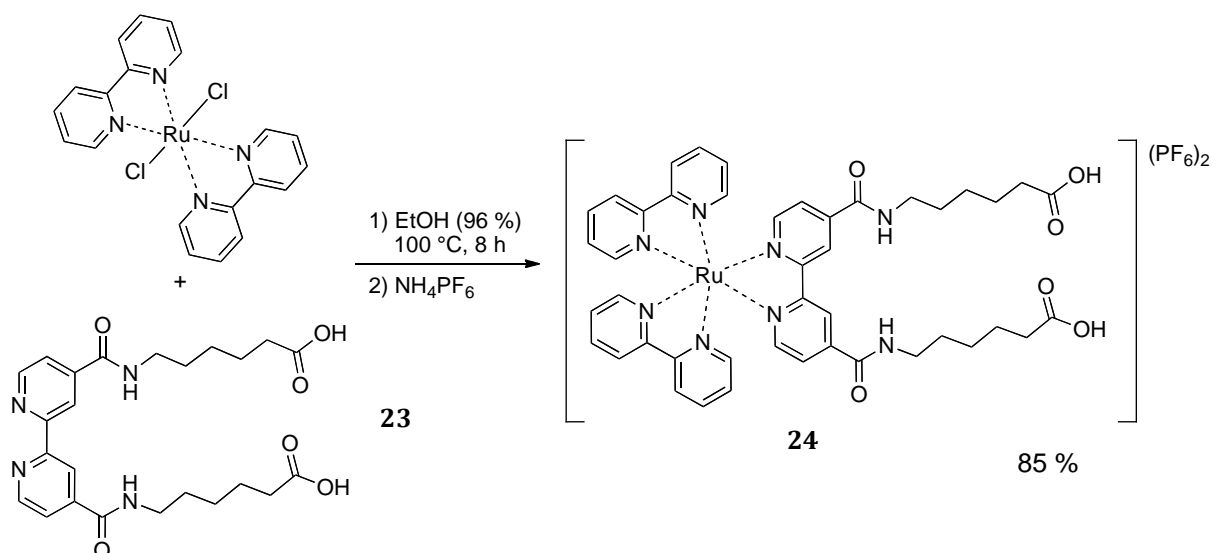
**Figure 83** : Synthèse de la bis(succinimide)[2,2'-bipyridine]-4,4'-dicarboxylate **22** à partir de la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine.

Des chaînes alkyles avec une fonction acide terminale sont alors introduites sur la 2,2'-bipyridine **22** par l'intermédiaire d'une liaison amide avec l'acide 6-aminohexanoïque dans le DMF à température ambiante.



**Figure 84** : Préparation du ligand 2,2'-bipyridyl **23**.

Le ligand **23** ainsi obtenu, la réaction de synthèse du complexe de ruthénium tris(2,2'-bipyridyl) est alors effectuée. Pour cela, la 2,2'-bipyridine est mis en solution avec le cis-dichlorobis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) dans l'éthanol et le mélange est chauffé à 100 °C pendant 8 heures. Le complexe de ruthénium formé est chargé et va pouvoir être séparé du complexe initial non chargé à l'aide d'une résine échangeuse d'ions. Le complexe initial est d'abord élué avec de l'eau puis le complexe est élué avec une solution de chlorure de sodium à 0,3 M. Le chlorure joue le rôle de contre-ion et le complexe en solution est ensuite précipité après l'ajout d'hexafluorophosphate d'ammonium pour donner le complexe de ruthénium **24**.



**Figure 85** : Synthèse du complexe de ruthénium (II) tris(2,2'-bipyridyl) **24**.

Le complexe de ruthénium synthétisé a été caractérisé par RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), par spectrométrie de masse et par spectroscopie UV-visible. Plus particulièrement, la spectroscopie UV-visible est intéressante pour la suite car elle peut permettre de déterminer la présence du complexe en solution après sa réaction avec les adduits de graphène. Le spectre d'absorption du complexe de ruthénium présente principalement une bande large entre 410 et 520 nm (sommet à 465 nm) représentatif du transfert de charge du ruthénium vers le ligand et un pic intense à 288 nm correspondant à la transition  $\pi\text{-}\pi^*$  des ligands 2,2'-bipyridyl.

### 2.1.2 Post-fonctionnalisation des adduits de graphène

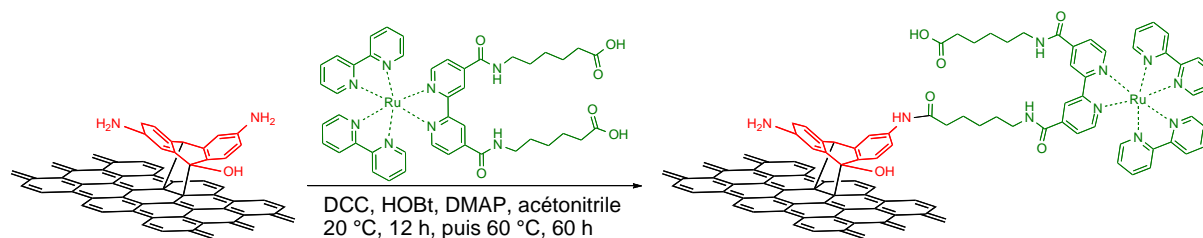
Le complexe de ruthénium **24** a ensuite été utilisé dans plusieurs expériences de greffage sur la surface dans les conditions de formation de liaison amide. Différents systèmes de couplages dans le DMF et l'acétonitrile ont été essayés (Tableau 8).

**Tableau 8** : Conditions de réaction testées pour le greffage du complexe de ruthénium **24** sur les feuillets de graphène.

Système de coulage	Solvant	Température, temps	Couplage
DCC, DMAP	DMF	50 °C, 24 h 80 °C, 48 h 120 °C, 48 h	Non
DCC, DMAP	Acétonitrile	80 °C, 48 h	Non
DCC, HOBt, DMAP	Acétonitrile	20 °C, 12 h puis 60 °C, 60 h	Oui
HBTU, DIPEA	Acétonitrile	25 °C, 96 h	Non

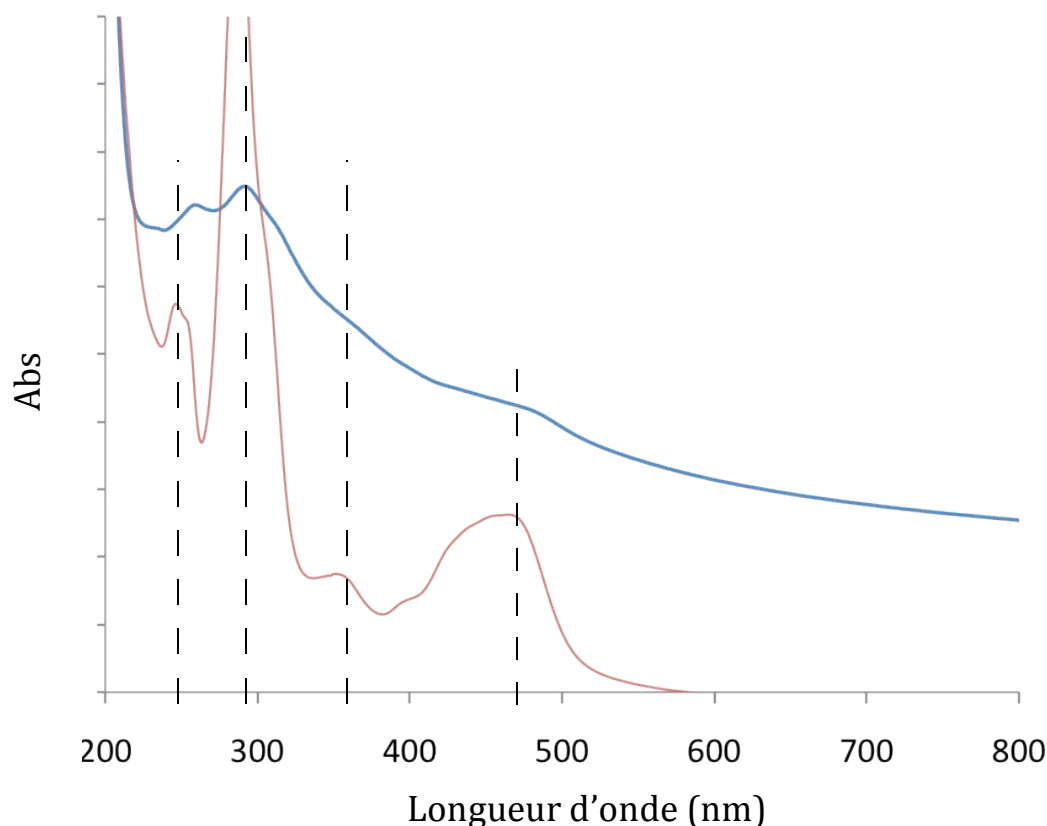
L'utilisation du dicyclohexylcarbodiimide (DCC, 3 équ.) en présence de 1-hydroxybenzotriazole (HOBt, 3 équ.) et de 4-diméthylaminopyridine (DMAP, 1 équ.) dans l'acétonitrile est le seul système qui permet la post-fonctionnalisation. Le mélange est agité avec le complexe de ruthénium et une solution de graphène exfolié avec la 2,6-diaminoanthrone **5** dans l'acétonitrile pendant 20 heures à 20 °C, afin de former *in-situ* un agent de couplage plus réactif, puis pendant 60 heures à 60 °C.





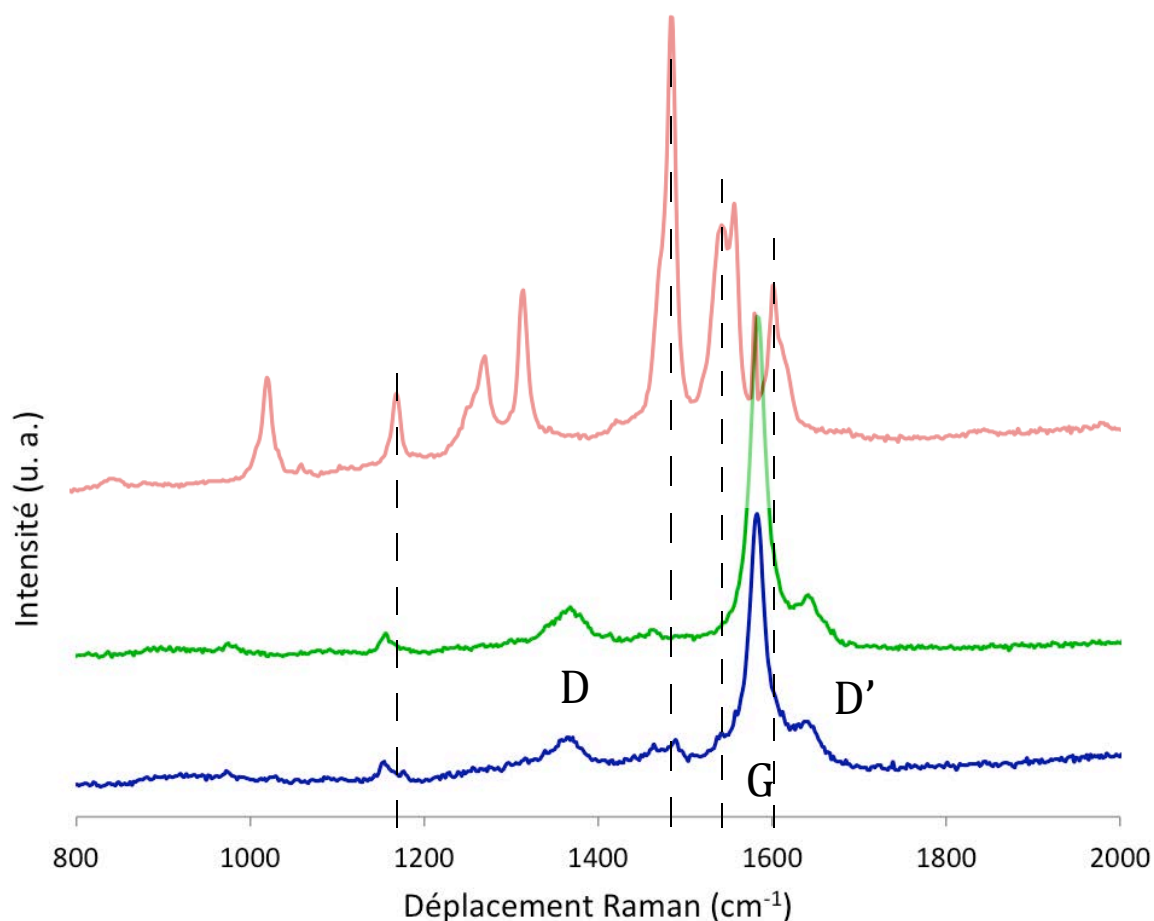
**Figure 86 :** Réaction de post-fonctionnalisation des feuillets de graphène fonctionnalisés avec l'anthrone **5** par le complexe de ruthénium **24**.

Après la réaction, le mélange est filtré sur un filtre en nylon (diamètre des pores : 0,2  $\mu\text{m}$ ) puis lavé avec une grande quantité d'acétonitrile (70 ml) afin d'éliminer l'excès de complexe **24** et de DMF (30 ml) pour éliminer les sels de DCC et de HOBT. Le solide récupéré est redispersé dans l'acétonitrile puis filtré et lavé à nouveau afin d'éliminer les restes de complexe n'ayant pas réagi et qui auraient pu rester piégés entre les feuillets lors de la première filtration. Le graphène solide est ensuite dispersé dans l'acétonitrile par ultrason et analysé par spectroscopie UV-visible. Dans le spectre de la solution après réaction, on peut observer le spectre d'absorption du graphène et les pics caractéristiques du complexe de ruthénium (Figure 87).



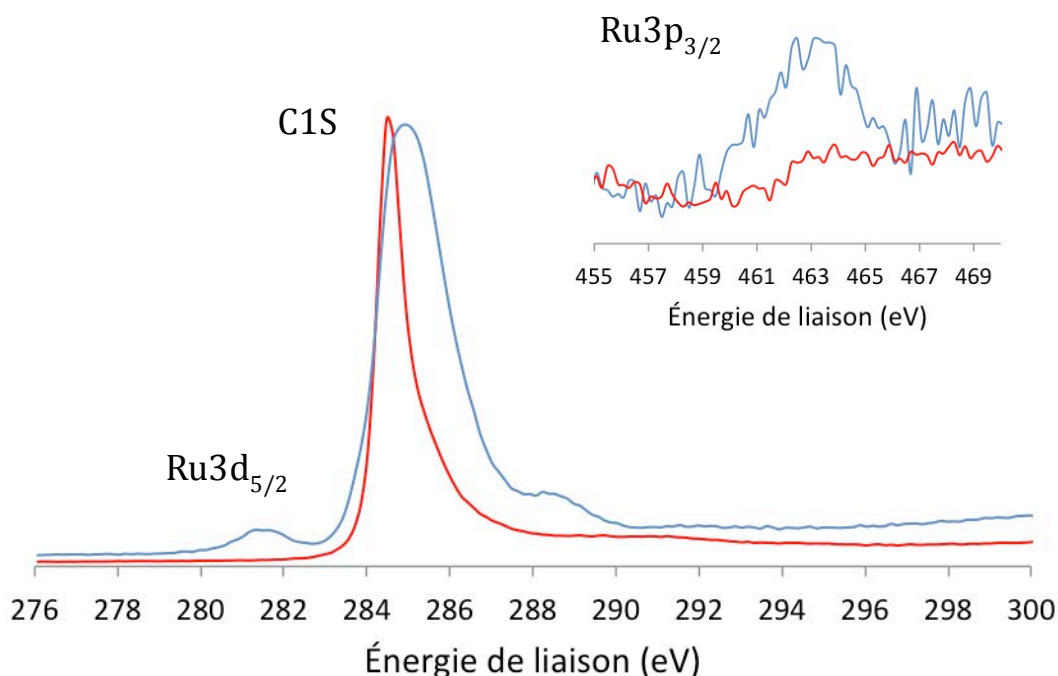
**Figure 87 :** Spectres d'absorption UV-visible du complexe de ruthénium **24** dans l'acétonitrile (rouge) et de la solution de graphène après la réaction dans l'acétonitrile (bleu).

Cette première analyse confirme la présence du complexe de ruthénium en solution après les nombreux lavages. Cette analyse ne confirme pas le greffage du complexe à la surface des feuillets de graphène, et donc d'autres caractérisations ont été réalisées. La dispersion de graphène a été déposée par spin-coating sur des lames de verre afin d'analyser les feuillets de graphène par spectroscopie Raman. Le complexe seul ainsi que la solution de graphène sont aussi déposés sur des substrats en verre et analysés afin d'identifier la présence du complexe sur les feuillets de graphène. Le laser utilisé possède une longueur d'onde d'excitation  $\lambda = 458 \text{ nm}$  et la puissance du faisceau a été diminuée à l'aide de filtres densité pour ne pas dégrader le complexe de ruthénium. Les spectres Raman du complexe de ruthénium **24** (rouge), du graphène fonctionnalisé par la 2,6-diaminoanthrone **5** (vert) et du graphène obtenu après la réaction du complexe **24** avec les adduits de graphène (bleu) sont regroupés dans la Figure 88.



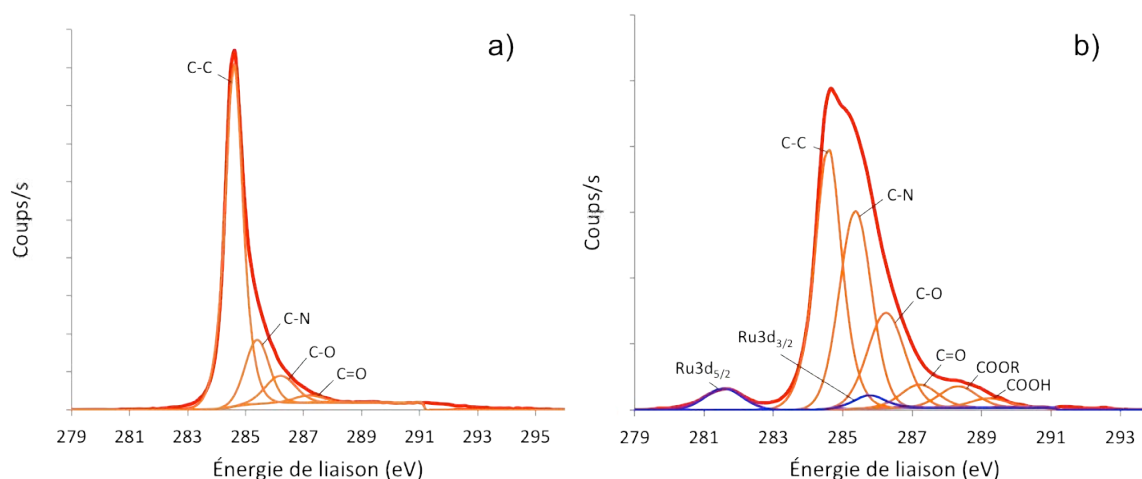
**Figure 88** : Agrandissement dans la zone 800-2000  $\text{cm}^{-1}$  des spectres Raman du complexe de ruthénium **24** (rouge), du graphène fonctionnalisé par la 2,6-diaminoanthrone **5** (vert) et du graphène obtenu après la réaction du complexe **24** avec les adduits de graphène (bleu).

On peut observer dans le spectre du graphène les bandes caractéristiques D, G et D', respectivement à  $1366\text{ cm}^{-1}$ ,  $1582\text{ cm}^{-1}$  et  $1640\text{ cm}^{-1}$ . On peut également noter l'apparition de faibles pics dans le spectre Raman du graphène après la réaction avec le complexe **24**. Ceux-ci sont situés à  $1175\text{ cm}^{-1}$ ,  $1487\text{ cm}^{-1}$ ,  $1545\text{ cm}^{-1}$  et  $1603\text{ cm}^{-1}$ , et correspondent à des pics caractéristiques du complexe de ruthénium **24** mis en évidence dans son spectre Raman. En particulier, le pic à  $1487\text{ cm}^{-1}$  représente l'élongation de la liaison C=N des ligands 2,2'-bipyridyl. On retrouve cette vibration dans tous les spectres des feuillets de graphène analysés après la réaction avec le composé **24**. Cette analyse nous permet donc d'identifier la présence du complexe de ruthénium au sein des feuillets de graphène après la réaction avec celui-ci. Une analyse XPS a ensuite été réalisée pour quantifier la présence de ruthénium dans la composition chimique du matériau obtenu. Les échantillons analysés ont été préparés par dépôt de la solution de graphène avant et après la réaction sur un morceau d'indium. La zone du carbone et du ruthénium (3d) entre 276 et 300 eV des deux spectres obtenus a ensuite été comparée entre les deux échantillons, de même que la zone du ruthénium (3p) entre 455 et 469 eV (Figure 89).



**Figure 89** : Spectres XPS haute résolution de la zone du carbone C1s du graphène exfolié à l'aide la 2,6-diaminoanthrone **5** (rouge) et du graphène obtenu après la réaction avec le complexe de ruthénium **24**. La figure en insert représente le spectre haute résolution de la zone du ruthénium (3p).

La superposition des spectres haute résolution entre 276 et 300 eV du graphène avant et après la réaction montrent l'apparition d'un pic à 281,5 eV et un élargissement du pic du carbone C1s. Dans la zone entre 455 et 469 eV, on observe également l'apparition d'un faible pic à 463 eV. Ces deux pics sont caractéristiques de la présence de ruthénium dans l'échantillon analysé. Le pic du ruthénium  $3d_{5/2}$  est aussi bien séparé du pic du carbone C1s ce qui indique que le complexe de ruthénium n'a pas été dégradé lors de la réaction à la surface du graphène. La déconvolution des différentes composantes des pics observés dans la zone du carbone C1s permet d'identifier le type de liaisons présentes dans l'échantillon. La position du pic du  $Ru3d_{5/2}$  et du  $Ru3d_{3/2}$  peut aussi donner une information sur son degré d'oxydation.

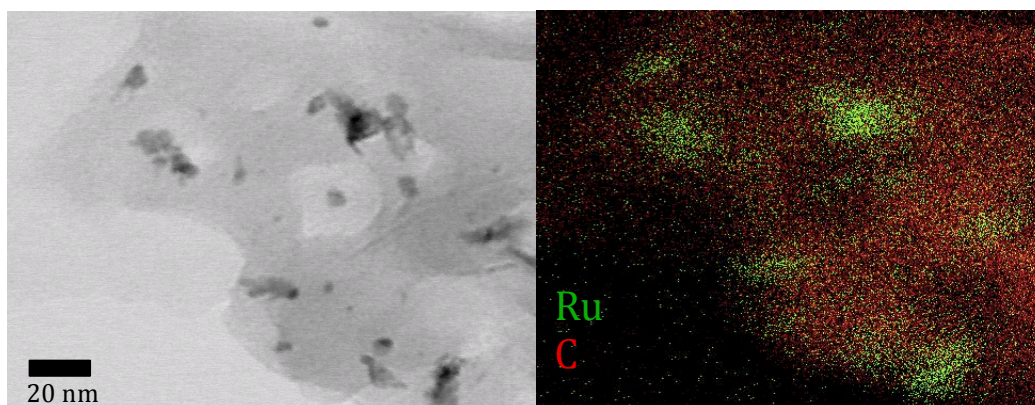


**Figure 90 :** Composantes des pics de carbone C1s et de ruthénium du graphène obtenu avant (a) et après la réaction avec le complexe **24** (b).

Dans le cas de l'adduit de graphène de départ, le pic C1s est composé de 4 composantes correspondant aux atomes de carbones dans différentes positions : C-C ( $sp^2$ ) à 284,6 eV, C-N à 285,4 eV, C-O à 286,2 eV et C=O à 287,2 eV. La largeur à mi-hauteur de la composante des liaisons C-C  $sp^2$  est de 0,73 eV ce qui montre que la structure  $sp^2$  du graphène produit est bien organisée. Les pics à 285,4 eV et 286,2 eV font référence à la présence de liaisons C-N et de liaisons C-O ce qui est conforme à la fonctionnalisation des feuillets par la 2,6-diaminoanthrone **5**. On note aussi que le pourcentage de C-N est exactement le double de C-O ce qui démontre que la diaminoanthrone est attachée de manière covalente à la surface. Après la réaction avec le complexe, on dénombre six composantes du pic du carbone C1s et deux composantes assimilées au ruthénium. Les composantes du ruthénium sont situées à 281,5 eV pour le

ruthénium  $3d_{5/2}$  et à 285,7 eV pour le ruthénium  $3d_{3/2}$  ce qui correspond aux valeurs d'un complexe de ruthénium (II). Les composantes du carbone sont identifiées comme C-C ( $sp^2$ ) à 284,6 eV, C-N à 285,4 eV, C-O à 286,2 eV, C=O à 287,2 eV, COOR ou CONR à 288,3 eV et COOH à 289,2 eV. La composante C-C représente toujours la majorité de l'aire du pic C1s mais on peut constater que les autres composantes du carbone ont une part plus importante, en raison des ligands du complexe de ruthénium. On note en particulier l'apparition des composantes correspondant à des liaisons ester ou amide et acide carboxylique. En effet, deux fonctions acides carboxyliques sont présentes sur un ligand du complexe, de même que deux fonctions amides. Le pourcentage de la composante à 288,3 eV est 2,3 fois plus élevé que celui de la composante COOH. Ceci montre que le complexe de ruthénium a environ 0,8 fonctions acides terminales qui ont réagi pour former des liaisons amides avec le graphène. De plus, le pourcentage de la composante  $Ru3d_{5/2}$  est de 0,42 % et le pourcentage d'azote correspondant aux fonctions amines réactives dans l'adduit de graphène de départ est de 1,11 %. Si l'on considère qu'une seule fonction acide du complexe peut réagir à cause de l'encombrement stérique, le taux de greffage du ruthénium sur le graphène, calculé à partir du pourcentage de la composante  $Ru3d_{5/2}$ , est de 75 %. De même, si l'on garde la même considération, le taux de greffage calculé à partir des proportions des composantes CONR et COOH est de 80 %. Ces résultats démontrent la fonctionnalisation covalente des adduits de graphène par la formation d'une liaison amide avec le complexe de ruthénium **24**.

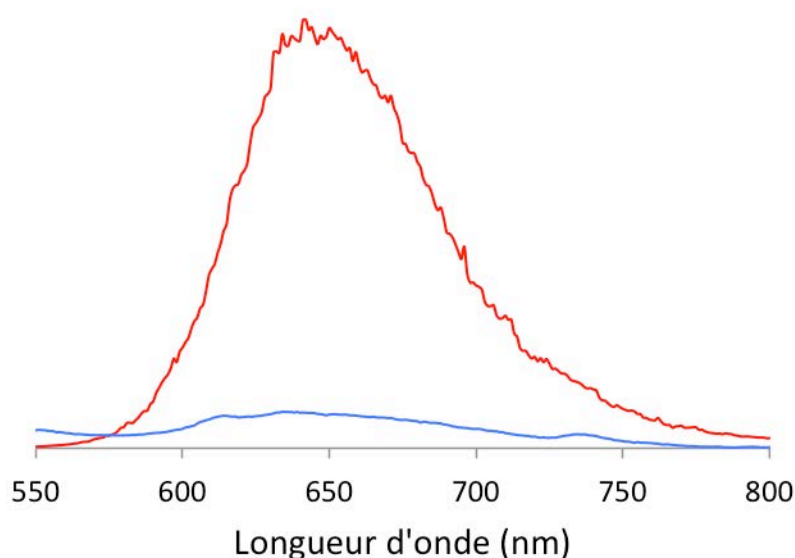
La solution de graphène après la réaction avec le composé **24** a aussi été déposée sur des grilles TEM afin de réaliser une étude des feuillets par microscopie électronique. La combinaison de la microscopie électronique par transmission à balayage (STEM) avec la spectroscopie rayons X à dispersion d'énergie (EDS) permet de localiser les zones de fonctionnalisation par le ruthénium à la surface des feuillets de graphène. Ainsi, par microscopie des feuillets de graphène présentant des tâches sombres dispersées à la surface ont été observés. La cartographie EDS correspondante démontre que la position de ces zones sombres coïncide avec la position d'atomes de ruthénium (Figure 91).



**Figure 91** : Image STEM d'un feuillet de graphène fonctionnalisé (gauche) et de la cartographie EDS correspondante (droite).

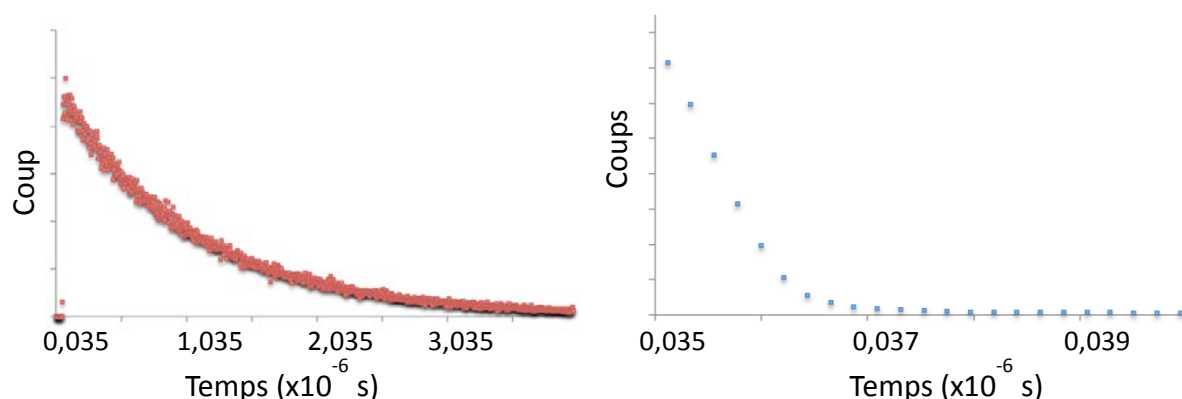
On peut voir dans la Figure 91 que les atomes de ruthénium semblent regroupés à certains endroits du graphène. Cela peut s'expliquer par la fonctionnalisation avec l'antrone : en effet, lorsque l'antrone s'additionne sur un feuillet, des défauts  $sp^3$  sont créés dans la structure  $sp^2$  du graphène et les atomes de carbone adjacent aux sites  $sp^3$  formés sont alors plus réactifs et deviennent des sites plus favorables pour la fonctionnalisation.<sup>8</sup> Si on considère que l'antrone réagit sur le graphène selon ce mécanisme alors cela peut expliquer l'agglomération d'atomes de ruthénium sur certaines parties du feuillet.

Les complexes de ruthénium tris(bipyridine) présentent des propriétés optiques particulières avec notamment une forte absorption de la lumière dans le domaine du visible et de l'UV et en particulier une transition métal-ligand vers 465 nm. Les solutions de graphène fonctionnalisé par le complexe de ruthénium et le complexe de ruthénium en solution ont été analysés par spectroscopie de fluorescence à une longueur d'onde d'excitation de 450 nm. Le spectre d'émission du complexe de ruthénium en solution présente un pic intense à 640 nm. Lorsque le complexe de ruthénium est greffé sur le graphène, une forte diminution de la fluorescence est observée. Cette baisse de la fluorescence peut résulter de phénomènes de transfert d'énergie ou de transfert électronique du ruthénium vers la surface du feuillet de graphène. Cela est une indication sur la proximité du complexe avec le graphène et nous pouvons en déduire que le complexe de ruthénium peut être lié de manière covalente à la surface du graphène.



**Figure 92 :** Spectres d'émission du complexe de ruthénium en solution (rouge) et du complexe greffé sur le graphène (bleu).

Cette diminution de la fluorescence du ruthénium peut être confirmée par la mesure du temps de demi-vie du ruthénium dans le complexe seul ou dans le complexe présent sur le graphène. Dans le complexe libre, le ruthénium possède un long temps de demi-vie  $\tau = 1,02 \mu\text{s}$ . Lorsque le complexe est greffé sur le graphène, le temps de demi-vie du ruthénium est également beaucoup plus faible, à hauteur de 0,81 ns. Cela confirme le “quenching” de la fluorescence observé dans le spectre d'émission et la possibilité d'avoir des phénomènes de transfert d'énergie ou d'électrons du ruthénium vers le graphène.

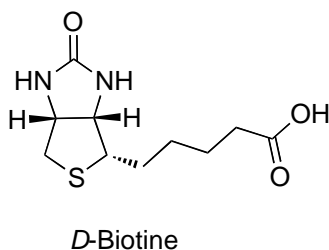


**Figure 93 :** Décroissance de la fluorescence du complexe de ruthénium (gauche) et du ruthénium présent à la surface du graphène (droite) donnant lieu aux temps de demi-vie du ruthénium dans les différents composés.



## 2.2 Introduction d'une biomolécule, la D-biotine

Les conditions de réaction pour la formation d'une liaison amide sont aussi compatibles avec des biomolécules. Nous avons choisi la *D*-biotine (Figure 94) pour fonctionnaliser les adduits de graphène formés par la méthode Diels-Alder avec la 2,6-diaminoanthrone.

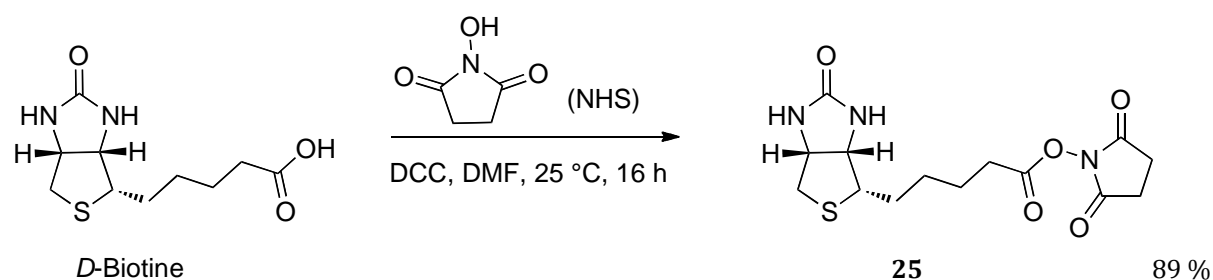


**Figure 94** : Structure de la *D*-biotine.

La biotine est une molécule particulièrement utile pour la détection, la purification et l'immobilisation de protéines grâce à sa forte affinité envers les protéines de la famille de l'avidine. Cette affinité avec l'avidine est même l'une des plus fortes interactions non-covalentes entre une protéine et un ligand. La biotine présente aussi l'avantage d'être une petite molécule, par comparaison avec des marqueurs enzymatiques, et elle n'affecte donc pas l'activité biologique de la protéine. Le marquage des protéines par la biotine est généralement réalisé par l'intermédiaire de méthodes chimiques (des méthodes enzymatiques existent aussi) et s'effectue à l'aide d'une molécule de biotine modifiée. Celle-ci est composée d'un groupe biotinyle, d'un espaceur et d'un groupement réactif responsable de la fixation. L'espaceur est nécessaire pour rendre la biotine disponible pour interagir avec la protéine sans encombrement stérique. Cela est aussi nécessaire dans notre cas pour réagir plus facilement avec les groupements amino à la surface des feuillets de graphène.

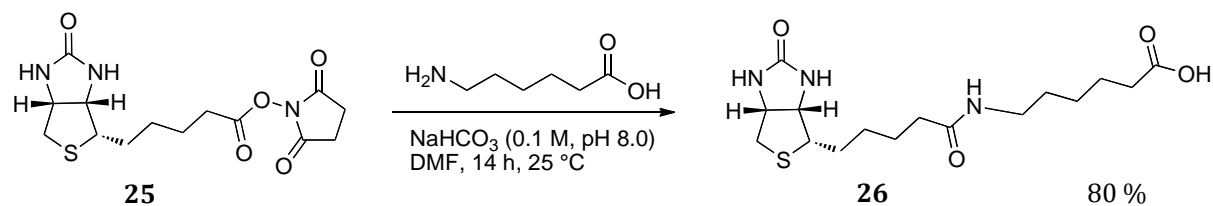
La synthèse de la *D*-biotine pouvant être greffée sur le graphène commence par l'activation de la fonction acide terminale et l'introduction d'un groupement *N*-succinimide à l'aide du DCC et du *N*-hydroxysuccinimide (NHS).





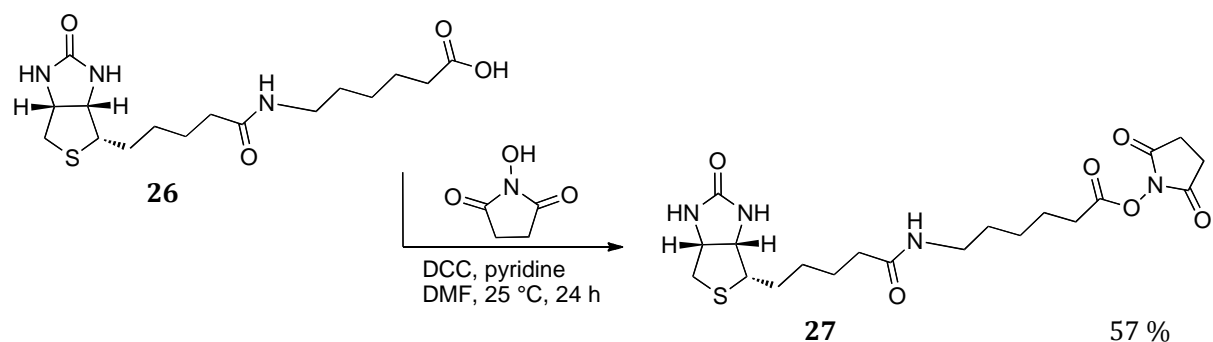
**Figure 95 :** Synthèse de la *D*-biotine-*N*-hydroxysuccinimide **25**.

À partir de la *D*-biotine-*N*-hydroxysuccinimide **25** (*D*-biotine-NHS) activée, une chaîne alkyle possédant une fonction acide terminale est introduite par la formation d'une liaison amide avec l'acide 6-aminohexanoïque. La *D*-biotine **26** possédant une fonction acide terminale peut alors être employée dans la réaction de couplage avec les adduits de graphène selon les conditions identiques à celles utilisées dans le cas du complexe de ruthénium.



**Figure 96 :** Synthèse de la *D*-biotine allongée **26**.

La *D*-biotine **26** peut toutefois être facilement activée avec un groupement *N*-hydroxysuccinimide, par l'intermédiaire de la réaction avec la *N*-hydroxysuccinimide en présence de DCC et de pyridine (en quantité sub-stœchiométrique).



**Figure 97 :** Activation de la fonction acide de la *D*-biotine **26** par l'introduction d'un groupement *N*-hydroxysuccinimide.

Les dérivés de la *D*-biotine **26** et **27** peuvent alors être employés pour la post-fonctionnalisation des feuillets de graphène. La *D*-biotine **26** n'est pas soluble dans l'acétonitrile et donc les différentes conditions décrites pour le greffage du complexe de

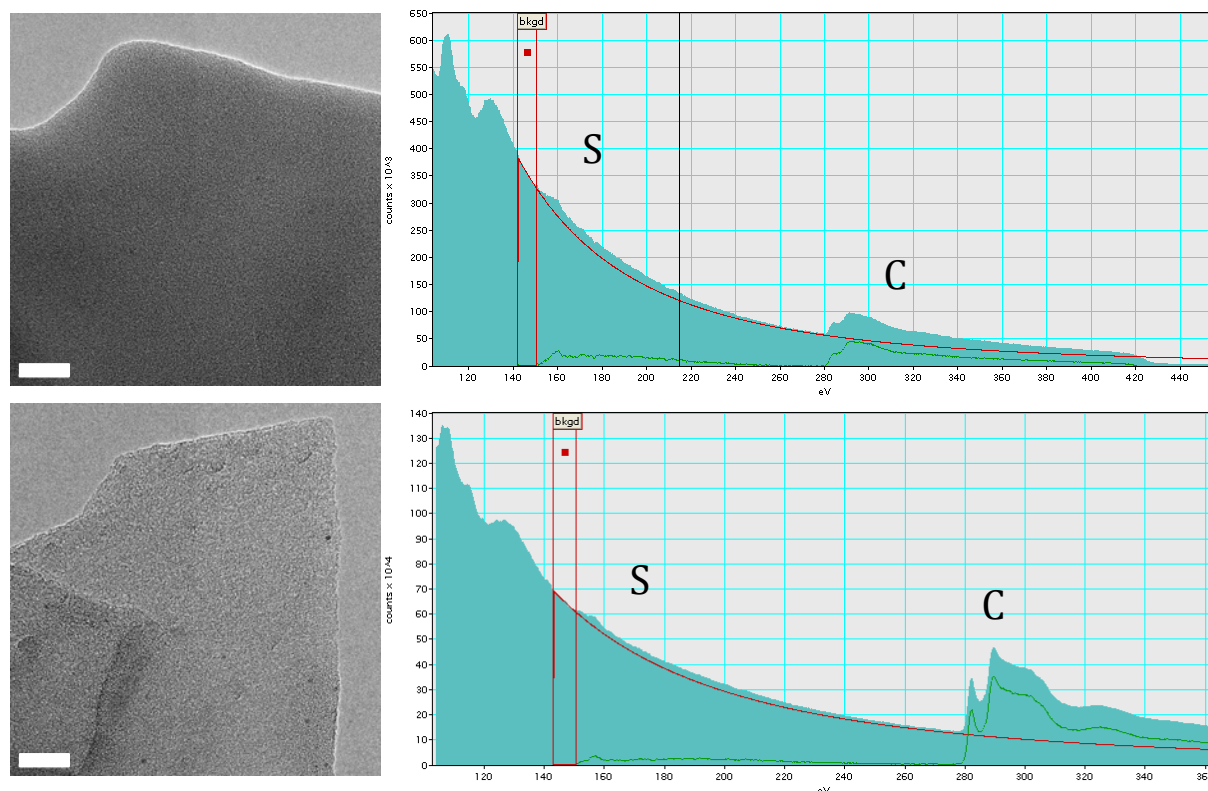
ruthénium sont inefficaces. En se basant sur les conditions développées précédemment, nous avons testé une méthode alternative. La *D*-biotine **26** est d'abord solubilisée dans le DMF par un léger chauffage, puis deux différents systèmes (DCC/HOBt/DMAP et HBTU/DIPEA) sont ajoutés avant que la solution de graphène soit introduite. La *D*-biotine **27** a aussi été utilisée dans ces essais de couplage sur les adduits de graphène. Les différentes conditions sont rassemblées dans le tableau suivant.

**Tableau 9** : Conditions de réaction employées pour le greffage des molécules de *D*-biotine **26** et **27** sur les feuillets de graphène.

<i>D</i> -biotine	Système de couplage	Solvant	Température, temps
<b>26</b>	DCC, HOBt, DMAP	Acétonitrile	20 °C, 12 h puis 60 °C, 60 h
	DCC, HOBt, DMAP	Acétonitrile/DMF	20 °C, 12 h puis 60 °C, 72 h
	HBTU, DIPEA	Acétonitrile/DMF	25 °C, 96 h
	DCC, HOBt, DMAP	DMF	20 °C, 12 h puis 60 °C, 72 h
<b>27</b>	DMAP	Acétonitrile/DMF	60 °C, 72 h
	DMAP	Acétonitrile/DMF	80 °C, 48 h
	DCC, DMAP	DMF	50 °C, 48 h
	DCC, DMAP	DMF	80 °C, 48 h

Les différents produits de réaction ont été filtrés et lavés avant d'être analysés par spectroscopie Raman à 458 nm, 514 nm et 633 nm. Aucune trace de *D*-biotine n'a été décelée dans les spectres Raman des produits obtenus. Cela peut être dû au peu de molécules potentiellement présentes à la surface des feuillets combiné à la faible signature Raman de la *D*-biotine. De plus, une forme de gélification a été observée lorsque de l'acétonitrile est utilisé dans le milieu réactionnel, ce qui fait précipiter les feuillets de graphène car la *D*-biotine peut former des gels dans l'acétonitrile aux concentrations utilisées lors des réactions. La gélification de la *D*-biotine entraînant la précipitation du graphène peut être une cause de l'absence de couplage. Ainsi, le produit issu de la réaction ayant eu lieu dans le DMF a été analysé plus précisément. Afin de déterminer la présence de biotine à la surface du matériau, nous avons cherché à identifier un atome caractéristique du composé, comme nous avons pu le faire pour l'atome de ruthénium. Dans le cas de la biotine, le seul hétéroatome différent des atomes présents dans le graphène initial (C, N, O) est le soufre. La solution issue de la réaction dans le DMF a alors été déposée sur des grilles TEM afin de réaliser une étude des

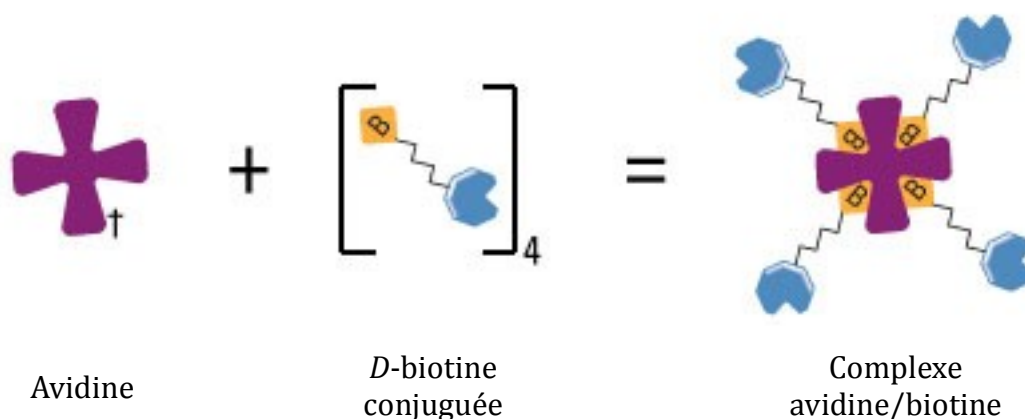
feuilletés par microscopie électronique. La microscopie électronique par transmission (TEM) est ici combinée avec la technique de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS). Dans la spectroscopie de perte d'énergie des électrons un faisceau d'électrons monocinétiques est émis et interagit avec les électrons des atomes d'un échantillon. Lors de l'interaction avec le matériau, les électrons perdent une partie de leur énergie et c'est cette perte d'énergie qui est mesurée. Cette méthode est plus adaptée que l'EDS à l'analyse d'éléments ayant un petit numéro atomique, comme le soufre. Sur les images TEM présentées dans la Figure 98, on peut identifier des points noirs de 1 à 2 nm qui apparaissent sur les feuillets. Des résultats similaires ont déjà été observés sur des feuillets d'oxyde de graphène fonctionnalisés de manière covalente avec une *D*-biotine-PEG-NH<sub>2</sub>.<sup>9</sup> La localisation des atomes de soufre contenu dans la biotine pourrait alors être identifiée par des cartographies EELS mais cela n'a pas pu être réalisé efficacement. Toutefois, des spectres de perte d'énergie ont été obtenus. Un spectre de perte d'énergie montre un fond continu décroissant fortement d'où émerge des discontinuités caractéristiques, appelées arêtes. Ces arêtes correspondent à un seuil d'excitation de niveau atomique, dont la valeur permet d'identifier l'atome. Pour l'analyse quantitative du spectre, le fond continu doit être corrigé. Pour cela, les paramètres d'une loi de puissance sont ajustés à la courbe du fond continu avant l'arête, de manière à pouvoir l'extrapoler sous l'arête et le soustraire. Le fond continu corrigé est représenté sur les spectres (Figure 98) par la courbe rouge et le signal caractéristique utilisé pour l'analyse correspond à la courbe verte.



**Figure 98 :** Images TEM (droite) et leurs spectres EELS correspondant (gauche). (Barres d'échelle : 20 nm).

On distingue sur les spectres de perte d'énergie une faible arête à 160 eV avec un signal qui s'étend jusqu'à 240 eV, ainsi qu'une autre arête à 285 eV. La première arête à 160 eV est représentative du seuil  $L_{2,3}$  du soufre<sup>10</sup> et celle à 285 eV correspond à la raie K du carbone. Bien que la raie du soufre soit visible, elle n'a pas pu être utilisée pour une mesure quantitative qui aurait pu nous permettre de déterminer la proportion de molécules de biotine présentes sur le graphène. Ces résultats montrent que la biotine est présente à la surface des feuillets de graphène mais à une concentration faible.

L'avidine ou la streptavidine sont des protéines qui sont capables de complexer quatre molécules de biotine (Figure 99) ce qui rend cette interaction avidine/biotine très intéressante pour des méthodes de purification et de détection.



**Figure 99** : Illustration de la complexation entre l'avidine et quatre molécules de *D*-biotine.

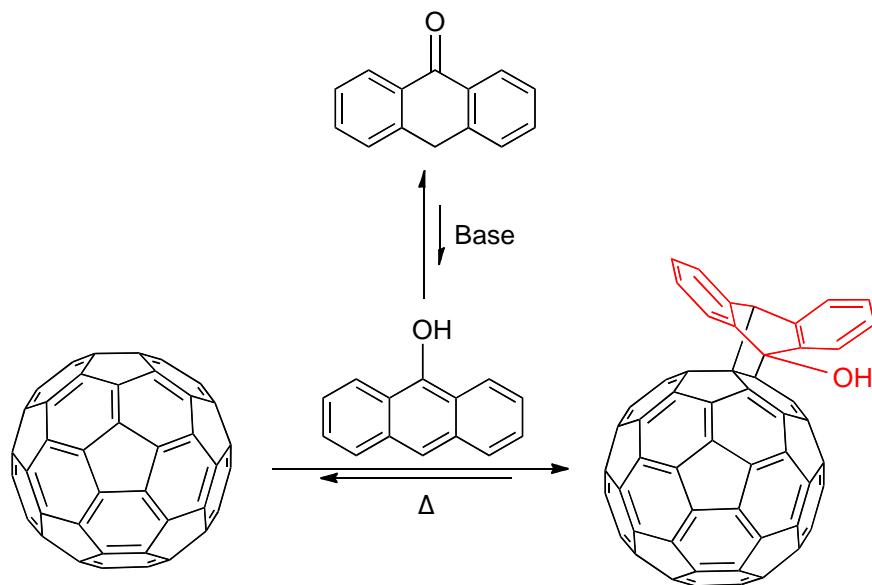
Le complexe avidine/biotine est l'interaction non-covalente entre une protéine et un ligand la plus forte connue. La formation d'une liaison entre l'avidine et la biotine est très rapide, et une fois formée, elle n'est pas affectée par des conditions extrêmes de pH, de température, par des solvants organiques ou d'autres agents de dénaturation. Ces caractéristiques de la biotine et l'avidine (partagé avec la streptavidine et la protéine NeutrAvidin) sont utiles pour la purification ou la détection de protéines conjuguées à chaque composant de l'interaction. L'intérêt de greffer cette biomolécule sur le graphène est d'obtenir une plateforme efficace pour la détection de protéines ou de l'ADN mais aussi pour le développement de tests immunologiques sensibles et spécifiques en utilisant sa conductivité électrique, thermique, optique, sa haute résistance mécanique ainsi que sa grande surface spécifique. Ainsi, les feuillets de graphène possédant des molécules de *D*-biotine sur leur surface pourront être utilisés pour complexer l'avidine ou la streptavidine. Cette étape de complexation de protéines à l'aide des feuillets biotinylés a été envisagée mais n'a pas pu être mise en œuvre faute de temps.

## 3 Applications de la méthode Diels-Alder pour la fonctionnalisation d'autres nanostructures carbonées

A l'instar des réactions de Prato ou de Bingel, la réaction de Diels-Alder avec l'anthrone est aussi efficace sur d'autres nanostructures carbonées comme les nanotubes de carbone et les fullerènes. On a pu voir dans le chapitre 1 que le graphène, les nanotubes de carbone et le  $C_{60}$  étaient des structures qui pouvaient être fonctionnalisées à partir du même type de réaction. Seule la réactivité de ces structures varie en fonction de leur courbure et le graphène s'avère être le moins réactif. La réaction de Diels-Alder de l'anthrone sur le graphène a été réalisée dans le chapitre précédent démontrant la forte réactivité du diène. La réaction de Diels-Alder de l'anthrone avec le  $C_{60}$  et les nanotubes de carbone a donc été réalisée.

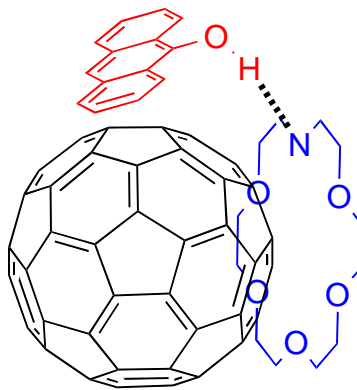
### 3.1 Fonctionnalisation covalente du $C_{60}$

La déficience électronique du  $C_{60}$  est une propriété qui lui permet d'être un diénophile réactif dans la réaction de Diels-Alder. La réaction de Diels-Alder de l'anthrone sur le  $C_{60}$  suit le même mode opératoire que lors de la fonctionnalisation du graphène. L'anthrone est mise en solution en présence d'une base pour générer *in-situ* le diène réactif qui va s'ajouter sur le  $C_{60}$  selon une cycloaddition [4+2].



**Figure 100** : Schématisation de la réaction de Diels-Alder de l'antrone sur le C<sub>60</sub>, en présence d'une base.

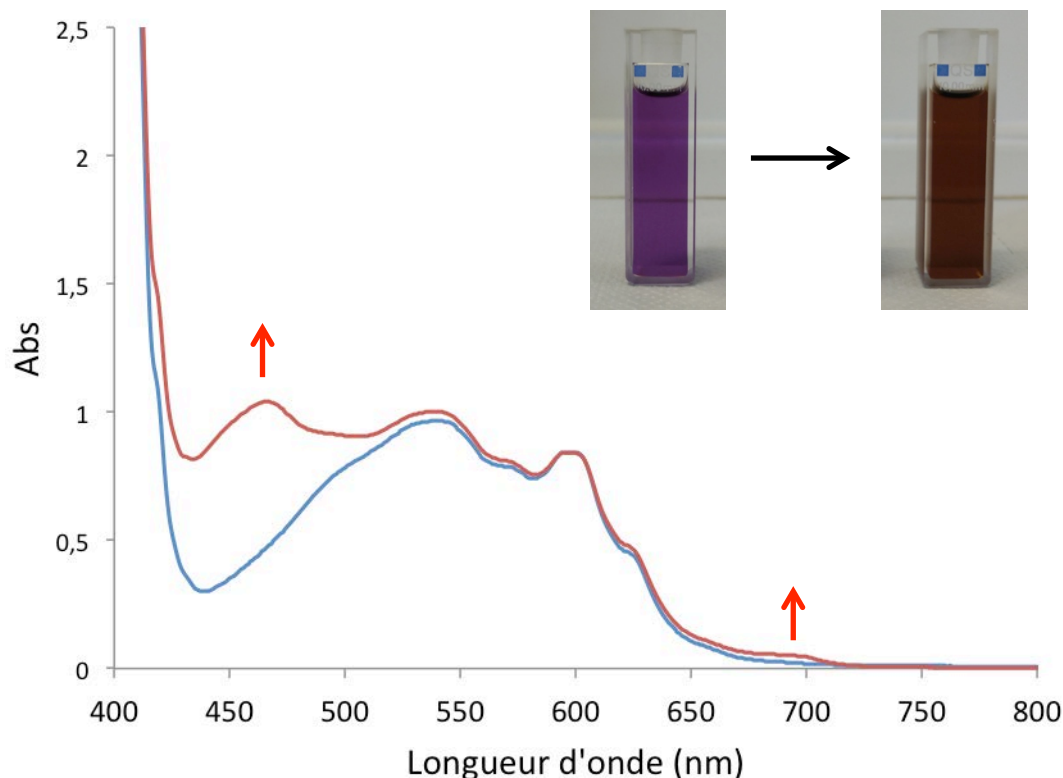
Des travaux préalables ont permis de d'identifier la meilleure base pour cette réaction parmi la triéthylamine, la *N,N*-diisopropyléthylamine, le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) et l'éther 1-aza-18-couronne-6 (1-aza-18-C-6). L'éther 1-aza-18-couronne-6 est la base qui présente les meilleurs résultats pour la fonctionnalisation du C<sub>60</sub> et sera utilisée dans chaque réaction de cycloaddition décrite. Une approche supramoléculaire de la réaction peut expliquer les meilleurs résultats obtenus avec l'éther 1-aza-18-couronne-6. En effet, il est connu que les éthers couronnes et les aza-éthers couronnes possèdent la capacité de complexer le C<sub>60</sub> en solution.<sup>11-13</sup> On peut imaginer que l'éther 1-aza-18-couronne-6 forme un complexe avec le C<sub>60</sub> en solution, puis est impliqué dans une liaison hydrogène avec l'antracénol, le toluène étant un solvant qui favorise ces interactions (Figure 101). Cette interaction entraîne alors le rapprochement du diène réactif de la molécule de C<sub>60</sub> et permet de réaliser la cycloaddition plus efficacement.



**Figure 101 :** Approche supramoléculaire envisagée pour la réaction de Diels-Alder de l'anthracénone avec le  $C_{60}$  en présence de l'éther 1-aza-18-couronne-6.

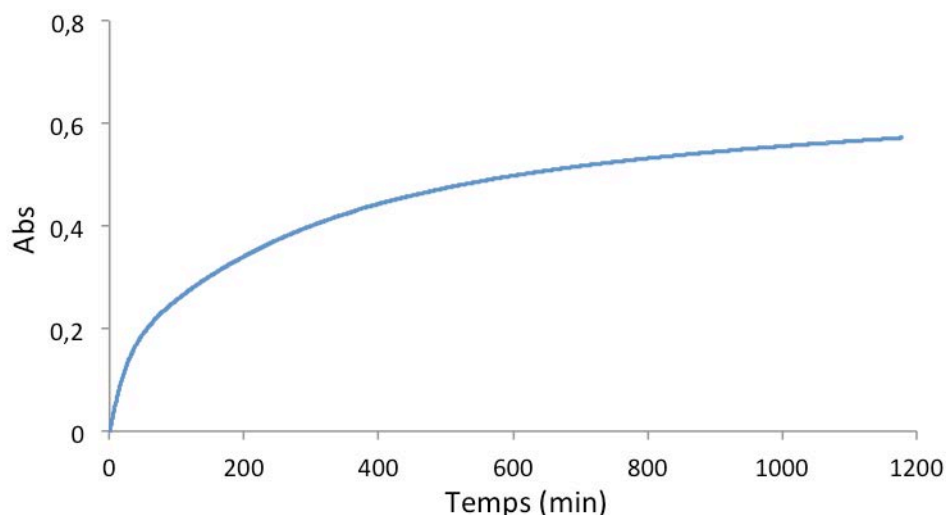
Les concentrations optimales pour la réaction de l'anthrone sur le  $C_{60}$  ont aussi été déterminées. Elles sont de 1 mM pour le  $C_{60}$  et l'anthrone et de 2 mM pour le 1-aza-18-C-6. Le toluène est utilisé ici comme solvant car il permet de bien solubiliser les fullerènes, à des concentrations pouvant aller jusqu'à  $2,8 \text{ mg.ml}^{-1}$ . La solution de  $C_{60}$  à 1 mM dans le toluène (3 ml) est préparée puis ajoutée à l'anthrone (0,58 mg, 1 mM) et l'éther 1-aza-18-couronne-6 (1,58 mg, 2 mM). Comme on a pu le voir avec la réaction sur le graphène, l'anthrone est un diène masqué très réactif et la réaction est donc réalisée à température ambiante ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). L'évolution de la réaction a été suivie par spectroscopie UV-visible, de même que la cinétique de réaction. La solution initialement de couleur violette, celle du  $C_{60}$  en solution, devient marron après la réaction (Figure 102).





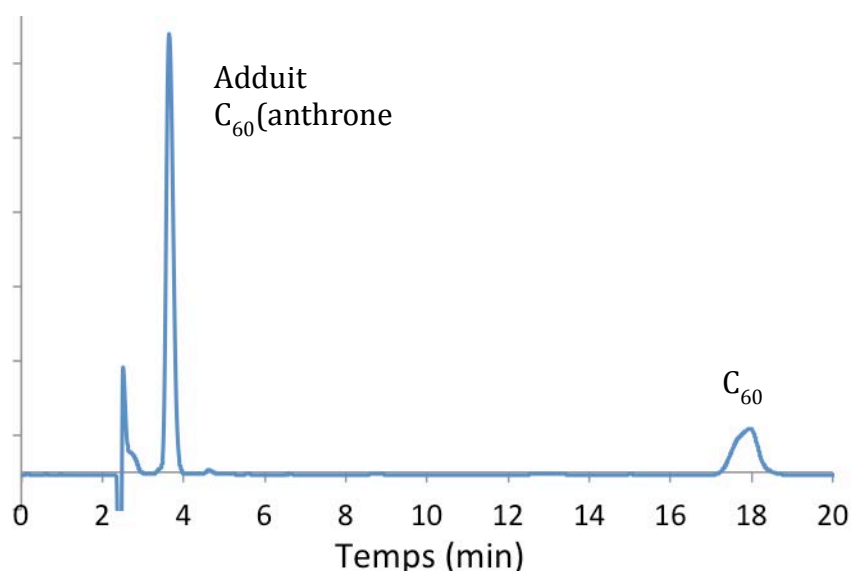
**Figure 102 :** Spectres d'absorption de la solution de  $C_{60}$  avec l'anthrone et le 1-aza-18-C-6 à l'état initial (bleu) et après 20 heures (rouge).

Après 20 heures de réaction, on note l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption, l'une de faible intensité à 698 nm et l'autre plus intense à 465 nm due à la rupture de la conjugaison et de la symétrie du fullerène. Ces deux bandes d'absorption sont caractéristiques de la formation de mono-adduits entre le  $C_{60}$  et l'anthracène.<sup>14-16</sup> Les bandes caractéristiques du  $C_{60}$  sont toujours présentes à 282 nm et 335 nm dans le spectre d'absorption de l'adduit montrant l'absence de changement dans la structure électronique des fullerènes. La cinétique de la réaction a été réalisée en suivant l'évolution de l'absorbance de la solution au niveau de la bande à 465 nm. Ainsi, une courbe de type exponentielle est obtenue (Figure 103), et la constante de vitesse  $k$  peut être calculée. Le traitement cinétique est perturbé par un problème d'ordonnée à l'origine due à l'absorbance du  $C_{60}$  à cette longueur d'onde, mais la cinétique de réaction peut être considérée comme étant de pseudo-premier ordre. La constante de vitesse est de  $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  pour une solution concentrée à 1 mM soit près de 350 fois supérieure à celle de l'addition de l'anthracène sur le  $C_{60}$  dans les mêmes conditions ( $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Cela montre la réactivité élevée de l'anthrone comparée à celle de l'anthracène grâce à la formation *in-situ* de l'anthracenolate à l'aide de l'éther 1-aza-18-C-6.



**Figure 103 :** Évolution de l'absorbance à 465 nm en fonction du temps au cours de la réaction entre l'anthrone et le  $C_{60}$  à 20 °C.

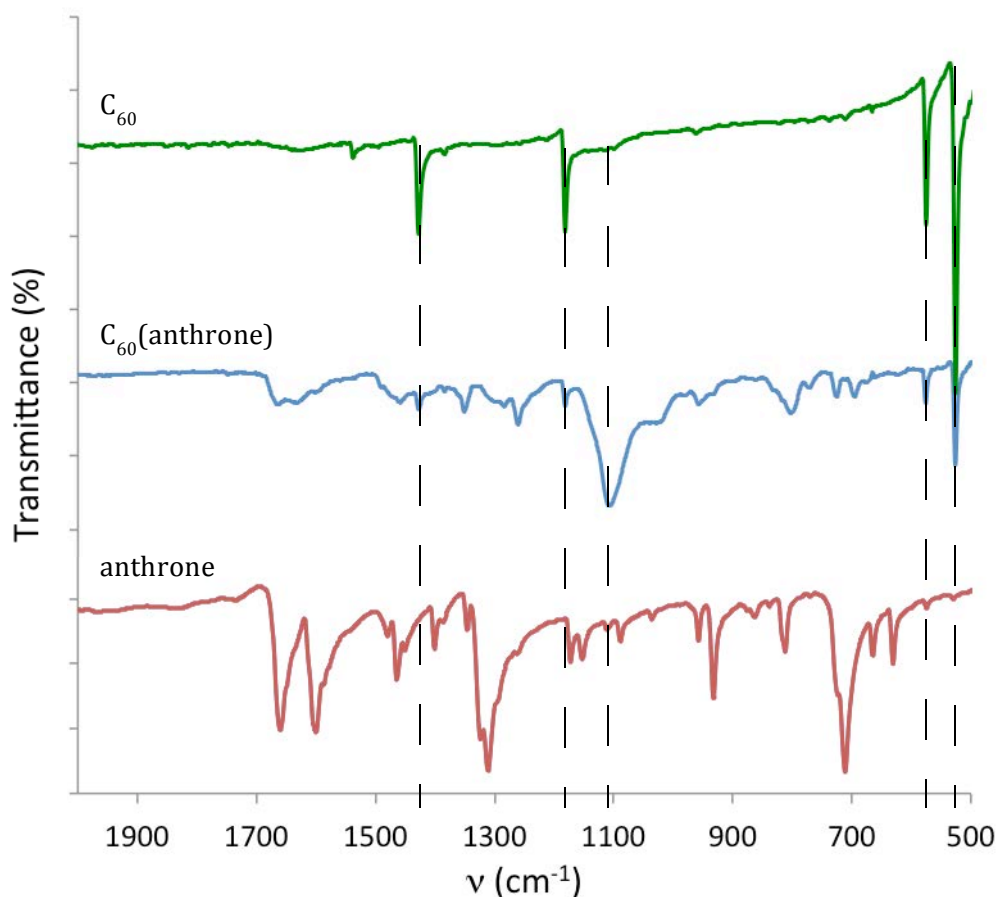
L'analyse de la solution par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) montre la présence de deux composés : l'adduit à 3,65 minutes et le  $C_{60}$  non modifié à 17,95 minutes. La Figure 104 montre le chromatogramme obtenu en utilisant un système éluant composé d'acétonitrile et de toluène (1:1) et une détection par spectroscopie UV des composés à 465 nm. Cela montre que la réaction est propre, et ne forme qu'un seul adduit.



**Figure 104 :** Chromatogramme d'analyse HPLC du milieu réactionnel après 20 heures.

La spectroscopie infrarouge a aussi été employée pour caractériser les adduits de  $C_{60}$ . On retrouve les quatre pics caractéristiques du  $C_{60}$  à 526, 575, 1181 et 1428  $cm^{-1}$  ainsi qu'une nouvelle bande à 1107  $cm^{-1}$  représentant la vibration d'élongation de la liaison C-O d'un alcool tertiaire (Figure 105). L'observation de cette bande montre que la

fonction alcool est bien impliquée dans un adduit de Diels-Alder et qu'elle ne provient pas de l'anthracénol.

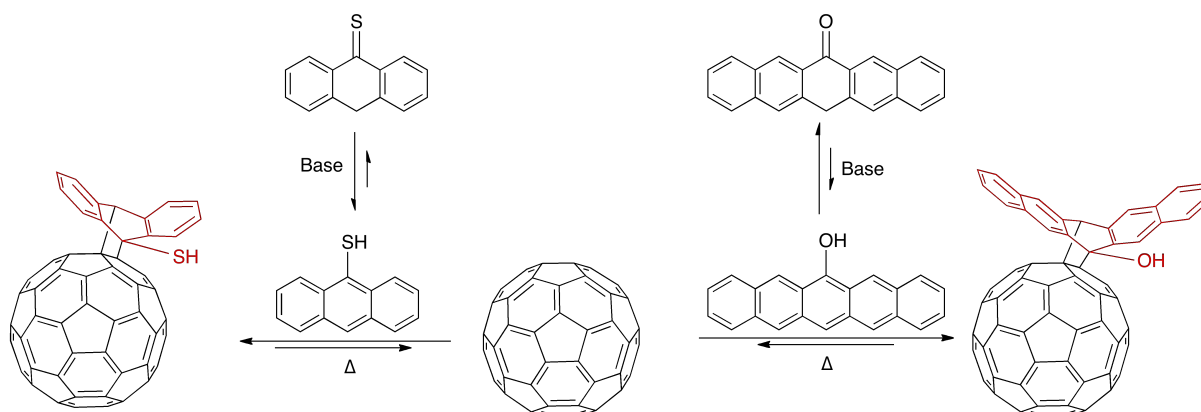


**Figure 105 :** Spectres de spectroscopie infrarouge du  $C_{60}$ , de l'anthrone et de l'adduit de Diels-Alder  $C_{60}$ (anthrone).

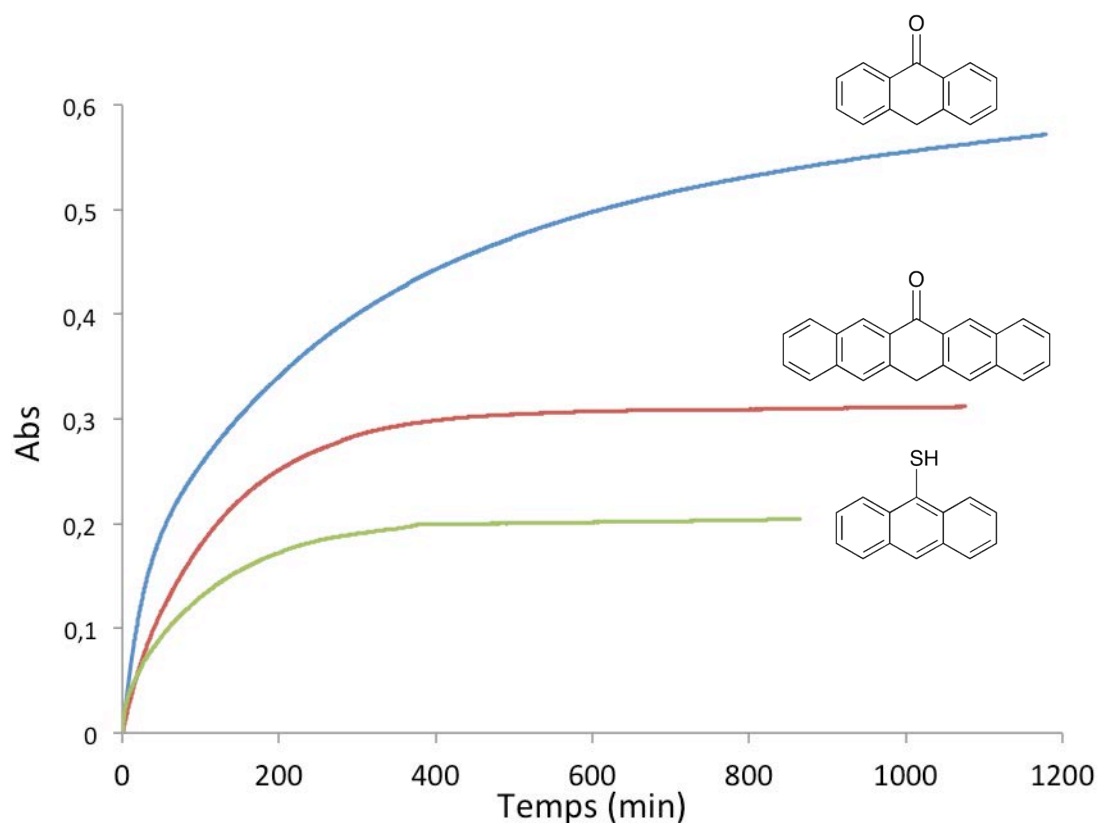
La spectrométrie de masse révèle aussi la formation d'un mono-adduit de Diels-Alder entre le  $C_{60}$  et l'anthrone avec la présence d'un faible pic à  $m/z$  914. Les masses correspondantes au  $C_{60}$  et à l'anthrone sont aussi observées à  $m/z$  720 et  $m/z$  194 et présentent des intensités plus fortes que pour l'adduit. Cela montre que l'adduit subit la réaction de rétro-Diels-Alder au cours de l'analyse donnant lieu aux composés initiaux.

La réaction de Diels-Alder sur le  $C_{60}$  peut aussi avoir lieu avec d'autres dérivés de l'anthrone comme la pentacénone ou l'anthracène-9-thione. Dans le cas de la pentacénone, le diène correspondant présente un système conjugué plus riche en électrons que l'anthrone et sera donc plus réactif dans le cadre de la réaction de Diels-Alder. L'anthracènethione en équilibre avec l'anthracenethiol est aussi un diène plus riche en électrons que l'anthracénol et devrait être plus réactif dans la réaction de Diels-

Alder sur le C<sub>60</sub>. La cinétique des réactions de Diels-Alder est aussi suivie par spectroscopie UV-visible à 465 nm et donnent lieu à des courbes de type exponentiel.



**Figure 106 :** Illustration de la réaction de Diels-Alder entre le C<sub>60</sub> et l'antracène-9-thione (gauche) et la pentacénone (droite).



**Figure 107 :** Évolution de l'absorbance à 465 nm en fonction du temps pour les réactions de Diels-Alder de l'antrone, la pentacénone et l'antracénethione avec le C<sub>60</sub> à 20 °C.

L'utilisation de la pentacénone et de la thioantrone dans la réaction de Diels-Alder avec le C<sub>60</sub> montre une augmentation de la vitesse de réaction, où les réactions arrivent à terme après seulement 500 minutes (Figure 107). Les courbes de cinétiques

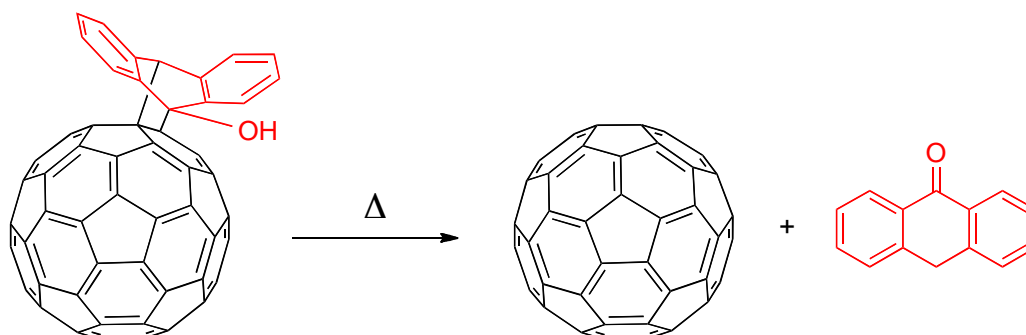
obtenues avec ces deux diènes peuvent aussi être considérées comme étant de pseudo premier ordre et sont listées dans le tableau suivant.

**Tableau 10** : Constantes de vitesse de la réaction de Diels-Alder entre le C<sub>60</sub> et différents diènes.

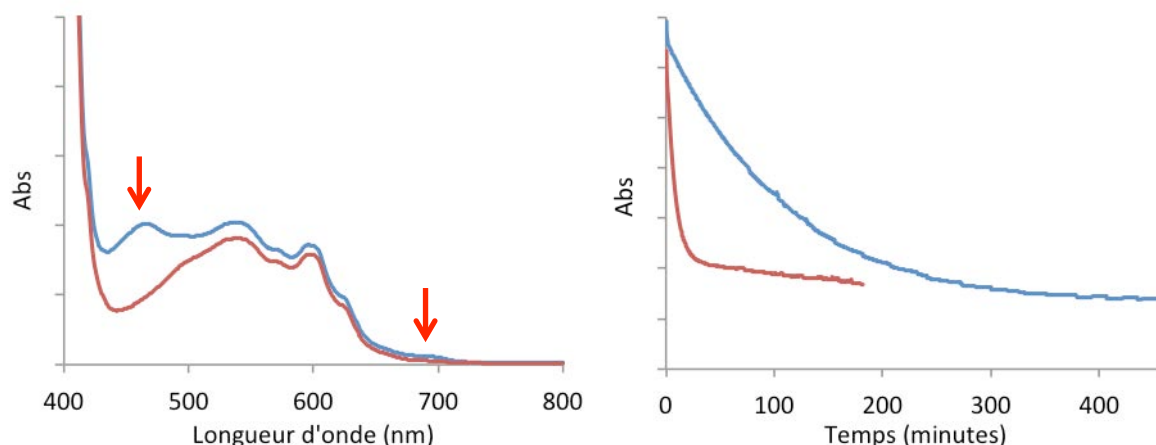
Adduit	Concentration en diène (mM)	$k$ ( $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )
C <sub>60</sub> (anthrone)	1	0,55
C <sub>60</sub> (pentacénone)	1	1,38
C <sub>60</sub> (anthracenethione)	1	1,50

On voit que la vitesse de la réaction de Diels-Alder avec la pentacénone ou la thioanthrone est 2,5 fois supérieure à celle avec l'anthrone. Ces résultats confirment les observations faites lors de l'exfoliation du graphène où les concentrations en adduits de graphène étaient plus élevées lorsque la pentacénone et la thioanthrone étaient employées en tant que diènes masqués.

La réaction de Diels-Alder doit une partie de son intérêt à sa réversibilité. Les adduits de C<sub>60</sub> fonctionnalisés par des dérivés de l'anthracène montrent une dégradation aux alentours de 60 °C qui permet de récupérer les réactifs de départ. En revanche, les adduits de C<sub>60</sub> avec le tétracène<sup>17</sup> ou le pentacène ont été rapportés comme irréversibles. L'enthalpie de la réaction a été calculée théoriquement comme étant plus négative que celle avec l'anthracène, ce qui peut être corrélé avec une plus grande énergie d'activation pour la réaction inverse. La réaction de rétro-Diels-Alder a été étudiée à trois températures : 60 °C, 80 °C et 100 °C pour les adduits C<sub>60</sub>(anthrone) (Figure 108). L'évolution de l'absorbance du pic présent à 465 nm dans le spectre de l'adduit de C<sub>60</sub> a été suivie au cours du traitement (Figure 109).



**Figure 108** : Représentation schématique de la réaction de rétro-Diels-Alder subit par l'adduit C<sub>60</sub>(anthrone).



**Figure 109 :** (Gauche) Spectres d'absorption de la solution d'adduit de Diels-Alder (bleu) et de la solution après chauffage (rouge). (Droite) Évolution de l'absorbance à 465 nm de la solution d'adduit de Diels-Alder en fonction du temps au cours du traitement thermique à 80 °C (bleu) et à 100 °C (rouge).

La diminution des bandes d'absorption de l'adduit de Diels-Alder à 465 nm et 698 nm a été observée lors du chauffage à 80 et 100 °C. Ces changements sont les témoins de la dissociation des adduits de C<sub>60</sub> et du retour à la structure non modifiée des fullerènes. La solution reprend aussi sa couleur violette caractéristique du C<sub>60</sub> en solution. Néanmoins, le traitement de la solution à 60 °C ne permet pas la dissociation des adduits. Ce résultat n'est pas conforme à ce qu'on pouvait attendre pour un adduit possédant une fonction hydroxyle à la jonction des deux cycles. En effet, des adduits de C<sub>60</sub> produits avec le 9-hydroxyméthylantracène et le 9-méthoxyméthylantracène montrent des cinétiques de dissociation très rapides entre 40 et 65 °C.<sup>18</sup> Les constantes de vitesse de la réaction de rétro-Diels-Alder  $k_{-1}$  ont été considérées de premier ordre au vu des courbes obtenues et déterminées.

**Tableau 11 :** Constantes de vitesse de la réaction de dissociation des adduits C<sub>60</sub>(anthrone) à 80 et 100 °C.

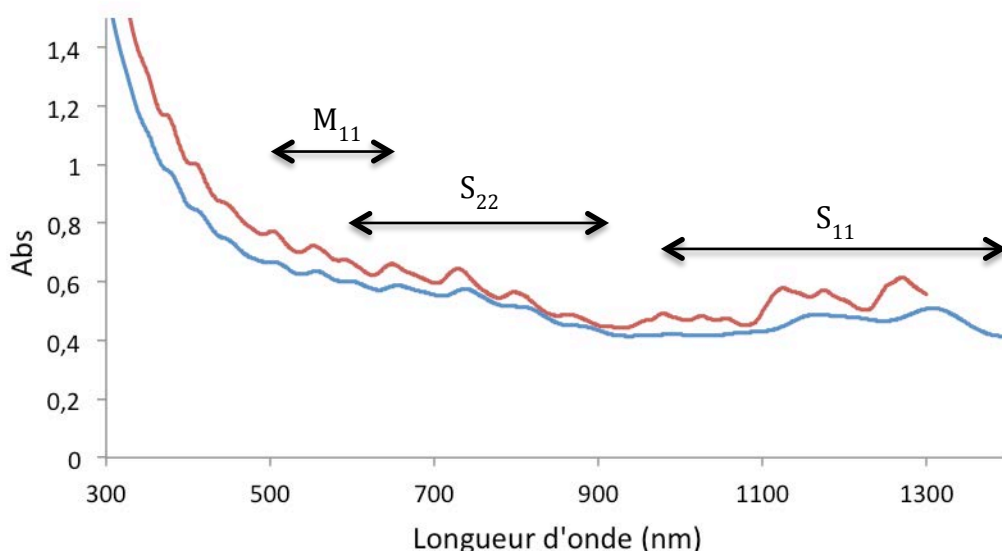
Température	$k_{-1}$ ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )
80 °C	0,19
100 °C	2,13

## 3.2 Solubilisation et fonctionnalisation des nanotubes de carbone.

Les nanotubes de carbone, à l'instar du graphène, présentent des propriétés très intéressantes pour le développement de matériaux composites notamment dans le domaine de l'électronique. Ces caractéristiques ne sont observées que pour des tubes individuels, les propriétés se trouvant beaucoup moins intéressantes lorsque les nanotubes sont agrégés, et il s'avère nécessaire de les isoler en solution afin de pouvoir contrôler leurs propriétés plus facilement. La fonctionnalisation des nanotubes de carbone est une méthode souvent utilisée pour les séparer ou les purifier en solution. La fonctionnalisation covalente permet d'isoler et de solubiliser les nanotubes en solution en introduisant des groupements de façon permanente, visant à stabiliser les nanotubes et éviter leur réaggrégation.

Pour réaliser la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par l'anthrone, des nanotubes monoparoï produits par le procédé HiPCO (décomposition du monoxyde de carbone) ont été utilisés. Les nanotubes non purifiés présentent de grandes quantités de nanoparticules de fer qui ont été éliminées par un traitement thermique (5 heures à 200 °C) suivi d'une dissolution du fer en milieu acide (acide chlorhydrique concentré). Les nanotubes sont ensuite filtrés, lavés à l'eau et séchés afin d'être utilisés pour la réaction avec l'anthrone selon la méthode Diels-Alder. Dans une expérience type, les nanotubes de carbone HiPCO purifiés (2mg) sont dispersés dans le THF (10 ml) en présence d'anthrone (10 mg) et de *N,N*-diisopropyléthylamine (1,5 mg). Le mélange a été mis sous ultrasons (37 kHz) pendant 4 heures à 60 °C, puis centrifugé à 3000 tours par minutes pendant 60 minutes. Le surnageant est filtré sur des filtres nylon (0,2 µm), lavé avec du THF pour éliminer l'excès d'anthrone puis redispersé dans 5 ml de THF à l'aide d'ultrasons (5 minutes). Une solution grise légèrement transparente est obtenue et est analysée par spectroscopie UV-visible. La spectroscopie d'absorption des solutions de nanotubes de carbone offre une information qualitative de l'état électronique des tubes et de la fonctionnalisation. Le spectre d'absorption des nanotubes en solution (Figure 110) donne un aperçu de leur structure où chaque pic résulte d'une transition électronique  $\pi$ - $\pi^*$  d'un nanotube, la position des pics variant en fonction de leur diamètre et de leur chiralité. La structure des nanotubes possède des irrégularités

appelées singularités de Van Hove et les bandes centrées à 1400 nm et 800 nm sont respectivement attribuées à la première et la deuxième singularité dans les nanotubes semi-conducteurs ( $S_{11}$  et  $S_{22}$ ), alors que la bande centrée à 500 nm est attribuée à la première singularité dans les tubes métalliques ( $M_{11}$ ). La fonctionnalisation des nanotubes affecte le spectre d'absorption en conduisant à une perte de la structure voir une complète disparition dans le cas d'une fonctionnalisation significative.



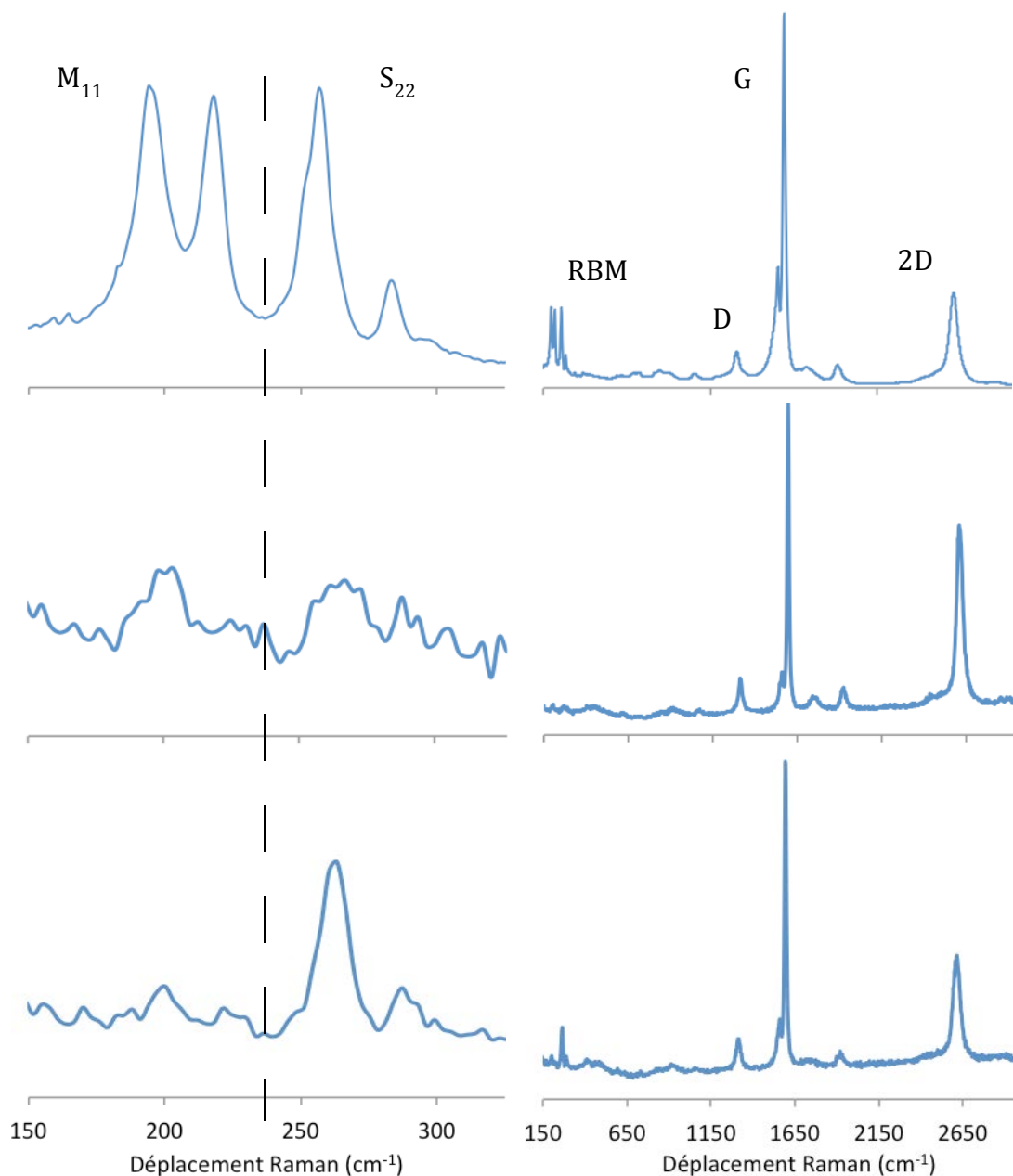
**Figure 110 :** Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de nanotubes de carbone dispersés dans le THF (rouge) et d'une solution de nanotubes fonctionnalisés par l'antrone dans le THF (bleu).

On note sur le spectre d'absorption de la solution des nanotubes redispersés après la réaction avec l'antrone une diminution et un aplanissement des bandes  $M_{11}$ ,  $S_{11}$  et dans une moindre mesure  $S_{22}$ . Ceci montre une perte de la structure des nanotubes et leur fonctionnalisation. On voit aussi que les nanotubes métalliques et semi-conducteurs semblent être fonctionnalisés et il ne semble pas y avoir une sélectivité de la réaction vis-à-vis d'une chiralité particulière.

La spectroscopie Raman peut ensuite nous renseigner plus précisément sur la fonctionnalisation, notamment lorsqu'elle a lieu sur les flancs des tubes. Le spectre Raman des nanotubes de carbone présente plusieurs zones caractéristiques qui se situent entre 100 et 300  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux modes de respiration radiale (RBM), vers 1300  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la bande D, ainsi qu'autour de 1590  $\text{cm}^{-1}$  et 2600 pour les bandes G et 2D (Figure 111). Les bandes D, G et 2D ont la même origine que dans le spectre Raman du graphène. Chaque bande RBM correspond à une chiralité précise et la position des pics dépend du diamètre des tubes. A une longueur d'onde d'excitation de



633 nm, les transitions  $M_{11}$  et  $S_{22}$  sont excitées. Les tubes métalliques sont résonnants entre 150 et 230  $\text{cm}^{-1}$  alors que les tubes semi-conducteurs le sont entre 230 et 300  $\text{cm}^{-1}$ . Les modes RBM sont sensibles aux modifications de la surface et la fonctionnalisation covalente affecte encore plus ces modes de vibrations ce qui provoque une diminution de leur intensité.

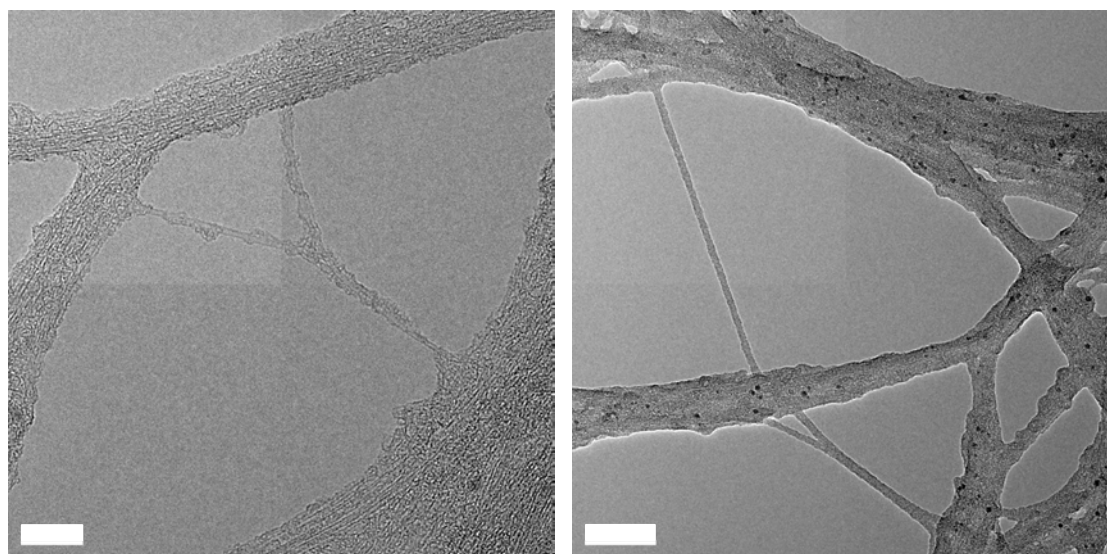


**Figure 111 :** Spectres Raman des nanotubes de carbone à une longueur d'onde d'excitation de 633 nm (droite) et agrandissement de la zone des vibrations RBM. Haut : Nanotubes HiPCO purs. Milieu et bas : Nanotubes fonctionnalisés par l'anthrone selon le procédé Diels-Alder.

Les analyses des nanotubes après la réaction avec l'anthrone démontre une forte diminution des bandes RBM, autant au niveau des nanotubes métalliques ( $M_{11}$ ) que

semi-conducteurs ( $S_{22}$ ), ainsi qu'une faible augmentation de la bande D. Deux types de spectres Raman différents ont pu être identifiés. Dans un cas, les nanotubes semi-conducteurs et métalliques ne sont pratiquement plus résonnants alors que dans l'autre cas, les tubes semi-conducteurs sont toujours résonnants (bien que l'intensité soit plus faible). Cela montre que la réaction n'est pas sélective et qu'elle permet la fonctionnalisation à la fois les nanotubes semi-conducteurs et métalliques. Il semblerait néanmoins que les nanotubes de carbone métalliques soient plus réactifs que les semi-conducteurs vis-à-vis de la réaction de Diels-Alder avec l'antrone.

Des images de microscopie électronique ont aussi été réalisées afin de déterminer si le procédé utilisé permet une bonne séparation des nanotubes. Les premières images révèlent que les nanotubes de carbone solubilisés sont toujours assemblés entre eux mais on peut discerner des tubes isolés. Les images TEM (Figure 112) montrent ces tubes séparés des agrégats et on peut identifier des tubes de 50 nm (gauche), 140 et 220 nm (droite) de longueur.



**Figure 112 :** Images HRTEM de nanotubes de carbone fonctionnalisés par l'antrone dans le THF. Barres d'échelle : 10 nm (gauche) ; 50 nm (droite).

## Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons développé différentes voies d'utilisation des solutions de graphène produites à partir de dérivés substitués d'anthrone selon la méthode Diels-Alder. Des films de graphène conducteurs ont été préparés sur des substrats en alumine et en verre et des conductivités de 200 à 500 S.m<sup>-1</sup> ont été mesurées. La post-fonctionnalisation des adduits de graphène par le complexe de ruthénium **24** et la D-biotine a aussi été réalisée et démontrée à l'aide de différentes techniques de caractérisation (Raman, XPS, STEM/EDS, TEM/EELS). Nous avons aussi étendu l'utilisation du procédé Diels-Alder à la fonctionnalisation du C<sub>60</sub> et des nanotubes de carbones. La réaction de l'anthrone sur le C<sub>60</sub> forme des mono-adduits à température ambiante en 20 heures, tandis que l'utilisation de diènes masqués plus réactifs comme la pentacénone ou la thioanthrone améliore fortement la cinétique de réaction. La fonctionnalisation des nanotubes de carbone suit le même procédé que pour le graphène et une modification des nanotubes semi-conducteurs et métalliques est observée.

## Références

- 1 G. Eda, G. Fanchini and M. Chhowalla, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**, 270–4.
- 2 Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari and J. N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**, 563–8.
- 3 M. Quintana, A. Montellano, A. E. del Rio Castillo, G. Van Tendeloo, C. Bittencourt and M. Prato, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 9330–2.
- 4 F.-N. Xiao, M. Wang, F.-B. Wang and X.-H. Xia, *Small*, 2014, **10**, 706–16.
- 5 M. Zhu, Y. Dong, B. Xiao, Y. Du, P. Yang and X. Wang, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 23773.
- 6 W. Sun, S. Shi and T. Yao, *Anal. Methods*, 2011, **3**, 2472.
- 7 Y. Yu, M. Zhou, W. Shen, H. Zhang, Q. Cao and H. Cui, *Carbon*, 2012, **50**, 2539–2545.
- 8 Y. Cao, S. Osuna, Y. Liang, R. C. Haddon and K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 17643–9.
- 9 H. Seo Yoon, J. Lim, S. Uk Son, D.-H. Kim, I. Song and S. Chan Jun, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **102**, 193701.
- 10 R. D. Leapman, M. Jarnik and A. C. Steven, *J. Struct. Biol.*, 1997, **120**, 168–79.
- 11 J. Effing, U. Jonas, L. Jullien, T. Plesniviy, H. Ringsdorf, F. Diederich, C. Thilgen and D. Weinstein, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1992, **31**, 1599–1602.
- 12 B. Grimm, J. Santos, B. M. Illescas, A. Mu oz, D. M. Guldi and N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 17387–9.
- 13 L. Moreira, J. Calbo, R. M. Krick Calderon, J. Santos, B. M. Illescas, J. Arag , J.-F. Nierengarten, D. M. Guldi, E. Ort  and N. Martín, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 4426–4432.
- 14 J. A. Schlueter, J. M. Seaman, S. Taha, H. Cohen, K. R. Lykke, H. H. Wang and J. M. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993, 972.
- 15 K. Komatsu, Y. Murata, N. Sugita, K. Takeuchi and T. S. M. Wan, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 8473–8476.
- 16 B. Kräutler, T. M ller and A. Duarte-Ruiz, *Chemistry*, 2001, **7**, 3223–35.
- 17 G. H. Sarova and M. N. Berberan-Santos, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **397**, 402–407.
- 18 G.-W. Wang, Z.-X. Chen, Y. Murata and K. Komatsu, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 4851–4856.



# Conclusion générale

---

Les travaux effectués au cours de cette thèse ont concerné le développement d'un nouveau procédé de production du graphène en phase liquide. La méthode mise en place utilise une réaction de cycloaddition réversible, la réaction de Diels-Alder, pour exfolier et fonctionnaliser simultanément le graphène. Des solutions stables de graphène dans des solvants volatils ont été obtenues et leurs différentes utilisations ont été exposées, de même que la compatibilité du procédé pour la fonctionnalisation d'autres nanostructures carbonées.

Dans la première partie de ce travail, nous avons mis au point une technique d'exfoliation permettant de produire des solutions de graphène stables dans des solvants à bas point d'ébullition, comme par exemple le tétrahydrofurane (THF) ou l'acétonitrile, à partir du graphite. Le procédé repose sur la réaction de Diels-Alder d'un diène masqué très réactif, l'anthrone, qui va réagir efficacement sur les feuillets de graphène. La formation d'adduits de Diels-Alder et de centres  $sp^3$  au sein de la structure  $sp^2$  des couches du graphite va permettre, avec l'aide d'ultrasons, de séparer et solubiliser des feuillets de graphène en solution. Les rendements obtenus dans le THF sont similaires à ceux observés pour l'exfoliation du graphite en phase liquide dans la *N*-méthylpyrrolidone (NMP). La réaction étant réversible, un retour à la structure sans défauts du graphène a été observée par spectroscopie Raman après un traitement thermique.

L'utilisation de dérivés substitués de l'anthrone nous a permis d'améliorer les rendements et d'apporter une fonctionnalité supplémentaire aux adduits de graphène. Les propriétés de surface de films de graphène comme la mouillabilité ont pu être modulées selon la nature du substituant introduit à la surface des feuillets de graphène. Ainsi, l'utilisation d'une anthrone portant des groupes amino a permis d'améliorer l'hydrophilie de films de graphène tandis que l'incorporation d'une anthrone possédant deux longues chaînes alkyles accroît l'hydrophobicité de ces films. De même, l'emploi d'un dérivé de l'anthrone hydrophile, avec deux chaînes tris(éthylène glycol), a donné lieu à une forte augmentation du rendement de l'exfoliation en milieu aqueux et de l'hydrophilie des films de graphène.

Les solutions de graphène dans le THF ont été employées dans la production de films de graphène transparents par filtration sous vide. Le solvant pouvant être éliminé facilement, une étape de recuit n'a pas d'incidence sur les propriétés électriques des films. Des films déposés sur des membranes en alumine ont montré des résistances de surface de 34 k $\Omega$ /sq pour 28 % de transmittance (conductivité de 500 S.m<sup>-1</sup>) alors que des films transférés sur des substrats en verre ont affiché des résistances de 168 k $\Omega$ /sq pour 64 % de transmittance (conductivité de 200 S.m<sup>-1</sup>).

L'introduction de fonctions amino sur le graphène lors de l'exfoliation avec la 2,6-diaminoanthrone ouvre la voie à une étape de post-fonctionnalisation *via* un couplage peptidique avec des molécules d'intérêt. Le greffage d'un complexe de ruthénium tris(2,2'-bipyridine) a été démontré par spectroscopie UV, Raman, XPS et les positions des atomes de ruthénium à la surface des feuillets de graphène ont été localisées par microscopie STEM/EDS. Le couplage a aussi été réalisé avec une biomolécule, la D-biotine, dont la présence sur les feuillets de graphène a été mise en évidence par une méthode de microscopie TEM combinée avec une technique spectroscopique (EELS).

D'autre part, la compatibilité de la réaction de l'anthrone sur des nanostructures carbonées comme les fullerènes et les nanotubes de carbones a été confirmée. Une étude cinétique de la réaction de Diels-Alder de l'anthrone sur le C<sub>60</sub> a démontré la forte réactivité du diène, 300 fois plus réactif que le 9-méthylantracène. Les adduits de C<sub>60</sub> ont aussi subi la réaction de rétro-Diels-Alder à 80 et 100 °C confirmant la réversibilité de la cycloaddition.

Les résultats de la préparation du graphène fonctionnalisé avec l'anthrone ouvrent la voie à de nombreuses perspectives de travail. Des travaux portant sur l'optimisation du procédé peuvent être envisagés afin de produire des feuillets plus larges et avec de meilleurs rendements. L'introduction de forces de répulsion lors de l'utilisation de l'anthrone **18** a permis d'améliorer grandement les rendements. Des molécules d'anthrone possédant un ou plusieurs groupements fonctionnels ioniques tel qu'un sulfate peuvent aussi être imaginées pour exfolier efficacement le graphite. L'étude de la réversibilité de la réaction pourra être approfondie. Elle a été observée par traitement thermique d'un dépôt de graphène sur du verre mais un traitement par voie chimique serait plus adapté pour une utilisation du graphène sous forme d'électrode. La présence d'un oxy-anion à la jonction des deux cycles peut permettre la réaction inverse

à température ambiante. On peut imaginer que la fonction hydroxyle puisse être déprotonée en milieu basique provoquant une dissociation de l'adduit. Cette étape devra néanmoins être appliquée sur des adduits de graphène déjà déposés sur un substrat car les feuillets non fonctionnalisés s'agrégeront spontanément en solution (dans le THF ou l'acétonitrile). Conjointement, des études sur la recyclabilité du graphite non exfolié ainsi que sur le contrôle de la fonctionnalisation peuvent aussi être considérées.

Au niveau des applications, les solutions dans le THF ou l'acétonitrile offrent une grande facilité de manipulation. Le travail sur la préparation d'électrodes transparentes doit être approfondi, notamment au niveau de la méthode employée. Le procédé utilisé devra permettre la production de films fins et uniformes pour des utilisations dans des systèmes électroniques. La technique de Langmuir-Blodgett pourrait permettre de fabriquer ce genre d'électrodes transparentes. La préparation de films de graphène sur des substrats flexibles comme le polytéréphtalate d'éthylène (PET) est aussi très intéressante. Elle peut avoir lieu par filtration sous vide sur des membranes en ester de cellulose suivi d'un transfert par dissolution de la membrane. Cette technique a déjà été testée sans résultats mais le processus de transfert peut être optimisé. Les propriétés ainsi que les applications potentielles des matériaux post-fonctionnalisés pourront être examinées, de même que l'introduction de nouvelles molécules d'intérêt. Enfin, le graphène exfolié en solution est de plus en plus utilisé pour renforcer des matériaux polymères. Le graphène est introduit avec le polymère dans un procédé de transformation par fusion pour former des composites où le graphène est uniformément réparti. Cette utilisation du graphène produit selon la méthode Diels-Alder pourra aussi être explorée.





# Abréviations

---

AFM : Microscopie à force atomique  
CHCl<sub>3</sub> : Chloroforme  
CVD : Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical vapor deposition)  
DBU : 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène  
DMA : *N,N'*-diméthylacétamide  
DMF : *N,N*-diméthylformamide  
DMSO : Diméthylsulfoxyde  
EDS : Analyse dispersive en énergie (energy-dispersive X-ray spectroscopy)  
EELS : Spectroscopie des pertes d'énergie électroniques (Electron energy loss spectroscopy)  
HiPCO : High Pressure Carbon Oxide (méthode de synthèse de nanotubes de carbone)  
HOMO : Orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie (Highest occupied molecular orbital)  
HRTEM : Microscopie électronique en transmission haute résolution  
IPA : Isopropanol  
ITO : Oxyde d'indium et d'étain  
LCD : Ecran à cristaux liquides  
LUMO : Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse en énergie (Lowest unoccupied molecular orbital)  
NMP : *N*-méthylpyrrolidone  
OLED : Diode électroluminescente organique  
PET : Polyéthylène téréphtalate  
RMN : Résonance magnétique nucléaire  
SDBS : Dodécylbenzènesulfonate de sodium  
SDS : Dodécylsulfate de sodium  
STEM : Microscopie électronique à balayage par transmission  
THF : Tétrahydrofurane  
XPS : Spectroscopie photoélectronique X.



# Experimental Part

---

All reactions were carried out under argon atmosphere and with dry solvents under anhydrous conditions for water-sensitive reactions. THF and toluene were distilled over Na(s) / benzophenone or Na, respectively, whereas acetonitrile was distilled over CaH<sub>2</sub>. Commercially available reagents and solvents were used as received unless otherwise stated. Synthetic graphite powder (325 mesh) from Alfa Aesar was used in all experiments. High purity C<sub>60</sub> (99.5 %) from MTR Ltd. was used as received. HiPCO carbon nanotubes were generously provided by the “Nanotubes et Graphène” group at Centre de Recherche Paul Pascal (CNRS UPR 8641). They were purified with an acidic treatment before their use. Nylon filter membranes were purchased from Merck Millipore. Anodisc alumina filter membranes and mixed cellulose ester filter membranes were purchased from Whaman. Exfoliation experiments were carried out using an Elmasonic P 60 H ultrasonic bath. Centrifugation was performed on a Sigma 2-5 centrifuge (Bioblock scientific) operated at 3000 rpm. Column chromatography was performed on silica gel 40 (0.230-0.400 mm or 40-63 μm). <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR experiments were performed at 295 K (unless otherwise stated) on the following spectrometers: a) <sup>1</sup>H: 200 MHz, <sup>13</sup>C: 50 MHz b) <sup>1</sup>H: 300 MHz, <sup>13</sup>C: 75 MHz; c) <sup>1</sup>H: 400 MHz, <sup>13</sup>C: 101 MHz and d) <sup>1</sup>H: 600 MHz, <sup>13</sup>C: 150 MHz. Chemical shifts are reported in ppm (δ) and are referenced to TMS using the residual peak. Abbreviations used are s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet. Mass spectrometry: ESI-QTOF mass spectra (including all HRMS) were performed on an instrument equipped with an ESI source and spectra were recorded in the positive mode. The electrospray needle was maintained at 5000 V and operated at room temperature. Samples were introduced by injection through a 20 μL sample loop into a 4500 μL/min flow of methanol from the LC pump. ESI-MS experiments were performed on an ion trap spectrometer equipped with an electrospray ion source (ESI). Field desorption (FD) spectra were recorded on a TOF mass spectrometer using an FD emitter with an emitter voltage of 10 kV. HPLC analyses and purifications were performed on a Agilent 1100 system. UV-Vis spectra were recorded on a Varian Cary 5000 UV-vis-NIR spectrophotometer.

### **Raman Spectroscopy**

Raman measurements were carried out in back-scattering geometry using a commercial (Horiba Jobin Yvon) confocal Raman spectrometer, a Labram II instrument (motorized xyz stage, Notch filters, 1800 and 600 grooves/mm gratings, short-working-distance 50x and 100x objectives). The 1800 grooves/mm grating was selected to reach a high spectral resolution ( $\sim 1\text{--}2\text{ cm}^{-1}$ ). Laser power used was reduced to  $2\text{ mW}/\mu\text{m}^2$  at 633 nm and  $0.150\text{ mW}/\mu\text{m}^2$  at 458 nm for the study of the ruthenium complexes on graphene.

### **X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)**

A ThermoFisher Scientific K-ALPHA spectrometer was used for surface analysis with a monochromatized  $\text{AlK}\alpha$  source ( $h\nu=1486.6\text{ eV}$ ) and a 200 microns spot size. A pressure of  $10^{-7}\text{ Pa}$  was reached in the chamber when transferring the samples evaporated on indium foil. The full spectra (0-1350 eV) were obtained with a constant pass energy of 200eV and high-resolution spectra at a constant pass energy of 40eV. Charge neutralization was applied during analysis. High-resolution spectra were fitted and quantified using the AVANTAGE software provided by ThermoFisher Scientific (Scofield sensitivity factors used for quantification). Samples were prepared by drop-casting graphene solutions on a piece of indium.

### **Transmission electron microscopy (TEM)**

A MET JEOL 22000FS microscope (theoretical resolution 1.9 Å, 200 kV) was used to perform TEM, HRTEM, STEM/EDS and TEM/EELS analyses. Samples were prepared by deposition of 1 drop of graphene solutions onto a holey carbon TEM grid.

EELS :  $\Omega$  filter in column. Spectrum acquisition:  $\alpha$  (angle of incidence) = 1.4 mrad ;  $\beta$  (collection semi-angle) = 6.6 mrad. 10 s cartography acquisition on sulfur  $\text{L}_{2,3}$  edge.

### **Contact angle measurements**

Contact angle were measured with Drop Shape Analyzer Krüss DSA 100. For each sample, 2  $\mu\text{l}$  MilliQ water droplets were deposited onto the graphene films and the static contact angle of a sessile drop was measured using a goniometer. Graphene films were prepared by vacuum filtration of graphene solution in a range of concentration between  $1.10^{-3}$  to  $5.10^{-3}\text{ mg.ml}^{-1}$ .

### **Surface resistance measurements**

Four-point probe surface resistance measurements were performed with Keithley 2400 sourcemeter using current intensity of 10, 5 and 1  $\mu\text{A}$ .

### **Exfoliation method with anthrone**

100 mg of Graphite, 200 mg of anthrone **1**, 30 mg (20 mol%) of DIPEA were dispersed in an organic solvent (50 ml) ( $C_{\text{graphite}} = 2 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) and sonicated at 60-65 °C for 4 h with a ultrasonic bath (180 W, 37 kHz). Then, the dispersion was centrifuged at 3000 rpm for 30 min and the supernatant (40 ml) was transferred by pipette and filtered on a nylon membrane (pore size 0.22  $\mu\text{m}$ , Merck Millipore), and the black solid washed with large amounts of THF (100 ml). The solid was redispersed in the solvent using sonication, filtered on a new nylon membrane, washed (100 ml of THF) and finally redispersed in solvent with 5 minutes of sonication.

### **Exfoliation method with anthrone derivatives**

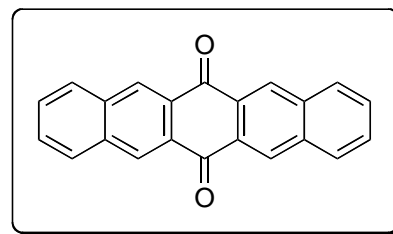
100 mg of Graphite, 50 mg of anthrone derivative, 20 mol% of DIPEA were dispersed in 50 ml of dry THF ( $C_{\text{graphite}} = 2 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) and sonicated at 60-65 °C for 4 h with an ultrasound bath (180 W, 37 kHz). Then, the dispersion was centrifuged at 3000 rpm for 30 min and the supernatant (40 ml) was transferred by pipette and filtered on nylon membrane (pore size 0.22  $\mu\text{m}$ ) and the solid was washed with large amounts of THF (100 ml). The solid was redispersed in THF using sonication, filtrated on a new nylon membrane, washed (100 ml of THF) and finally redispersed in THF with 5 minutes of sonication in ultrasonic bath.

### **Exfoliation method with anthrone **18** in aqueous solutions**

100 mg of Graphite, 50 mg of anthrone **18**, 3 mg of DIPEA were dispersed in an aqueous media ( $C_{\text{graphite}} = 2 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) and sonicated at 60-65 °C for 4 h with a ultrasonic bath (180 W, 37 kHz). Then, the dispersion was centrifuged at 3000 rpm for 30 min and the supernatant (40 ml) was transferred by pipette and filtrate on nylon membrane (pore size 0.22  $\mu\text{m}$ ) and the solid was washed with large amounts of aqueous mixture (70 ml) and THF (30 ml). The solid was redispersed in the aqueous mixture using sonication, filtrated on a new nylon membrane, washed and finally

redispersed in the aqueous mixture with 5 minutes of sonication in ultrasonic bath.

### **Pentacene-6,13-dione (10)**



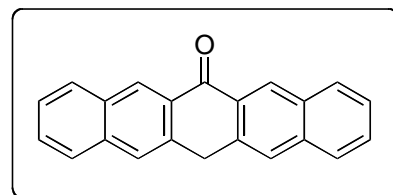
Aqueous NaOH (10%, 6.4 g, 80 mmol, 4 eq) was slowly added to a solution of *o*-phthalaldehyde (5.36 g, 40 mmol, 2 eq.) and 1,4-cyclohexanedione (2.24 g, 20 mmol) in ethanol (250 mL) under argon atmosphere. The solution turned from yellow to golden brown to dark brown before a yellow solid (corresponding to pentacene-6,13-dione) precipitated. After stirring the reaction mixture for four hours, the crude reaction mixture was filtered and washed with ethanol, water, and acetone until the washings were colorless. The solid residue was dried under vacuum to obtain 4.93 g (0.160 mmol, 80 % yield) of pentacene-6,13-dione.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm) = 8.96 (s, 4H), 8.14 (dd, *J* = 6.2 Hz, 3.4 Hz, 4H), 7.72 (dd, *J* = 6.3 Hz, 3.2 Hz, 4H).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz) δ (ppm) = 183.2, 135.5, 130.8, 130.3, 130.0, 129.7

**HRMS** (FD<sup>+</sup>) : [M<sup>+</sup>] 308.0835.

### **Pentacen-6(13H)-one (3)**



Solid NaBH<sub>4</sub> (2.46 g, 65 mmol) was slowly added to a 500 mL round bottom flask containing a suspension of pentacene-6,13-dione (1 g, 3.25 mmol) in THF (100 mL) at 0 °C. After the addition of NaBH<sub>4</sub> was complete, the reaction vessel was purged with Argon and water (20 mL) was added. The reaction mixture was heated at 60 °C for 3 h until homogeneous. THF was evaporated at reduced pressure, and the residue was suspended in water and filtered. The solid was washed with copious amounts of water followed by a small amount of cold CHCl<sub>3</sub>. After drying, to a suspension of the resulting solid in THF (50 mL) was added an aqueous solution of HCl (6M, 30 mL) under cooling with ice. The mixture was then heated at reflux for another 3h. The residue was filtered, washed with water (2 x 30 mL) and dichloromethane (2 x 50 mL). The filtrate was taken aside and the two layers were separated. The organic layer was washed with water (3 x 50mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated. After column chromatography on silica gel

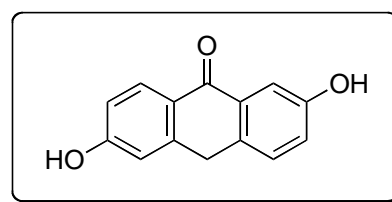
using petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc (55:40:5), pentacen- 6(13*H*)-one was isolated as a yellow-orange solid (0.335 g, 1.14 mmol, 35 % yield).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm) = 8.97 (s, 2H), 8.07 (dd, *J* = 8.3 Hz, 1.5 Hz, 2H), 7.95 (s, 2H), 7.89 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.61 (ddd, *J* = 8.2 Hz, 6.8 Hz, 1.5 Hz, 2H), 7.53 (ddd, *J* = 8.2 Hz, 6.8 Hz, 1.5 Hz, 2H), 4.70 (s, 2H).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) = 183.3, 135.6, 135.0, 132.3, 131.7, 129.9, 128.8, 128.2, 128.1, 127.5, 126.9, 56.8.

**HRMS** (FD+) : [M+] 294.10377.

### **2,6-dihydroxyanthracen-6(13*H*)-one (4)**



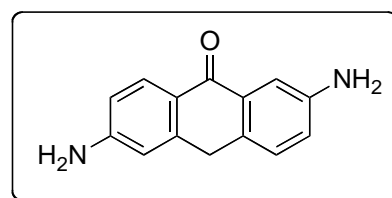
2-hydroxyanthraquinone (2.4 g, 10 mmol) and tin(II) chloride (3.8 g, 20 mmol, 2 eq.) were suspended in a 6 M HCl aqueous solution (80 ml), under argon atmosphere. The mixture was stirred vigorously at reflux (120 °C) for 24 h. Then, cold water was added (~ 250 ml) and the precipitate was filtered off and dried. The solid was recrystallized from glacial acetic acid (heating at 135 °C and filtration still hot) to afford a yellow solid (1.45 g, 6.4 mmol, 64 % yield).

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz) δ (ppm) = 8.35 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.30 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.58 (td, *J* = 7.4 Hz 1.9 Hz, 1H), 7.46 (m, 2H), 6.94 (dd, *J* = 8.7 Hz 2.4 Hz, 1H), 6.90 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 4.315 (s, 2H).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz) δ (ppm) = 182.086, 161.629, 156.104, 143.983, 132.493, 131.307, 129.969, 129.319, 123.641, 120.926, 115.382, 113.891, 111.271, 31.031.

**HRMS** (CI) : [M+] 227.07065.

### **2,6-diaminoanthracen-6(13*H*)-one (5)**



2,6-Diaminoanthraquinone (2 g, 8.4 mmol), tin powder (100 mesh, 6 g, 50.4 mmol), 2.5 M aqueous NaOH (35 mL) and ethanol (40 mL) were combined in a 250 mL reaction flask and heated to reflux (100-105 °C) for 24 h under argon atmosphere. The hot reaction mixture was then poured into water (500 mL) and vigorously stirred for 20 min. The resulting solid



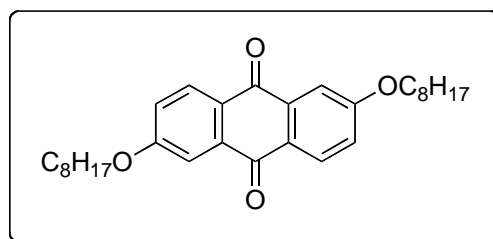
was filtered and the solid was taken up in THF. The solution was filtrated through a celite pad to remove unreacted tin powder and the filtrate was then concentrated and dried under vacuum to afford a red solid (1.50 g, 6.7 mmol, 80 % yield)

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) δ (ppm) = 7.86 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.31 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 7.15 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.83 (dd, *J* = 8.5 Hz 2.6 Hz, 1H), 6.61 (dd, *J* = 8.5 Hz 2.2 Hz, 1H), 6.52 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 6.04 (s, 2H), 5.19 (s, 2H), 4.04 (s, 2H).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-d<sub>6</sub>, 75 MHz) δ (ppm) = 181.7, 152.9, 147.2, 143.6, 132.5, 128.9, 127.7, 120.7, 119.1, 113.3, 110.5, 109.8, 31.0.

**HRMS** (ESI) : [M+Na] 247.0841.

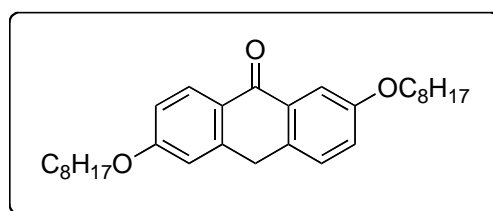
### **2,6-bis(octyloxy)anthracen-6,13-dione (13)**



2,6-Dihydroxyanthracene-9,10-dione (4 g, 16.7 mmol) was dissolved with sonication in dry DMF (80 ml). Then, dry K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (11.5 g, 82.3 mmol), 1-bromooctane (6.75 g, 43.7 mmol), and a catalytic amount of NaI were added and the mixture heated to reflux for 2 h. The crude product was poured into ice-cold 1 M aqueous HCl, and filtrated. The solid was redissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and washed with water, the organic fraction was dried over MgSO<sub>4</sub>, the solvent evaporated, and the resulting product purified by silica gel column chromatography (Hexane/ethyl acetate 4:1) to obtain a light yellow solid (4.3 g, 9.3 mmol, 60 % yield).

**RMN <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.21 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz), 7.71 (d, 2H, *J* = 3.0 Hz), 7.25 (dd, 2H, *J* = 2.0 Hz, 8.5 Hz), 4.15 (t, 4H, *J* = 6.5 Hz), 1.85 (m, 4H), 1.49 (m, 4H), 1.32 (m, 16H), 0.90 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz).

### **2,6-bis(octyloxy)anthracen-6(13H)-one (6)**



Zinc-dust (16.9 g) was activated by stirring for 10 min with a solution of CuSO<sub>4</sub> (0.4 g) in H<sub>2</sub>O (250 ml). The aqueous solution was decanted, and 2.5 g of activated Zn was put in a 250 ml flask. Then, 10% NaOH solution (25 ml), 2,6-bis(octyloxy)

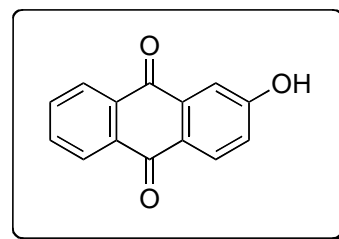
anthraquinone (0.71 g, 1.52 mmol), and toluene (25 ml) were added to the activated Zn. The mixture was heated overnight at 120 °C maintaining vigorous boiling and magnetic stirring (the aqueous layer became reddish while the yellow toluene layer discoloured slowly as the reaction proceeded). Then, the toluene layer was decanted while still warm from the orange-red aq. layer and washed once with warm H<sub>2</sub>O and separated by decantation from all the unreacted Zn-powder. Refrigeration and seeding produced crystals, which were filtered off and dried to obtain a beige solid (0.67 mg, 1.5 mmol, 98 % yield).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm) = 8.34 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.80 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.15 (dd, *J* = 8.5 Hz 2.8 Hz, 1H), 6.98 (dd, *J* = 8.8 Hz 2.5 Hz, 1H), 6.88 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 4.23 (s, 2H), 4.06 (q, *J* = 6.1 Hz, 4H), 1.82 (m, 4H), 1.48 (m, 4H), 1.30 (m, 16H), 0.89 (m, 6H).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) = 183.4, 162.9, 158.3, 133.2, 132.7, 130.1, 129.6, 125.5, 121.8, 114.7, 112.5, 109.8, 68.5, 32.2, 32.0, 29.5, 29.4, 29.3, 26.2, 22.8, 14.2.

**HRMS** (FD+) : [M+] 450.31339.

### **2-Hydroxyanthracen-6,13-dione (15)**



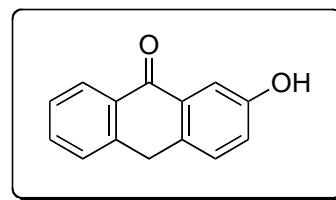
To a solution of 2-aminoanthraquinone (2.5 g, 11.2 mmol) in 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (35 mL) at 0 °C, NaNO<sub>2</sub> (0.95 g, 13.8 mmol) was added portion-wise with stirring. The solution was stirred for 3.5 h at room temperature and then poured into ice (200 g). The resulting solution of diazonium hydrogen sulfate was refluxed for 30 min during which a greenish-yellow precipitate was formed. After cooling to room temperature, the solid was filtered, washed with water and air-dried. Crystallization from glacial AcOH afforded 1.8 g (8.0 mmol, 72% yield) of 2-Hydroxyanthracen-6,13-dione as yellow needles.

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) δ (ppm) = 11.02 (s, 1H), 8.17-8.12 (m, 2H), 8.07 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.90-7.86 (m, 2H), 7.48 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 7.23 (dd, *J* = 8.6 Hz, 2.6 Hz, 1H).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-d<sub>6</sub>, 75 MHz) δ (ppm) = 112.7, 122.0, 125.6, 127.1, 130.3, 133.5, 133.6, 134.4, 135.0, 135.7, 163.6, 183.1.

**HRMS** (FD+) : [M+] 225.05482.

## **2-Hydroxyanthracen-6(13H)-one (7)**



2-hydroxyanthraquinone (525 mg, 2.5 mmol) and tin(II) chloride (474 mg, 1 eq.) were suspended in a 6 M HCl solution (25 ml) under Argon atmosphere. The mixture was stirred strongly at reflux (120 °C) for 24 h. Then, cold water was added (~ 100 ml) and the precipitate was filtered and dried under vacuum. The resulting solid was purified by column chromatography first on a silica gel (hexane/DCM/ethyl acetate 50:30:20 then 30:35:35). Then, a second column eluting with hexane/DCM 6:4, then 100 % DCM then hexane/DCM/ethyl acetate 6:3:1). The desired anthrone was obtained with 25 % yield (120 mg, 0.57 mmol).

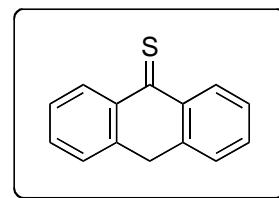
**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) δ (ppm) = 8.35 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.30 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.58 (td, *J* = 7.4 Hz 1.9 Hz, 1H), 7.46 (m, 2H), 6.94 (dd, *J* = 8.7 Hz 2.4 Hz, 1H), 6.90 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 4.315 (s, 2H).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-d<sub>6</sub>, 150 MHz) δ (ppm) = 181.976, 161.816, 143.582, 140.637, 132.340, 131.494, 129.343, 128.709, 123.642, 115.447, 113.850, 31.675.

**HRMS** (FD+) : [M+] 210.06762.

## **Anthracene-9-thione (17)**

(Equilibrium with anthracene-9-thiol)



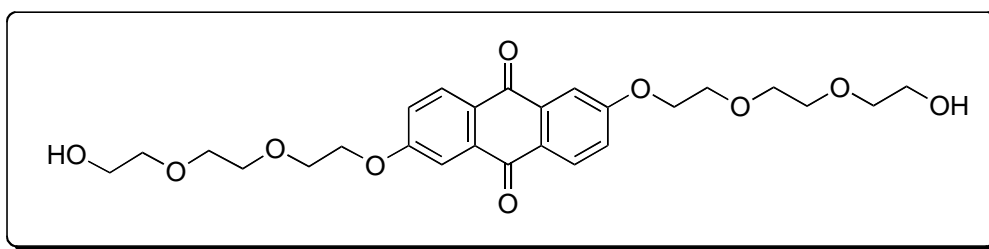
Anthrone (1.94 g, 10 mmol) and Lawesson's reagent (0.7 eq, 2.83 g, 7 mmol) were added to 300 mL of toluene. The solution was heated to 80 °C for 3 hours. The dark green solution was allowed to cool down to room temperature and 800 mL of a 4:1 v/v mixture of hexane and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added. Filtration through a plug of silica gel and a small amount of the same mixture of hexanes and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was used to wash the remaining product from the silica gel. Anthracene-9-thiol was isolated (1.1 g, 5.2 mmol, 52 % yield) after removal of the solvent and triturating with cold hexanes.

**NMR <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 8.63 (dd, *J* = 8.9 Hz, 1.4 Hz, 2H), 8.38 (s, 1H), 8.00 (dd, *J* = 8.4 Hz, 1.4 Hz, 2H), 7.59 (ddd, *J* = 8.9 Hz, 6.6 Hz, 1.4 Hz, 2H), 7.50 (ddd, *J* = 8.4 Hz, 6.6 Hz ; 1.4 Hz, 2H), 3.68 (s, 1H).

**NMR <sup>13</sup>C** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 129.1, 127.1, 126.5, 126.2, 125.4.

**HRMS** (CI) : [M-H+] = 211.05785.

### **2,6-Bis{2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy}anthracen-6,13-dione (20)**



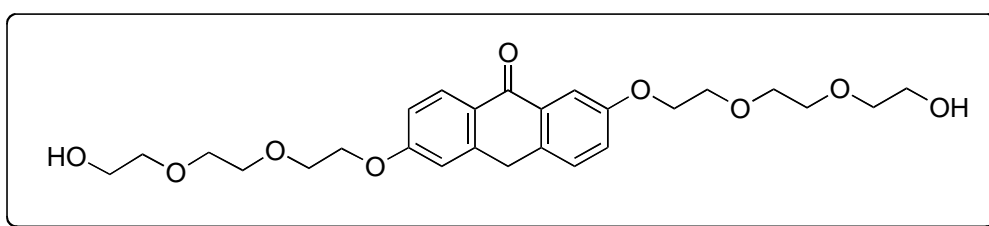
Anthraflavic acid (1.2 g, 5.0 mmol), 2-[2-(2-chloroethoxy)ethoxy]ethanol (1.53 ml, 10.5 mmol, 2.1 eq.),  $K_2CO_3$  (2.07 g, 15 mmol, 3 eq.) and NaI (0.249 g, 1.5 mmol, 0.3 eq.) were dissolved in DMF (40 mL). The reaction mixture was stirred at 120 °C for 2 hours. Once cooled, DMF was removed under reduced pressure and the residue was dispersed in  $CH_2Cl_2$  (50 ml) and washed with 0.1 M  $NaHCO_3$  aqueous solution (30 ml), brine (30 ml) and water (30 ml). The organic phase was dried over  $Na_2SO_4$  and the solvent removed under reduced pressure. The crude product was recrystallized from ethanol to afford 1.05 g (2.1 mmol, 42% yield) of anthraquinone **20** as an off-white solid.

**NMR  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 8.16 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H) 7.66 (d,  $J$  = 2.7 Hz, 2H), 7.22 (dd,  $J$  = 8.7 Hz, 2.7 Hz) 4.29 (t,  $J$  = 4.6 Hz, 4H) 3.9 (t,  $J$  = 4.6 Hz, 4H) 3.75-3.67 (m, 12 H) 3.62-3.59 (m, 4H) 2.52 (s, 2H).

**NMR  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) = 61.8, 68.1, 69.5, 70.4, 71.0, 72.6, 110.6, 121.2, 127.3, 129.7, 135.8, 163.6, 182.1.

**HRMS** (ESI) :  $[M+Na]$  527.1883.

### **2,6-Bis{2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy}anthracen-6(13H)-one (18)**



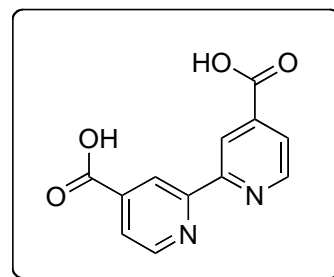
To a suspension of 2,6-bis{2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy}anthraquinone (1.025 g, 2 mmol) in *i*PrOH (25 mL),  $NaBH_4$  (0.984 g, 26 mmol) was added portion-wise at 0 °C over a period of 30 minutes. Then, the mixture was heated under reflux (100 °C) for 4 h. After being cooled to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure and the residue was treated with ice-water (20 mL). The mixture was neutralized with HCl (6M) and heated under reflux for 1 h. After being

cooled to room temperature, the mixture was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 20 mL), washed with water, dried over  $\text{MgSO}_4$ , and concentrated under reduced pressure. 732 mg of a mixture of anthraquinone, anhracene and anthrone was obtained with a majority of anthrone.

**LRMS** (ESI) :  $[\text{M}+\text{Na}] = 513.2$ .

### **2,2'-Bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid (21)**

To a suspension of 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (2.02 g, 10.86 mmol) in water (70 ml) was added potassium permanganate (6.4 g, 40.8 mmol), under inert atmosphere



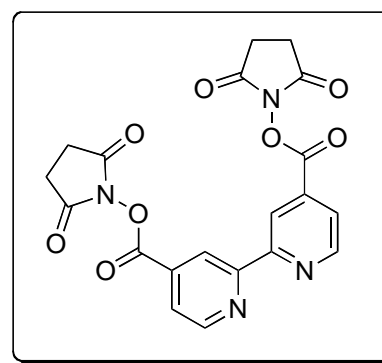
and the mixture was refluxed for 12 h. The still hot solution was filtered through a celite pad and the unreacted 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine was extracted with diethyl ether. Then, few drops of HCl (37%) were added to the aqueous phase to precipitate the product (pH 6). The solid was filtrated and washed with water to afford 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid 21 (1.35 g, 6.0 mmol, 55 % yield).

**NMR**  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 200 MHz)  $\delta$  (ppm) = 13.8 (s, 2H), 8.91 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H) 8.84 (s, 2H), 7.91 (dd,  $J = 5.0$  Hz, 1.7 Hz, 2H).

**NMR**  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , 50 MHz)  $\delta$  (ppm) = 167.0, 165.5, 155.0, 150.2, 139.0, 123.0.

### **4,4'-Dicarboxysuccinimidyl-2,2'-bipyridine (22)**

2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid **21** (1 g, 4.01 mmol) and *N*-hydroxysuccinimide (0.94 g, 8.02 mol) were dissolved in hot DMF (40 mL). *N,N*-dicyclohexylcarbodiimide (1.69 g, 8.02 mmol) and 4-dimethylaminopyridine (0.05g, 0.40 mmol) were added,



and the solution was stirred overnight at room temperature (25 °C), and a white precipitate was formed. The reaction mixture was filtered, and the filtrate was evaporated and triturated with ether. The white precipitate was filtered and washed with ether to give a white powder (1.015 g, 2.3 mmol, 57 % yield).

**NMR**  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 9.08 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H) 8.91 (s, 2H), 8.12 (dd,

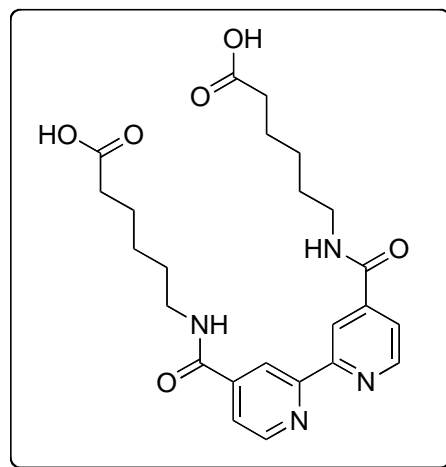
$J = 4.9 \text{ Hz}, 1.7 \text{ Hz}, 2\text{H}$  2.94 (s, 8H).

**NMR**  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , 50 MHz)  $\delta$  (ppm) = 170.5, 161.3, 155.8, 152.2, 134.0, 124.4, 119.9, 26.1.

#### **4,4'-[Bis(6-hexanoic acid)amide]**

#### **2,2'-bipyridine (23)**

To a solution of 6-aminohexanoic acid (0.54 g, 4.1 mmol) in dry DMF (25 ml) was added dropwise a solution of 4,4'-Dicarboxysuccinimidyl-2,2'-bipyridine **22** (0.6 g, 1.37 mmol) in dry DMF via a dropping funnel. The mixture was stirred at room temperature



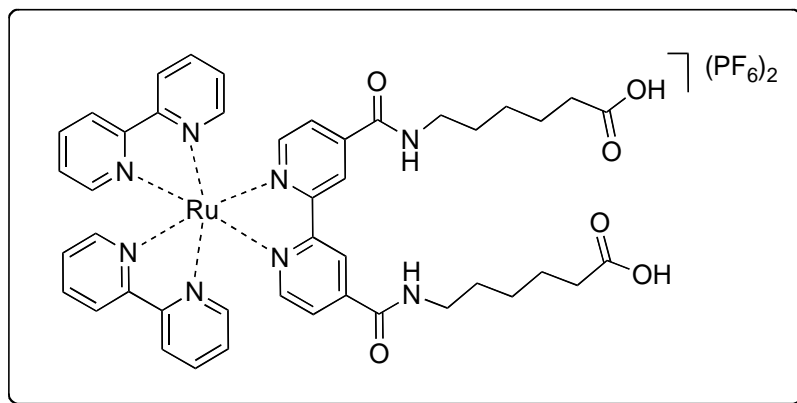
(25 °C) for 24 h. The solvent was removed under vacuum and the residue was filtered and washed with water (70 ml), methanol (50 ml) and diethyl ether (50 ml). The solid was air-dried to give a white powder (0.52 g, 1.1 mmol, 81 % yield).

**NMR**  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 200 MHz)  $\delta$  (ppm) = 12.01 (s, 2H) 8.95 (s, 2H) 8.86 (d,  $J = 4.9 \text{ Hz}$ , 2H), 8.79 (s, 2H) 7.84 (d,  $J = 4.7 \text{ Hz}$ , 2H) 3.30 (q, dd,  $J = 6.3 \text{ Hz}$ , 4H), 2.22 (t,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H) 1.65-1.2 (m, 12H).

**NMR**  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) = 175.0, 164.9, 156.0, 150.5, 143.5, 122.2, 118.7, 34.1, 29.1, 26.5, 24.7.

**HRMS** (ESI) :  $[\text{M}+\text{Na}]$  493.2054.

#### **Bis(2,2'-bipyridine)bis[4,4'-[Bis(6-hexanoic acid)amide]-2,2'-bipyridine]** **ruthenium hexafluorophosphate (24)**



In a 50 ml round bottom flask under argon atmosphere, *cis*-dichlorobis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) hydrate (0.1 g, 0.207 mmol) and 4,4'-[bis(6-hexanoic acid)amide]-2,2'-bipyridine **23** (0.097 g, 0.207 mmol) were suspended in ethanol (96 %, 15 ml). The mixture was heated at 100 °C for 8 h. The resulting mixture was concentrated and the product was separated from *cis*-dichlorobis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) using a Sephadex-C25 column. Non-ionic ruthenium complex was first eluted with water (150 ml) and then the ionic complex was eluted with a NaCl solution (0.3 M). The solution was concentrated and the resulting solid was dissolved in methanol (5 ml). The solution was filtered on a syringe filter to remove excess NaCl salt and the solution was acidified to pH = 4 by adding 5 drops of HCl solution (0.12 M). Then, the complex was precipitated by adding a solution of ammonium hexafluorophosphate in water (2.5 M, 10 ml) and the precipitate was let overnight in a fridge at 4 °C. The resulting solid was recovered by filtration, washed with cold water (30 ml) and diethyl ether (2 x 10 ml) and dried under vacuum affording an orange solid (0.2 g, 0.17 mmol, 85 % yield).

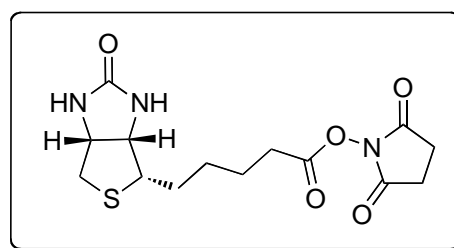
**NMR** <sup>1</sup>H (Acetone-d<sub>6</sub>, 400 MHz) δ (ppm) = 10.26 (s, 2H) 9.26 (s, 2H) 8.82 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H) 8.33 (s, 2H) 8.23 (m, 6H) 8.06 (dd, *J* = 13.6 Hz, 5.6 Hz, 4H) 7.92 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H) 7.58 (q, *J* = 6.6 Hz, 4H) 3.48 (q, *J* = 6.3 Hz, 4H) 2.32 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H) 1.63 (m, 8H), 1.45 (m, 4H).

**NMR** <sup>13</sup>C (Acetone-d<sub>6</sub>, 101 MHz) δ (ppm) = 174.9, 163.9, 158.7, 158.0, 157.9, 153.4, 152.9, 152.6, 143.8, 139.3, 128.9, 126.2, 125.4, 123.0, 40.4, 33.9, 26.8, 24.8.

**HRMS** (FD+) : [M+ (1PF<sub>6</sub>)] 1029.2147 ; [M<sub>2</sub>+] 442.1147.

### **D-Biotin-N-succinimide ester (25)**

*D*-Biotin (2.5 g, 10.3 mmol) and *N*-hydroxy succinimide (1.18 g, 10.3 mol) were dissolved in hot DMF (75 mL). *N,N*-dicyclohexylcarbodiimide (2.25 g, 13.4 mol) was added, and the solution was stirred overnight at room temperature (25 °C), during which time a white precipitate was formed. The reaction mixture was filtered, and the filtrate was evaporated and triturated with ether. The white precipitate was filtered and washed with ether to give a white powder (3.1 g, 9.1 mmol, 89 % yield).

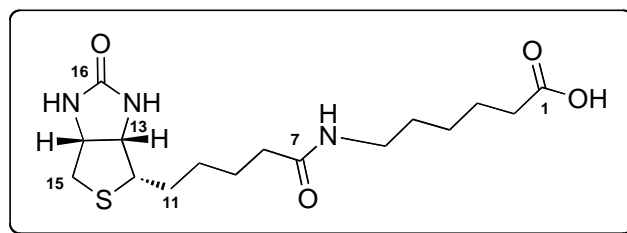


**NMR <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 600 MHz) δ (ppm) = 6.43 (s, 1H, NH), 6.37 (s, 1H, NH), 4.31 (m, 1H, CHN), 4.12 (m, 1H, CHN), 3.11 (m, 1H, CHS), 2.81 (s, 4H, CH<sub>2</sub> of NHS), 2.71 (d, 1H, CHHS), 2.69 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CO), 2.58 (d, *J* = 12.2 Hz, 1H, CHHS), 1.35-1.70 (m, 6H).

**NMR <sup>13</sup>C** (DMSO-d<sub>6</sub>, 150 MHz) δ (ppm) = 170.26, 168.93, 162.70, 61.00, 59.18, 55.24, 30.01, 27.84, 27.58, 25.45, 24.31.

**HRMS** (ESI) [M+Na] 364.0941.

### **D-Biotin-ε-aminocaproic acid (26)**



*D*-Biotin-*N*-succinimide ester **25** (0.35 g, 1.03 mmol) was completely

dissolved in DMF (3 mL) with gentle warming (65 °C). After cooling to room temperature without precipitation, it was mixed with a solution of ε-aminocaproic acid (0.18 g, 1.37 mmol) in sodium bicarbonate buffer (0.1 M, pH = 8.0, 4 mL) while stirring. After stirring for 14 h at room temperature, the reaction mixture was acidified by HCl solution (1 N) to assist in the formation of a white precipitate. The white solid was washed with cold HCl solution, dried over ether, and air-dried to afford *D*-biotin derivative **26** (0.30 g, 0.84 mmol, 80 % yield).

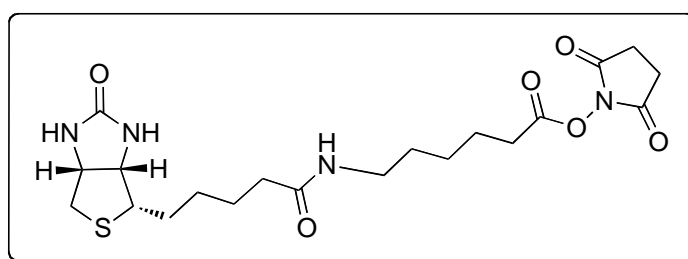
**NMR <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 600 MHz) δ (ppm) = 11.97 (s, 1H) 7.73 (t, *J* = 5.7 Hz, 1H, C6-NH), 6.43 (s, 1H, C13-NH), 6.35 (s, 1H, C14-NH), 4.30 (m, 1H, H-14), 4.12 (m, 1H, H-13), 3.09 (m, 1H, H-12), 3.00 (m, 2H, H-6), 2.82 (dd, *J* = 12.5 Hz, 5.1 Hz, 1H, H-15a), 2.57 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H, H-15b), 2.18 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, H-2), 2.03 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, H-8), 1.20-1.65 (m, 12H).

**NMR <sup>13</sup>C** (DMSO-d<sub>6</sub>, 150 MHz) δ (ppm) = 174.4 (C-1), 171.8 (C-7), 162.7 (C-16), 61.1 (C-13), 59.2 (C-14), 55.4 (C-12), 39.9 (C-15) 38.2 (C-6) 35.2 (C-8), 33.6 (C-2), 28.9, 28.2, 28.0, 26.0, 25.3, 24.2.

**HRMS** (ESI) [M+Na] 380.1613.

### **D-Biotin-ε-amidocaproate N-hydroxysuccinimidyl ester (27)**

*D*-Biotin-ε-aminocaproic acid **26** (0.275 g, 0.77 mmol) was completely dissolved in DMF





(9 mL) with gentle warming (65 °C). After cooling the solution to room temperature without precipitation, *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC; 0.30 g, 1.28 mmol) and pyridine (0.062 mL, 1.26 mmol) were added and the mixture was stirred for 5 min at room temperature, followed by the addition of *N*-hydroxysuccinimide (NHS; 0.14 g, 1.65 mmol) with continuous stirring for 24 h. The reaction product was filtered and concentrated under reduced pressure. The solid obtained was dissolved in 2-propanol (40 mL) with gentle heating, cooled down to room temperature, and left to precipitate at 4 °C overnight. The product was scraped out of the glassware, filtered, washed with cold 2-propanol, and air-dried to give **27** as white solid (0.20 g, 0.44 mmol, 57 %).

**NMR** <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz) δ (ppm) = 7.75 (t, *J* = 5.7 Hz, C6-NH, 1H), 6.41 (s, C13-NH, 1H), 6.36 (s, C14-NH, 1H), 4.30 (m, H-14, 1H), 4.12 (m, H-13, 1H), 3.09 (m, H-12, 1H), 3.00 (m, H-6, 2H), 2.82 (dd, *J* = 12.5 Hz, 5.1 Hz, H-15a, 1H), 2.81 (s, CH<sub>2</sub>-NHS, 4H), 2.65 (t, *J* = 7.5 Hz, H-2, 2H), 2.57 (d, *J* = 12.4 Hz, H-15b, 1H), 2.04 (t, *J* = 7.4 Hz, H-8, 2H), 1.20-1.65 (m, 12H).

**NMR** <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz) δ (ppm) = 171.8 (C-7), 170.3 (C=O NHS), 169.0 (C-1), 162.7 (C-16), 61.1 (C-13), 59.2 (C-14), 55.5 (C-12), 38.1 (C-6) 35.3 (C-8), 30.2 (C-2), 28.7, 28.3, 28.1, 25.5 (CH<sub>2</sub>-NHS), 25.4, 25.3, 24.0.

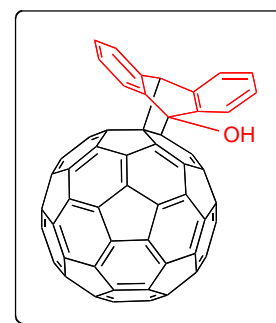
**HRMS** (ESI) [M+Na] 477.1761.

### **Functionalization of C<sub>60</sub>**

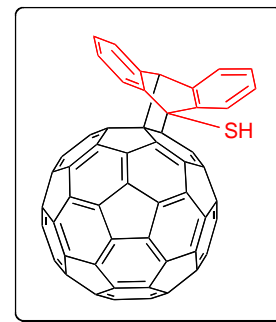
A solution of C<sub>60</sub> in toluene (2.16 mg, 1 mM, 3 ml) was mixed with anthrone (0.58 mg, 1 mM) and 1-aza-18-C-6 (1.58 mg, 2 mM) and the solution was stirred at 20 °C for 20 h. C<sub>60</sub> and C<sub>60</sub>-adduct were precipitated from the crude mixture by the addition of methanol (5 ml). The C<sub>60</sub>-adduct can be separated from C<sub>60</sub> by column chromatography eluting with hexane to remove C<sub>60</sub> and then by eluting with hexane/toluene mixture (4:1).

**NMR** <sup>1</sup>H (CS<sub>2</sub>/CDCl<sub>3</sub> 4:1, 200 MHz) δ (ppm) = 8.30 (m, 4H), 7.81 (m, 4H), 7.16 (s, 1H).

**LRMS** (FD+) : [M+] = 914.1.

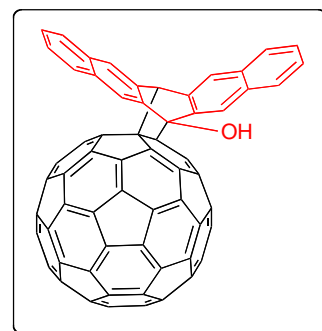


A solution of C<sub>60</sub> in toluene (2,16 mg, 1 mM, 3 ml) was mixed with anthracene-9-thiol **17** (0,63 mg, 1 mM) and 1-aza-18-C-6 (1.58 mg, 2 mM) and the solution was stirred at 20 °C for 20 h. C<sub>60</sub> and C<sub>60</sub>-adducts were precipitated from the crude mixture by the addition of methanol (5 ml). The crude material was a mixture of different adducts and their separation was not successful.



**LRMS** (MALDI) [M+] = 931.3.

A solution of C<sub>60</sub> in toluene (2,16 mg, 1 mM, 3 ml) was mixed with pentacen-6(13*H*)-one **3** (0,88 mg, 1 mM) and 1-aza-18-C-6 (1.58 mg, 2 mM) and the solution was stirred at 20 °C for 20 h. C<sub>60</sub> and C<sub>60</sub>-adducts were precipitated from the crude mixture by the addition of methanol (5 ml). Afterwards, the crude material was a mixture of different adducts and their separation was not successful.

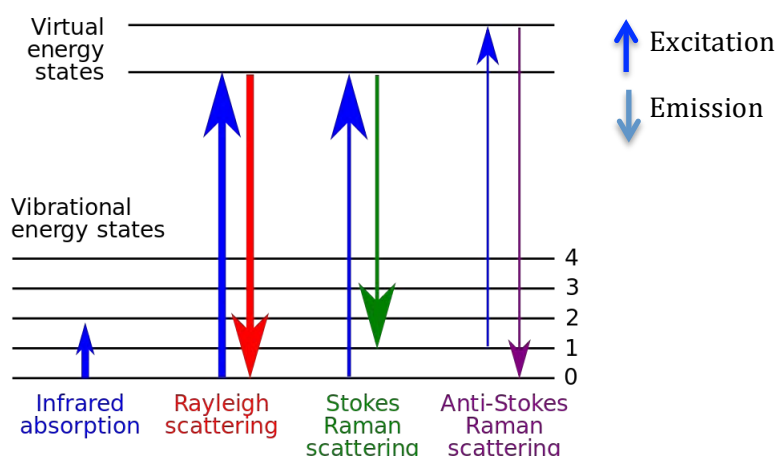


### **Functionalization of carbon nanotubes**

2 mg mg of purified HiPCO carbon nanotubes, 10 mg of anthrone **1**, 1.5 mg (20 mol%) of DIPEA are dispersed in THF (10 ml) and sonicated at 60-65 °C for 4 h with a ultrasound bath (180 W, 37 kHz). Then, the dispersion was centrifuged at 2000 rpm for 1 h and the supernatant (7 ml) was pippeted and filtered on nylon membrane (pore size 0.22 μm) and the solid was washed with large amounts of THF (50 ml). The solid was redispersed in THF (10 ml) with 5 minutes of sonication.

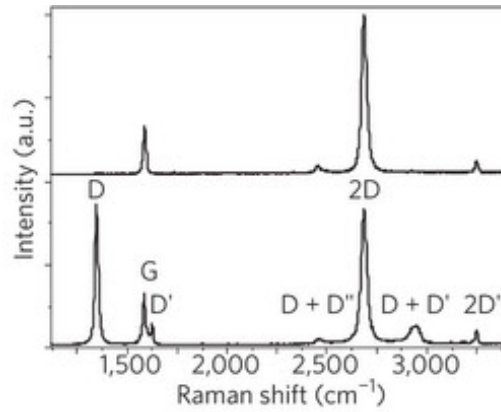
## Raman spectroscopy

Raman spectroscopy is a fast and non-destructive technique for the characterization of carbon materials. It is based on the inelastic (Raman) light scattering phenomenon, which leads to the emission of a photon exhibiting an energy lower than (Raman Stokes) or higher than (Raman anti-Stokes) the energy of the absorbed incident photon, in contrast to the elastic Rayleigh scattering for which the emitted and incident photons have the same energy. Therefore, the Raman Stokes process is associated with the creation of a phonon, and its Raman anti-Stokes counterpart with the annihilation of a phonon. In addition, the Raman Stokes scattering signal is stronger than the anti-Stokes signal, because it involves more populated energy levels. Only Stokes Raman spectra have been described in this manuscript thereby.



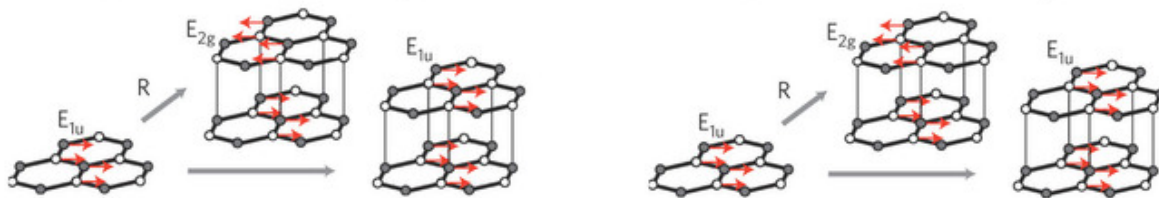
**Figure 1:** Energy diagram of Rayleigh and Raman scattering. The line thickness is approximately proportional to the signal intensity from the different transitions.

Raman Spectroscopy is a useful tool to study graphene and their properties. As discussed by Ferrari, Raman spectroscopy is a fast and non-destructive method, which offer high resolution, gives structural and electronic information, and it is applicable at both laboratory and industrial scales.<sup>1</sup> The Raman spectrum of pristine graphene shows two main features around  $1580\text{ cm}^{-1}$  and  $2700\text{ cm}^{-1}$ , which are respectively, called the G band and the 2D band. The 2D band is the most intense peak in the Raman spectrum of a graphene monolayer. In defect-containing graphene, two more vibration modes are active, which are represented by the D and D' bands, and their combination mode D+D' is also active.



**Figure 2 :** Raman spectra of pristine (top) and defected (bottom) graphene.<sup>1</sup>

Graphene has six phonon dispersion modes at the Brillouin zone centre, three optical and three acoustic. The degenerate in-plane optical mode,  $E_{2g}$ , is the only mode that has Raman active phonons, and it exists as two doubly degenerate Raman active  $E_{2g}$  modes.



**Figure 3:** Brillouin zone centre-point phonon displacement pattern for graphene and graphite.<sup>1</sup>

The G band corresponds to the  $E_{2g}$  phonon at the Brillouin zone centre. This peak is due to the stretching vibration of C-C  $sp^2$  bond in the in-plane direction.. The G band is sensitive to modifications in the electronic structure of graphene sheets (by doping for example) that can lead to a shift of their position. The D band corresponds to the breathing modes of  $sp^2$  atoms and requires a defect for its activation. Vibrations involved in this process are illustrated in the figure 3. The D peak is the result of an elastic scattering of transverse optical phonon around the Brillouin zone corner K and this breathing mode is active by double resonance and is strongly dispersive with excitation energy.

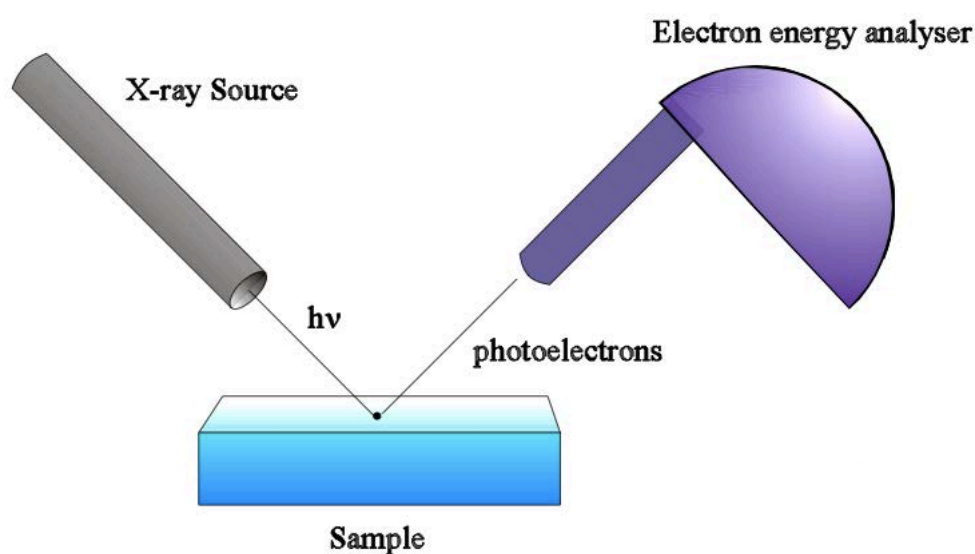


**Figure 4 :** Atom displacements in the breathing mode leading to the D band.

Elastic scattering can also occur between two points around  $K$  in an intravalley process and give rise to the  $D'$  peak. The 2D band is the second harmonic of the  $D$  peak. The 2D band is always seen and no defects are required for the activation of two phonons with the same momentum, one backscattering from the other. The 2D band is a single peak (fit with a Lorentzian function) in monolayer graphene, whereas it becomes larger and splits in several bands in few-layer graphene. Defects in the graphene structure lead to an important increase of the  $D$  band (and the  $D'$  band) and a decrease of the 2D peak intensity associated with a broadening. The shape, the intensity and the position of the 2D band can provide information on the number of layers of a graphene sample.<sup>2,3</sup>

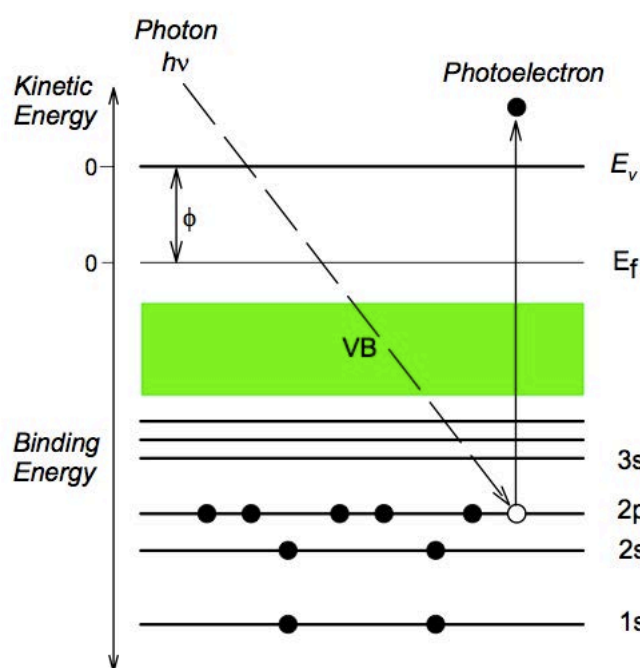
### **X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)**

X-Ray photoelectron spectroscopy is a powerful technique used for the chemical analysis of material surfaces, which provides information about the chemical bonding of elements present at the sample's surface. The information depth can vary between 0.5 to 5 nm but a surface erosion process can increase the depth analyzed to several tens of nanometers. This analysis is based on measuring the kinetic energy of photoelectrons emitted from the sample under a mono-energetic X-ray photons beam. The release of the electrons is made possible by photoelectric emission where an incident photon is absorbed by an electron and the absorbed energy is transmitted to the electron as a kinetic energy, which allows the electron to be ejected from the atom.



**Figure 5:** Principle of X-ray photoelectron spectroscopy.

In an XPS analysis, electrons are emitted following three successive steps. In the first step, X-ray irradiation excites the core electrons. Then, electrons are transferred to the solid surface due to several processes. During the process, the electrons can undergo one or several inelastic collisions. If they do not undergo inelastic collision, the electron can be transferred to the material surface with the same kinetic energy ( $E_c$ ) as that gained during the excitation process. If it undergoes just one inelastic collision, the electron can lose (in a quantified way) part of its kinetic energy. If the electron undergoes several inelastic collisions, the electrons become secondary electrons. Inelastic collisions can be electron-phonon, electron-electron, or electron-plasmon interactions. The unabsorbed electrons reach the surface of the sample and are analyzed.



**Figure 6 :** Schematic representation of the X-ray photoelectron spectroscopy principle.

The dominant process in XPS analysis is the photoelectric effect (electrons do not undergo inelastic collisions). This effect occurs only when the incident photon energy  $h\nu$  is higher than the electron binding energy. In this case, electrons can be emitted from the sample and analyzed. The kinetic energy of the emitted electrons  $E_c$  can also be measured and the binding energy  $E_B$  is directly calculated using the energy conservation law with the following equation :  $E_B = h\nu - E_c$

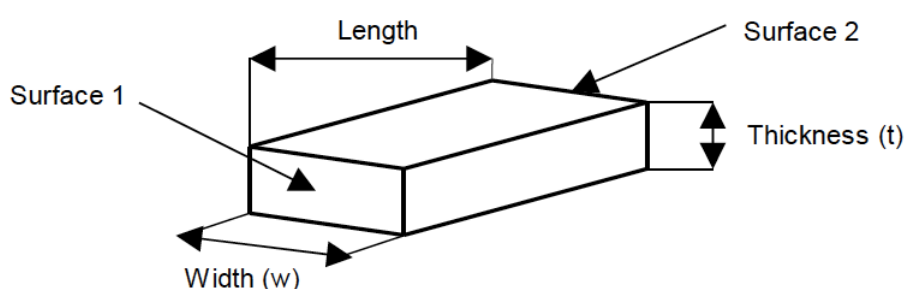
where  $h\nu$  is the incident photon energy and  $E_c$  is the measured photoelectron kinetic energy. Binding energies of core electrons are specific for an atom, it is thus possible to identify and determine the concentration of that atom in a material. Core levels also

react to the change in the electronic environment, especially the variation of orbital energies, when atoms are involved in a chemical compound. These variations are characteristic of the nature and the number of atomic grouping surrounding the emitting atom. Information resulting from the chemical shift can concern the nature of chemical bonds, the identification of compounds, or the determining of the oxidation degree.

XPS analysis has been largely used to study the chemical composition of graphene-based materials. This technique is especially useful to determine the oxidation degree of graphene oxide, or is used to prove the non-oxidation of graphene during a liquid-phase exfoliation process. XPS is also a powerful method to analyze functionalized graphene materials because it can reveal the presence of all the chemical elements except hydrogen and helium and distinguish C-C  $sp^2$  bonds from C-C  $sp^3$  bonds.

### **Surface resistance measurements by four-point probe method**

Surface resistance and surface resistivity are generally used to identify the electrical properties of graphene materials of interest for applications in conducting substrates. Before the presentation of the four-point probe method used to characterize the conductivity of the graphene films, the concept of sheet resistance is described.



**Figure 7 :** Representation of a typical sample and their parameters used for surface resistance measurements.

Figure 7 shows a thin conducting sheet with current passing through the ends of the sheet from surface 1 to surface 2. The sheet has a length and a cross sectional area ( $A$ ). The current generates a voltage difference between surfaces 1 and 2. The average

resistance  $R$  between surfaces 1 and 2 may be calculated from Ohms Law as :  $R = \frac{U}{I}$

where  $U$  is the voltage difference between surface 1 and surface 2 and  $I$  is the current.

The resistance  $R$  is also given by :  $R = \frac{r \times l}{A}$

where  $r$  is the resistivity of the material in  $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $l$  is the length of the sheet (cm) and  $A$  is the cross sectional area surfaces 1 and 2 and  $A = t \times w$  (thickness x width in  $\text{cm}^2$ ).

Then, the equation of  $R$  can be written as :  $R = \frac{r \times l}{t \times w}$

A useful concept is to visualize the special case of the resistance of one square ( $l = w$ ) of the thin sheet. By substitution, the resistance for the square is given by :  $R_s = \frac{r}{t}$

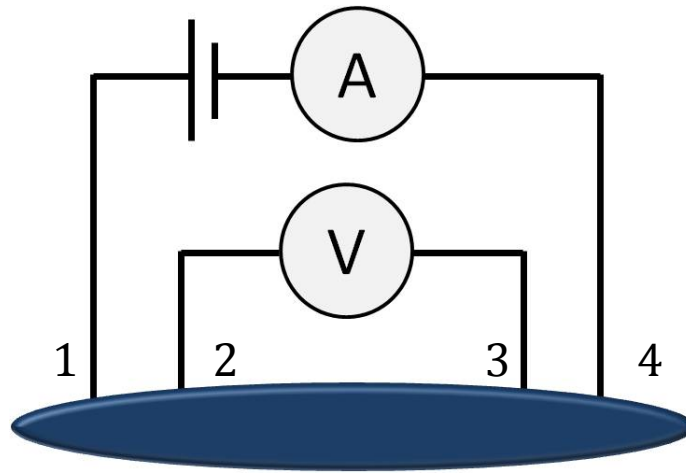
The result is accurate for one square of conducting material so the units for  $R_s$  are given as ohms per square ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

To measure a low resistivity, the best method is the 4 point probe. Current flows between two probes and the voltage that is generated is measured by two other probes. Thus, the measured voltage is exactly that which circulates through the sample with no current. So, there is no potential difference between the wires, and the contact and spreading resistances are not large. The 4 points are in a line or co-linear and have a constant spacing ( $S$ ). In a classic measurement, current ( $I$ ) passes through the two end probes (1 and 4) and voltage ( $V$ ) is measured between the two center probes (2 and 3).

The current flowing and the voltage measured are related to  $R_s$ . If the conducting sheet is infinite in the horizontal directions, and the thickness is less than 0.4 times the spacing of the probes ( $S$ ), the measurement temperature is 23 °C and the probe spacing ( $S$ ) is truly constant, the current  $I$  and voltage  $U$  are related to the average resistance  $R_s$  by the following equation :  $R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{U}{I} = 4.532 \frac{U}{I}$

where  $\pi = 3.14159$  and  $R_s$  is given in  $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ .





**Figure 8 :** Schematic representation of the electrical circuit used for four-point probe measurements.

## Références

- 1 A. C. Ferrari and D. M. Basko, *Nat. Nanotechnol.*, 2013, **8**, 235–46.
- 2 A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 187401.
- 3 A. C. Ferrari, *Solid State Commun.*, 2007, **143**, 47–57.