



HAL
open science

Relations structure-propriétés de surfaces carbonées électroactives : impact de la couche organique et du substrat

Ewen Touzé

► **To cite this version:**

Ewen Touzé. Relations structure-propriétés de surfaces carbonées électroactives : impact de la couche organique et du substrat. Chimie analytique. Université d'Angers, 2018. Français. NNT : 2018ANGE0057 . tel-02306936

HAL Id: tel-02306936

<https://theses.hal.science/tel-02306936>

Submitted on 7 Oct 2019

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 DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITÉ D'ANGERS
COMUE UNIVERSITÉ BRETAGNE LOIRE

ÉCOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux (3M)
Spécialité : Chimie-Physique

Ewen TOUZÉ

Relations structure-propriétés de surfaces carbonées électroactives : Impact de la couche organique et du substrat

Thèse présentée et soutenue à Angers, le 16 Novembre 2018
Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou – CNRS UMR 6200
Thèse N° :

Composition du Jury

Président du Jury :

Pr Jean PINSON Professeur Émérite *Université Paris Diderot*

Rapporteurs :

Dr Benoît LIMOGES Directeur de Recherche CNRS – HDR *Université Paris Diderot*

Pr Fabien MIOMANDRE Professeur des Universités – HDR *École Normale Supérieure de Cachan*

Examineurs :

Dr Jalal GHILANE Chargé de Recherche CNRS *Université Paris Diderot*

Directeur de Thèse :

Dr Charles COUGNON Chargé de Recherche CNRS – HDR *Université d'Angers*

Co-encadrant de Thèse :

Dr Frédéric GOHIER Maître de Conférences – HDR *Université d'Angers*

THÈSE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITÉ D'ANGERS
COMUE UNIVERSITÉ BRETAGNE LOIRE

ÉCOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux (3M)
Spécialité : Chimie-Physique

Ewen TOUZÉ

Relations structure-propriétés de surfaces carbonées électroactives : Impact de la couche organique et du substrat

Thèse présentée et soutenue à Angers, le 16 Novembre 2018
Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou – CNRS UMR 6200
Thèse N° :

Composition du Jury

Président du Jury :

Pr Jean PINSON Professeur Émérite *Université Paris Diderot*

Rapporteurs :

Dr Benoît LIMOGES Directeur de Recherche CNRS – HDR *Université Paris Diderot*

Pr Fabien MIOMANDRE Professeur des Universités – HDR *École Normale Supérieure de Cachan*

Examineurs :

Dr Jalal GHILANE Chargé de Recherche CNRS *Université Paris Diderot*

Directeur de Thèse :

Dr Charles COUGNON Chargé de Recherche CNRS – HDR *Université d'Angers*

Co-encadrant de Thèse :

Dr Frédéric GOHIER Maître de Conférences – HDR *Université d'Angers*

*À ma Famille,
À mes Amis*

*« On peut caresser des idéaux sans s'éloigner d'en bas,
On peut toujours rêver de s'en aller mais sans bouger de là. »*

Noir Désir – À l'envers à l'endroit

(2001)

*« Il faut garder l'esprit en éveil et tout absorber,
et si ça fait mal, ça en vaut sûrement la peine. »*

Richard – La plage (2000)

Remerciements

Je tiens dans un premier temps à remercier l'ensemble des membres de mon jury présents à ma soutenance de thèse pour avoir accepté de juger mon travail. Je remercie particulièrement Dr **Benoit Limoges**, Directeur de recherche au CNRS à l'Université Paris Diderot et Pr **Fabien Miomandre** de l'École Normale Supérieure de Cachan pour leur contribution en tant que rapporteurs. J'associe à ces remerciements Dr **Jalal Ghilane**, Chargé de recherche au CNRS et Pr Émérite **Jean Pison** tous deux venus de l'Université Paris Diderot pour leur participation en tant qu'examineurs.

Je remercie le **Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation** pour le financement de cette thèse de doctorat.

Je tiens à remercier Pr **Marc Sallé**, directeur du laboratoire MOLTECH-Anjou, pour son accueil au sein de son laboratoire où j'ai effectué mes travaux de recherche.

La réalisation de ce travail de thèse n'aurait pu être effectuée sans le management et la supervision de mes encadrants de thèse. Ainsi, je tiens à remercier chaleureusement (et le mot est encore trop faible) Dr **Charles Cougnon**, Chargé de recherche au CNRS, Monsieur directeur de thèse ou encore chef. Je ne pourrai jamais te montrer à quel point je suis reconnaissant pour tout ce que tu m'as transmis (connaissant ton humour ce mot est bien choisi). En effet, ces quelques lignes ne suffiront pas à exprimer ma gratitude. Mais pour résumer, scientifiquement tu es un passionné qui sait donner goût à la recherche ; hiérarchiquement tu sais donner la motivation et impliquer la persévérance toujours avec humour sans jamais imposer de contraintes ; et humainement tu es exceptionnel... je n'oublierai jamais nos discussions scientifiques (ou pas...) autour d'une cigarette, d'un café, de pälénka ou au cours de nos parties de pêches et nos moments de détente à Béhuard. Tout simplement un grand Merci.

Je tiens également à remercier mon co-encadrant de thèse Dr **Frédéric Gohier**, Maître de Conférences. Tu auras été pour moi un enseignant de Licence et de Master exemplaire, et tu le seras resté tout au long de ma thèse. Tu as toujours su te rendre disponible pour m'éclairer avec tes connaissances en chimie organique, avec une didactique à toute épreuve, même lorsque mes questions étaient naïves. Merci énormément pour ton investissement et ta sympathie quotidienne.

Je tiens à remercier Dr **Éric Levillain**, Directeur de recherche au CNRS et directeur de l'équipe ERDySS pour l'accueil au sein de son groupe, pour tous les conseils avisés en informatique et pour son humour sarcastique légendaire. J'aimerais également remercier les autres membres de l'équipe : Dre **Christelle Gautier**, Chargée de recherche au CNRS, avec qui les playlists du labo de synthèse avaient un goût de nostalgie, faisant passer les purifications sur colonne plus rapidement ; Dr **Olivier Alévèque**, ingénieur de recherche au CNRS et Dre **Marylène Dias**, Maître de Conférences pour leurs conseils au cours des réunions d'équipe.

Je ne remercierai jamais assez Pr **Tony Breton** et Pr **Pierre Frère** qui ont su, à la fin de mon Master professionnel, m'orienter vers cette thèse de doctorat.

Je tiens à remercier les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail de thèse : Dre **Sylvie Dabos-Seignon**, Chargée de recherche au CNRS, pour les nombreuses analyses AFM effectuées ; Dr **Thomas Cauchy**, Maître de Conférences de l'Université d'Angers pour les calculs théoriques des fonctions de Fukui ; Dre **Ingrid Freuze**, Ingénieure de recherche au CNRS et **Sonia Ouledkraim**, Assistante Ingénieure pour la spectrométrie de masse ; **Benjamin Siegler**, Ingénieur d'études, pour la RMN ainsi que **Stéphane Chesné** et **Valérie Bonnin** qui veillent au bon fonctionnement du laboratoire.

Je remercie également **Jonathan Hamon** de l'Institut des Matériaux de Nantes pour son aide précieuse au cours des programmations d'analyses XPS et Dre **Barbara Daffos**, Ingénieure d'études et Dr **Pierre-Louis Taberna**, Chargé de recherche au CNRS, tous deux du laboratoire CIRIMAT de Toulouse pour les mesures d'adsorption/désorption effectuées sur les carbones activés modifiés.

Merci à **Corentin Anex** pour son implication au cours de son stage de fin d'études de Master 2. Je n'ai aucun doute sur la qualité de ta future carrière professionnelle. Je te souhaite une belle réussite.

Je tiens à adresser tous mes remerciements à Dre **Maïtena Oçafrain**, Maître de Conférences de l'Université d'Angers responsable du département chimie, de m'avoir permis d'effectuer 3 années d'enseignement durant lesquelles j'ai pu acquérir de la maturité et à **Nadège Blon**, Ingénieure d'études responsable des travaux pratiques de m'avoir supporté à la fois en tant qu'étudiant et enseignant.

Merci à mes prédécesseurs qui m'ont accueilli dans mon premier bureau, le K136, pour qui j'étais et resterai le "petit nouveau" : Dr **Thibaud Menanteau** pour ses nombreux conseils scientifiques et bureautiques, pour sa passion pour l'innovation (du whisky et du champagne) qu'il a su me transmettre ; Dr **Corentin Benoit** avec qui cette thèse avait un goût d'aventure, ou plutôt d'une conquête spatiale digne de Star Wars ; Dre **Sihame Bkhach** avec qui j'ai pu rester en tête à tête quelques mois, qui aura été ma "grande sœur de labo" avec toujours une remarque constructive à donner. Merci beaucoup à tous les trois pour les nombreux moments de rires, de décompression... autour du jeu de fléchettes, d'une bière, d'un zapping du net, du déjeuner ou d'un petit déjeuner improvisé dans le bureau avec un café préparé par ma feue **Clara**, ma cafetière que je remercie également au passage.

Merci à mes collègues d'open space Dr **Isidoro Lopez Marin**, Dre **Catherine Adam** et **Marius Cesbron** qui m'ont supporté pendant ma période de rédaction, et qui ont pu m'entendre râler de temps en temps.

Je tiens à remercier avec frénésie mes camarades de promotion de thèse et les post-doctorants les plus appréciables du monde, sans qui cette thèse n'aurait pas eu la même saveur : **Lara Faour** (*Mme fatigue*), merci pour ta bonne humeur. Nos péripéties madrilènes ne seront pas oubliées : "Estoy loco !" ; Dr **Antoine Labrunie** (*Karlito*), merci pour ta forme quotidienne sans faille, quelle que soit

l'heure. On se refera j'espère un tour dans la piscine ; Dr **Antoine Busseau** (*la vieille*) l'homme qui connaît tout sur tout. Merci d'avoir su répondre à chaque fois que je t'ai posé des questions, je te souhaite plein de réussite. Dr **Alexandre Abhervé** (*Alex*), qui dorénavant fait très attention en vélo ; Dr **Jérémie Grolleau** (*Jerem'*), merci pour les discussions tard le soir au labo, pour tes nombreux conseils, que ce soit en chimie ou pour me dire de remettre mes chaussures ; Dre **Christina Oliveiras** (*Cristouille*), une catalane... une vraie ! Merci pour ton sourire, pour ton rire, pour tes légendaires "ah poutain". Tu auras été une bouffée d'air catalane ; Dr **Maurizio Mastro-Pasqua** (*Maurice*), un italien... un vrai ! Merci pour les nombreux moments joyeux passés avec toi, pour ton partage de la culture italienne (pasta, amaro del capo,... et j'en passe), et pour tes jeux de mots mythiques. Reste comme tu es : génial ; Et pour finir, je ne saurais assez remercier les bons lurons suivants : **Kévin Martin** (*Papi Martin, Mon p'tit Kévin, Mc Chibre*), compliqué de ne pas faire une page pour te remercier à la vue de tout ce qu'on a pu partager pendant ces 3 années. Je n'oublierai pas nos discussions à toutes heures dans d'innombrables circonstances. Ton aide en chimie dès que j'avais un souci. Tu auras été un collègue de promo exceptionnel. Merci pour tout ! ; **Pierre Josse** (*Pedro, Monsieur barbe, L'animal*), on se sera connu en Licence et on aura été jusqu'au bout ensemble. Merci pour ta répartie à toute épreuve qui nous aura toujours bien fait marrer ;

J'ai également une pensée pour les doctorants qui ont commencé leur thèse après moi : **Thomas Choisnet, Fanny Peigneguy et Antonin Leblanc** ainsi que ceux que je n'ai pas mentionnés, mais que je n'oublie pas.

Je tiens à remercier chaleureusement tous mes amis sans qui ma vie serait bien triste: les bretons **Tonio, Adé, Max, Mélanie, Alex, Johanna, Touf, Mathias, Juliana, Jojo, Margot, Paf, Renaud, Laura, Kévin, Samuel, Aurélia** et les p'tites dernières **Riwanen et Awena**. Plus de 10 ou 15 ans qu'on se connaît tous, et c'est toujours un plaisir de se retrouver. Merci à vous de m'avoir fait penser à autre chose pendant ces 3 années, pour votre joie de vivre et votre bonne humeur à chaque moment passé avec vous. J'ai également une pensée pour mes amis de Master **Popo, Ben, Alexis, Charlotte, Baptou** et le petit **Lucas** qui m'ont également soutenu au début de ma thèse.

Je remercie ma famille : **mes oncles, tantes, cousins et cousines** qui ont cru en moi. **Marion** ma compagne pour son soutien inconditionnel notamment au cours de la rédaction. **Ma sœur, Gaylord** et ma petite nièce **Soline** pour leurs nombreux encouragements. **Mon père**, qui a su me transmettre sa persévérance, sa rigueur et sa force qui m'ont permis d'en arriver là. Et tout particulièrement **ma mère** pour son soutien et son inquiétude pour moi tout au long de ces trois années, malgré la maladie.

Ces 3 années de thèse de doctorat m'auront permis d'évoluer scientifiquement, de rencontrer des personnes formidables... de perdre aussi quelques cheveux, mais...

Quel pied !

Sommaire

Abréviations et symboles	1
Avant-propos	5
Résumé	11
Chapitre 1 - État de l'art.....	15
1 Procédures de fonctionnalisation de surface	17
1.1 Greffage électro-induit.....	17
1.1.1 <i>Électrogreffage par voie oxydante</i>	<i>18</i>
1.1.2 <i>Électrogreffage par voie réductrice</i>	<i>21</i>
1.2 Greffage spontané.....	29
2 Relations structures – propriétés du film organique greffé	35
2.1 Stratégies du contrôle de l'épaisseur : obtention d'une monocouche	35
2.1.1 <i>Contrôle de la charge consommée au cours du dépôt.....</i>	<i>35</i>
2.1.2 <i>Contrôle par limitation de la diffusion des espèces</i>	<i>35</i>
2.1.3 <i>Limitation du greffage par action de piègeur de radicaux libres.....</i>	<i>37</i>
2.1.4 <i>Contrôle du dépôt par les stratégies de déprotection et d'encombrement stérique</i>	<i>39</i>
2.2 Design du motif organique fonctionnalisé	42
3 Impact du substrat	47
3.1 Les systèmes poreux modèles.....	50
3.2 Les systèmes poreux polydisperses.....	53
4 Conclusion	54
Chapitre 2 - Stratégie de construction sur surface : post-fonctionnalisation par couplage de Sonogashira	57
1 Présentation de l'approche : Etude de l'impact d'une conjugaison au sein du film organique	59
1.1 Objectifs	59
1.2 Synthèse d'aminoferrocènes.....	59
1.3 Greffage par réduction de sel de diazonium	61
2 Stratégies de construction sur surface.....	62
2.1 Couplage de Sonogashira sur une surface de carbone terminée par des groupes acétyléniques vrais	62
2.1.1 <i>Préparation de la surface de carbone modifiée par des groupes éthynylbenzène</i>	<i>62</i>
2.1.2 <i>Caractérisation XPS de la plateforme acétylénique.....</i>	<i>64</i>

2.1.3	Post-fonctionnalisation de la plateforme acétylénique	66
2.1.4	Étude d'un possible effet de surface sur les fonctions acétyléniques vrais terminales	72
2.2	Couplage de Sonogashira sur une multicouche iodée	74
2.2.1	Modification d'une électrode de carbone par réduction du tétrafluoroborate de 4-iodobenzènediazonium	74
2.2.2	Étude AFM de la surface carbonée iodée	75
2.2.3	Couplage de Sonogashira de l'éthynylferrocène	76
2.3	Couplage de Sonogashira sur une monocouche iodée	77
2.3.1	Préparation de la monocouche iodée	78
2.3.2	Caractérisation de la monocouche iodée par XPS et AFM	80
2.3.3	Couplage de Sonogashira de l'éthynylferrocène sur la monocouche iodée	82
2.4	Hydrogénation de la monocouche (phényléthynyl)ferrocène	83
3	Conclusion	84
Chapitre 3 - Greffage indirect d'un aminoferrocène conjugué par oxydation intramoléculaire		87
1	Impact de la conjugaison de l'espaceur carboné sur l'oxydation du composé aminoferrocène	89
1.1	Études théoriques	89
1.2	Études électrochimiques en solution	91
1.3	Modification d'une électrode de carbone par oxydation de l'amine induite par le ferrocène	92
1.4	Étude du transfert électronique intramoléculaire entre le ferrocène et l'amine	98
1.4.1	Oxydation du ferrocène en présence de la 4-(éthynyl)aniline et oxydation de l'éthynylferrocène en présence d'aniline	98
1.4.2	Électrolyse complète de la 4-(ferrocényléthynyl)aniline au potentiel du ferrocène	99
2	Impact de la présence d'une base organique en solution sur l'oxydation de la 4-(ferrocényléthynyl)aniline	100
2.1	Étude du greffage électrochimique de la 4-(ferrocényléthynyl)aniline en présence de collidine	100
2.2	Étude du greffage spontané du 4-(ferrocéniuméthynyl)aniline en présence de collidine	106
3	Conclusion	109
Chapitre 4 - Oxydation d'amines primaires aromatiques assistée par une interaction de type liaison hydrogène		111
1	Introduction	113
2	Comportement anodique de la 4-bromoaniline en présence d'ajouts croissants de collidine	119
3	Effet de la base azotée sur le potentiel d'oxydation de la 4-bromoaniline	121
4	Étude de l'oxydation de différentes anilines para-substituées en présence de collidine	123
5	Effet du solvant	125

6 Conclusion	127
Chapitre 5 - Contrôle du greffage pour une meilleure intégration des molécules dans les supercondensateurs carbonés	129
1 Introduction	131
2 Les condensateurs à double couche électrochimique et les supercondensateurs redox	134
3 Résultats et discussion	139
3.1 Préparation et caractérisation des matériaux composites carbone/molécules	139
3.2 Comportement électrochimique des électrodes de carbones activés modifiées	144
3.3 Impact du greffage sur la texture du carbone activé	150
3.4 Impact du groupement protecteur sur la densité d'énergie du supercondensateur	153
4 Conclusion	155
Conclusion générale et perspectives	157
Partie expérimentale	163
1 Instrumentation	165
2 Methods	168
2.1 Chemical modification of glassy carbon and activated carbon	168
2.2 Preparation of supercapacitors electrodes	168
2.3 Determination of surface coverage of electroactive molecules	168
2.4 Determination of electron-transfer rate constant	169
3 Chemicals and synthesis procedures	169
Articles publiés.....	179
<i>Article n°1</i> : A generic monolayer platform for the functionalization of surfaces through Sonogashira coupling	181
<i>Article n°2</i> : Electrode grafting by oxidation of an amine catalyzed by a ferrocenyl "antenna" through intramolecular electron transfer	195
<i>Article n°3</i> : Improvement of electrochemical performances of catechol-based supercapacitor electrodes by tuning the redox potential via different-sized O-protected catechol diazonium salts	201
<i>Article n°4</i> : Study of the air-formed oxide layer at the copper surface and its impact on the copper corrosion in an aggressive chloride medium	213

Abréviations et symboles

AFM	Microscopie à force atomique
Ag/AgCl	Electrode de référence, fil d'argent plongeant dans une solution saturée de KCl
Ag/AgNO₃	Electrode de référence, fil d'argent plongeant dans une solution de AgNO ₃ à 10 mM
ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Théorie de Brunauer, Emmett et Teller
Boc	Groupement tert-butoxycarbone
C	Capacité d'une électrode
CA	Carbone activé
CNF	Nanofibre de carbone
CNT	Nanotube de carbone
CV	Carbone vitreux
d	Distance d'approche de charges
DBU	1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undéc-7-ène
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DNP	Nanoparticule de diamant
DPPH	2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl
DWCNT	Nanotube de carbone à deux parois
E	Champ électrique ou Potentiel
E°	Potentiel standard d'un couple redox
E°_{Fc}	Potentiel formel du ferrocène
E_a	Potentiel anodique
E_{CA}	Potentiel imposé au cours d'une chronoampérométrie
ECE	Electrochimique-chimique-electrochimique
ECS	Electrode au calomel saturée
EF	Efficacité faradique
E_p	Potentiel de pic
F	Constante de Faraday F = 96485,33 C/mol ou unité de grandeur : Farad
f⁺, f⁻	Fonctions de Fukui positive et négative
Fc	Ferrocène
Fc⁺/Fc	Couple ferrocénium/ferrocène
Fmoc	Groupement fluorénylméthoxycarbone
f_α	Fonction de Fukui condensée à un atome
H₂SO₄	Acide sulfurique
HOPG	Graphite pyrolytique hautement orienté
I	Intensité d'un courant
I_{pa}	Courant de pic d'oxydation
I_{pc}	Courant de pic de réduction
ITO	Oxydes d'indium-étain
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
Ks°	Constante de vitesse apparente d'un transfert électronique
MWCNT	Nanotube de carbone à parois multiples

n	Nombre d'électrons échangés au cours d'une réaction redox
PPF	Film de carbone photorésistant pyrolysé
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
Q	Charge électrochimique
Q_{dc}	Contribution de charge de la double couche électrochimique
Q_F	Contribution de charge faradique
Q_N	Charge atomique neutre
Q_{N+1}	Charge atomique de l'anion
Q_{N-1}	Charge atomique du cation
Q_T	Charge spécifique totale
RPE	Spectroscopie par résonance paramagnétique électronique
S	Surface d'interaction électrode/électrolyte
SAMs	Monocouches autoassemblées
S_EAr	Substitution électrophile aromatique
SWCNT	Nanotube de carbone à une paroi
TBAF	Fluorure de tétrabutylammonium
TEMPO	(2,2,6,6-tetraméthylpipéridin-1-yl)oxy
THF	Tetrahydrofurane
TIPS	Triisopropylsilyle
TMAOH	Hydroxyde de tetraméthylammonium
U	Potentiel d'une électrode
V_{cell}	Tension de cellule
XPS	Spectroscopie photoélectronique par rayons X
α	Coefficient de transfert
Γ	Taux de recouvrement de molécules
Γ_{ATG}	Taux de recouvrement de molécules déterminé par ATG
δ	Épaisseur d'une couche organique
ΔE_p	Ecart en potentiel de pic-à-pic
ε	Permittivité électrique électrode/électrolyte
ε₀	Permittivité du vide ε ₀ = 8,84.10 ⁻¹² F/m
ξ	Énergie délivrée par un supercondensateur
σ_p	Coefficient de Hammett d'un substituant en position <i>para</i>

Avant-propos

La modification chimique de surface fait l'objet d'un effort de recherche croissant depuis plusieurs décennies et trouve des applications dans de nombreux domaines dont font parties l'énergie, la santé et l'environnement.¹ L'objectif est d'apporter sur une surface les propriétés des molécules pour obtenir un matériau « intelligent » dont la fonction dépasse celle du substrat natif. Ainsi, les propriétés de reconnaissance de molécules ou leur capacité à traduire un événement chimique ou biochimique, permettent la préparation de capteurs.² L'introduction de molécules polaires permet de modifier la balance hydrophile/hydrophobe des surfaces,³ ou d'améliorer leur capacité à stocker l'énergie électrique.⁴ Parfois même, la modification des propriétés de surface d'un objet peut en convertir son application. Des surfaces modifiées peuvent catalyser la réduction du CO₂,⁵ devenir biocompatibles⁶ ou retarder les effets de la corrosion.⁷ Outre les métaux,⁸ le carbone,⁹ ou les oxydes de métaux tels que l'ITO (Oxydes d'Indium-Etain),¹⁰ la modification chimique de substrats isolants étend encore les domaines d'applications,¹¹ et la modification de polymères ou de nano objets permet finalement de construire à façon un matériau au sein duquel la notion de substrat et de molécule devient difficile à discerner.

Si cette très grande modularité permet de couvrir un domaine d'application immense, la grande variété des procédures de modification invite à s'interroger sur la structure des couches organiques obtenues et la nature des liaisons qu'elles forment avec les surfaces. Ces paramètres conditionnent leurs propriétés et leur stabilité. L'interaction la plus simple concerne la formation d'une liaison faible obtenue par simple adsorption du film organique.¹² Cette technique peut être suivie

¹ C. Combellas, F. Kanoufi, D. Mazouzi, A. Thiébault, P. Bertrand, N. Médard, *Polymer* **2003**, *44*, 19–24.

² (a) N. Nesakumar, S. Berchmans, S. Alwarappan, *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, *264*, 448–466 ; (b) H. R. S. Lima, J. S. da Silva, E. A. de Oliveira Farias, P. R. S. Teixeira, C. Eiras, L. C. C. Nunes, *Biosens. Bioelectron.* **2018**, *108*, 27–37.

³ (a) L. Xu, W. Chen, A. Mulchandani, Y. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6009–6012 ; (b) V. Mévellec, S. Roussel, L. Tessier, J. Chancolon, M. Mayne-L'Hermite, G. Deniau, P. Viel, S. Palacin, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6323–6330.

⁴ C. Chen, Y. Fan, J. Gu, L. Wu, S. Passerini, L. Mai, *J. Phys. Appl. Phys.* **2018**, *51*, 113002.

⁵ I. Merino-Garcia, E. Alvarez-Guerra, J. Albo, A. Irabien, *Chem. Eng. J.* **2016**, *305*, 104–120.

⁶ M. T. Calejo, T. Ilmarinen, H. Skottman, M. Kellomäki, *Acta Biomater.* **2018**, *66*, 44–66.

⁷ P. Marcus, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 109–118.

⁸ (a) M. Laurenti, S. Stassi, G. Canavese, V. Cauda, *Adv. Mater. Interfaces* **2017**, *4*, 1600758 ; (b) Q. Gao, C.-X. Kan, J.-L. Li, Y.-K. Lou, J.-J. Wei, *Acta Phys. - Chim. Sin.* **2016**, *32*, 1604–1622.

⁹ R. L. McCreery, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2646–2687.

¹⁰ E. B. Aydın, M. K. Sezgintürk, *Trends Anal. Chem.* **2017**, *97*, 309–315.

¹¹ (a) C. Combellas, F. Kanoufi, D. Mazouzi, A. Thiébault, P. Bertrand, N. Médard, *Polymer* **2003**, *44*, 19–24 ; (b) R. Glass, M. Arnold, E. A. Cavalcanti-Adam, J. Blümmel, C. Haferkemper, C. Dodd, J. P. Spatz, *New J. Phys.* **2004**, *6*, 101–101 ; (c) K.-M. Chin, T. Sung, H. L. Ong, M. Omar, *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46065 ; (d) C. Agarwal, L. Csóka, *Tappi J.* **2018**, *17*, 92–111 ; (e) K.-B. Lee, *Science* **2002**, *295*, 1702–1705.

¹² A. F. Demirörs, A. van Blaaderen, A. Imhof, *Langmuir* **2010**, *26*, 9297–9303.

d'une étape d'autoassemblage qui a largement été étudiée avec la formation de monocouches autoassemblées (ou SAMs, acronyme pour Self Assembled Monolayers).¹³ Pour certaines applications une liaison forte entre la couche organique et la surface est cependant indispensable. Ainsi, la formation d'une liaison covalente peut être obtenue par attaque d'un radical préalablement généré. Parmi les stratégies couramment employées, on peut notamment citer l'oxydation d'amines¹⁴ ou la réduction électrochimique¹⁵ ou spontanée¹⁶ de sels d'onium.

Dans ce contexte, ce travail de thèse porte sur la compréhension des relations structure-propriétés de surfaces carbonées électroactives et plus précisément sur l'impact de la couche organique et du substrat sur les performances électrochimiques des surfaces redox préparées. Pour ce faire, un ensemble de composés conjugués ou non a été synthétisé. Les molécules ont été introduites directement sur des surfaces carbonées par électrogreffage ou assemblées sur la surface par post-fonctionnalisation d'une plateforme organique. Les surfaces modifiées ont été étudiées afin de déterminer l'impact de la conjugaison au sein du film organique déposé sur les propriétés électrochimiques. L'influence du substrat carboné (poreux ou parfaitement plan) a également été étudiée. L'objectif est d'améliorer l'intégration des molécules sur les surfaces de carbone pour une application stockage de l'énergie.

Ce mémoire de thèse sera structuré en quatre volets principaux articulés autour de la modification de surfaces carbonées pour la préparation de couches organiques électroactives. En avant-propos (Chapitre 1), un état de l'art détaillera les principales méthodes de fonctionnalisation électrochimiques de surface, et présentera également deux procédures de modification spontanée des sels de diazonium et des amines. L'impact de la molécule et du substrat sur les relations structure-propriétés du matériau fonctionnalisé sera également abordé dans ce premier chapitre afin d'introduire des notions utiles pour la discussion des résultats rapportés dans les chapitres suivants.

➤ Dans le Chapitre 2, les difficultés pour produire le sel de diazonium d'un aminoferrocène nous ont amenés à développer une stratégie de construction du film organique sur surface via des étapes de post-fonctionnalisation successives. L'objectif principal de ce chapitre consistera à étudier les relations structure-propriétés d'une surface modifiée par une couche organique conjuguée. Une attention particulière sera donc portée sur l'obtention de film de type monocouche. Une surface subissant un couplage de Sonogashira en étape de post-fonctionnalisation sera comparée

¹³ J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1170.

¹⁴ B. Barbier, J. Pinson, G. Desarmot, M. Sanchez, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1757–1764.

¹⁵ M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5883–5884.

¹⁶ S. Baranton, D. Bélanger, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24401–24410.

à une modification réalisée par réaction de chimie clic (cycloaddition de Huisgen 1,3-dipolaire), afin d'étudier l'impact de la conjugaison sur la communication électronique au sein du film organique.

- Le Chapitre 3 montrera la possibilité d'immobiliser des composés aminoferrocènes via l'oxydation de l'amine primaire. L'impact de la conjugaison au sein de la molécule sur la préparation et le comportement des électrodes modifiées par oxydation de composés aminoferrocènes saturés et insaturés sera étudié. Plus précisément, nous montrerons comment le contact électronique entre l'amine et le ferrocène permet de faciliter l'oxydation intramoléculaire des amines primaires, après oxydation du ferrocène utilisé comme médiateur redox, et comment l'action d'une base organique présente en solution permet d'améliorer le greffage des molécules oxydées à la surface des électrodes.
- Dans le Chapitre 4, le rôle de la base azotée dans le mécanisme d'oxydation des amines primaires aromatiques sera reconsidéré. Un complexe d'association par liaison hydrogène entre la base et l'amine semble être formé comme intermédiaire réactionnel au cours de l'oxydation. Afin de clarifier ce point, le comportement électrochimique de dérivés anilines *para*-substitués sera étudié par voltampérométrie cyclique en présence et en variant la stœchiométrie de bases azotées dans des électrolytes de polarité variée.
- Enfin dans le Chapitre 5, après une brève introduction bibliographique sur les dispositifs de stockage de l'énergie électrique, un carbone activé sera greffé par des unités catéchol différemment protégées. Le contrôle de la fonctionnalisation par l'encombrement stérique du précurseur organique visera à permettre une meilleure intégration des molécules dans les supercondensateurs carbonés.

Résumé

Les nouveaux matériaux carbonés modifiés par des films organiques constituent un domaine de recherche très actif depuis plusieurs décennies. Ces matériaux suscitent un intérêt grandissant dans les secteurs de l'énergie, de la santé et de l'environnement. Afin d'améliorer les performances de ces matériaux, les innovations reposent notamment sur la maîtrise de la fonctionnalisation des surfaces, le contrôle de la stabilité de la couche immobilisée ou encore sur les nouvelles propriétés liées à la modification. Selon les fonctions chimiques greffées, les applications sont multiples : détection et/ou capture d'éléments chimiques, hydrophobicité, stockage d'énergie électrique ou de gaz ou encore biocompatibilité. Dans ce contexte, les travaux de cette thèse portent sur la modification de surface carbonées par différents composés organiques, dans le but d'une part de déterminer les relations structure-propriétés du film déposé et d'autre part d'améliorer les performances de supercondensateurs carbonés. Nos investigations reposent sur la synthèse d'un ensemble de composés conjugués ou non, suivi d'un greffage indirect passant par une construction sur surface ou par greffage direct via l'oxydation d'amines. Ces greffages ont été explorés méthodologiquement afin de déterminer l'impact de la conjugaison au sein du film organique déposé et l'influence de la structure du matériau carboné. Nous montrons également qu'une fonctionnalisation contrôlée sur carbone activé permet d'avoir une meilleure intégration des molécules dans des supercondensateurs carbonés. L'enjeu consiste à mieux comprendre les interactions molécules-substrat au cours de la modification de matériaux.

Chapitre 1

État de l'art

Le chapitre introductif de cette thèse se consacrera dans un premier temps à un rappel non-exhaustif des méthodes de fonctionnalisation de substrats conducteurs à partir d'exemples tirés de la littérature. Des méthodes électrochimiques par voies oxydante et réductrice seront détaillées ainsi que le greffage par réaction spontanée de sels de diazonium et d'amines.

Dans une deuxième partie, une attention particulière sera portée aux relations structures – propriétés des films organiques greffés sur des surfaces conductrices. Ainsi, des stratégies de contrôle d'épaisseur de couche menant à l'obtention de monocouches seront exposées. De plus, l'impact du greffage et de la structure du greffon sur la conductivité, la compacité et l'accessibilité du groupement fonctionnel introduit en surface seront discutés.

Enfin, une dernière partie sera consacrée au greffage de systèmes poreux modèles tels que le graphène et les nanotubes de carbones, avant d'être étendue aux systèmes poreux polydisperses tel que le carbone activé.

1 Procédures de fonctionnalisation de surface

Un grand nombre de procédures sont rapportées dans la littérature pour permettre l'introduction de molécules organiques sur la surface d'un substrat, soit par réaction spontanée¹⁷ ou électro-induite¹⁸ de l'espèce présente en solution. Les procédures présentées dans ce chapitre porteront plus précisément sur la modification de substrats conducteurs pouvant être employés comme matériaux d'électrodes (carbone vitreux, PPF (Pyrolized Photoresist Film), nanotubes et métaux nobles tels que l'or ou le platine).

1.1 Greffage électro-induit

L'électrogreffage¹⁹ d'une molécule peut être effectué sur un matériau d'électrode afin de créer un lien covalent entre la molécule et la surface du substrat pour retenir de façon permanente les propriétés de la molécule en surface. La modification électro-induite est en générale obtenue par réaction de la surface d'électrodes métalliques ou carbonées avec une espèce intermédiaire produite à l'interface électrode/solution par réduction ou oxydation. Le plus souvent l'intermédiaire électrogénéré est une espèce radicalaire,²⁰ mais dans certains cas, l'oxydation ou la réduction du matériau d'électrode est suspectée, et la modification peut alors être le résultat d'une attaque nucléophile ou électrophile de la molécule en solution sur la surface de l'électrode activée.²¹ Il est à noter que ces procédures électrochimiques n'impliquent pas, en général, un traitement spécifique préalable de la surface de l'électrode, même si de nombreuses études suggèrent une possible participation des fonctions oxygénées naturellement présente à la surface des électrodes de carbone.²² Dans tous les cas, la réactivité et la géométrie des espèces intermédiaires produites dans la couche de diffusion conditionnent l'épaisseur et la structure de la couche organique déposée, et si certaines de ces procédures peuvent être adaptées à la modification spontanée de surface, très peu conduisent à l'obtention d'une monocouche. Dans la suite de ce chapitre, nous distinguerons les procédures de modification électrochimiques selon qu'elles procèdent par voie oxydante ou réductrice. En outre, l'oxydation des amines et la réduction des sels de diazonium, très largement utilisées dans ce travail de thèse, seront présentées en détail.

¹⁷ F. Barrière, A. J. Downard, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 1231–1244.

¹⁸ D. Bélanger, J. Pinson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3995.

¹⁹ (a) P. Allongue, J. Pinson, *Actual. Chim.* **2009**, 327–328, 98–103 ; (b) H. Randriamahazaka, J. Ghilane, *Electroanalysis* **2016**, *28*, 13–26 ; (c) A. J. Downard, *Electroanalysis* **2000**, *12*, 1085–1096.

²⁰ B. Barbier, J. Pinson, G. Desarmot, M. Sanchez, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1757–1764.

²¹ H. Maeda, Y. Yamauchi, M. Hosoe, T.-X. Li, E. Yamaguchi, M. Kasamatsu, H. Ohmori, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **1994**, *42*, 1870–1873.

²² M. Toupin, D. Bélanger, *Langmuir* **2008**, *24*, 1910–1917.

1.1.1 Électrogreffage par voie oxydante

Parmi les différentes fonctions chimiques permettant l'immobilisation de molécules par oxydation, les alcools, les carboxylates et les amines, naturellement présents à la surface de nombreux substrats carbonés et sur une grande variété de composés issus du vivant ou bio-sourcés, sont communément utilisés. L'oxydation des alcools et des carboxylates pour la modification chimique de surface, dont le mécanisme n'est pas encore totalement élucidé, est présentée plus succinctement dans ce chapitre, tandis que l'oxydation des amines, plus largement rapportée et mieux comprise, est décrite en détail.

Oxydation des alcools et des carboxylates

Les alcools aliphatiques peuvent être immobilisés par oxydation électrochimique sur des surfaces carbonées. Les potentiels extrêmes auxquels cette réaction procède et la spécificité de cette procédure pour les substrats carbonés suggèrent, par analogie avec l'introduction de fonctions oxygénées par anodisation du carbone, que l'immobilisation des alcools est obtenue par attaque nucléophile des groupements hydroxyles sur des radicaux cations aromatiques produits par oxydation de domaines graphitiques en surface du carbone (Figure 1).²³

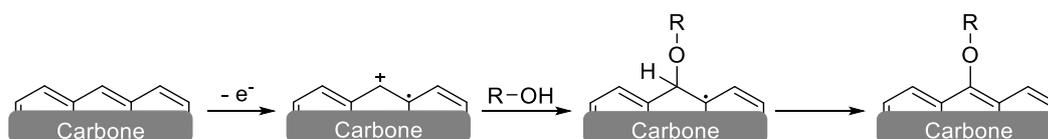


Figure 1: Greffage des alcools par oxydation du substrat carboné.

La fonctionnalisation d'un substrat par oxydation de groupements carboxylates a également été rapportée. Cette procédure a été initialement démontrée par oxydation d'acétates d'aryles²⁴ et plus récemment utilisée pour le greffage d'acétates d'alkyles par action d'un médiateur redox.²⁵

Bien que le mécanisme de cette procédure de greffage soit encore mal compris, une réaction de Kolbe entre le radical issu de la décarboxylation du produit d'oxydation et la surface a été proposée (Figure 2).²⁶

²³ (a) H. Maeda, Y. Yamauchi, M. Hosoe, T.-X. Li, E. Yamaguchi, M. Kasamatsu, H. Ohmori, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **1994**, *42*, 1870–1873 ; (b) H. Maeda, T.-X. Li, M. Hosoe, M. Itami, Y. Yamauchi, H. Ohmori, *Anal. Sci.* **1994**, *10*, 963–965 ; (c) H. Maeda, M. Itami, Y. Yamauchi, H. Ohmori, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **1996**, *44*, 2294–2299.

²⁴ C. P. Andrieux, F. Gonzalez, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4292–4300.

²⁵ P. D. Astudillo, A. Galano, F. J. González, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *610*, 137–146.

²⁶ H. Kolbe, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1849**, *69*, 257–294.

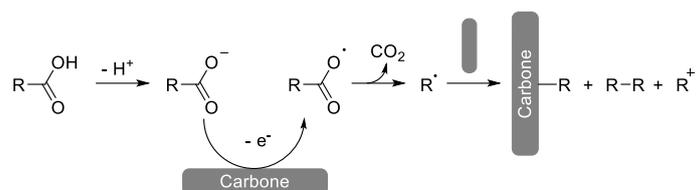


Figure 2: Fonctionnalisation de substrat par oxydation de carboxylates.

La cinétique rapide de l'étape de décarboxylation du radical $\text{RCOO}\cdot$ conduit à la formation du radical $\text{R}\cdot$ au voisinage de l'électrode. Selon la réactivité du radical obtenu, celui-ci peut être à son tour oxydé en carbocation et réagir avec un nucléophile en solution ou former une liaison covalente avec la surface. Il y a donc une compétition entre l'attaque radicalaire des espèces sur la surface et la formation de produits d'addition en solution.²⁷

Oxydation d'amines

La formation d'une liaison covalente entre une surface carbonée et une amine primaire oxydée a été pour la première fois rapportée par Blandine Barbier et Jean Pinson en 1990 (Figure 3).²⁸ Dans cette étude réalisée en milieu aprotique, une large vague irréversible à un électron est identifiée par voltampérométrie cyclique au premier balayage du potentiel, correspondant à la formation du radical cation de l'amine, puis une diminution progressive de l'intensité du courant de pic est observée au cours des balayages successifs du potentiel. Cet effet bloquant est attribué à la passivation de l'électrode par le greffage d'une couche organique isolante à la surface de l'électrode. Ces mêmes auteurs rapportent que le potentiel d'oxydation des amines aliphatiques diminue lorsque le degré de substitution des hydrogènes de l'azote par des groupes alkyles augmente, en raison du caractère électron-donneur des groupements carbonés, tandis que les amines primaires sont greffées plus efficacement que les amines secondaires en raison du plus faible encombrement du centre azoté.²⁹ Ces premières observations ont permis de suspecter la participation du radical cation obtenu par oxydation des amines dans le mécanisme de greffage. Des investigations plus poussées, basées sur des techniques électrochimiques et infra-rouge, ont permis de compléter ce mécanisme de greffage. Il a été proposé que le greffage des amines se produit par attaque d'un radical aminyle intermédiaire obtenu par déprotonation du radical cation de l'amine. Dans cette application, la 2,4,6-triméthylpyridine (collidine) est souvent employée comme base organique pour faciliter la formation du radical aminyle (Figure 3).

²⁷ (a) L. S. Hernández-Muñoz, F. J. González, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 701–703 ; (b) L. S. Hernández-Muñoz, M. A. González-Fuentes, B. R. Díaz-Sánchez, R. Fragoso-Soriano, C. Vázquez-López, F. J. González, *Electrochim. Acta* **2012**, *63*, 287–294 ; (c) D. M. Hernández-Morales, F. J. González, *Electrochem. Commun.* **2014**, *46*, 48–51

²⁸ B. Barbier, J. Pinson, G. Desarmot, M. Sanchez, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1757–1764.

²⁹ A. J. Downard, *Electroanalysis* **2000**, *12*, 1085–1096.

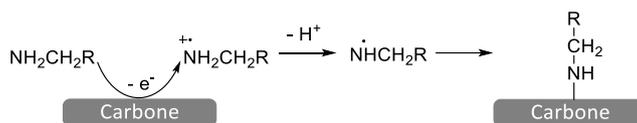


Figure 3: Électrogreffage par oxydation d'une amine primaire.

Cette procédure de greffage a depuis été appliquée aux amines aromatiques.³⁰ Il est à noter qu'en raison d'une stabilisation du radical cation de l'amine par le noyau aromatique, les amines primaires aromatiques sont beaucoup plus faciles à oxyder que leurs dérivés aliphatiques. Notamment les acides 4-aminobenzènesulfonique,³¹ 4-aminobenzènegarboxylique³² et 4-aminobenzènegosphonique,³³ ont pu être électrogreffés sur des surfaces carbonées en milieux aqueux.

Plus récemment, un dérivé aminoferrocène conjugué a été immobilisé sur une électrode de carbone en oxydant l'amine primaire au potentiel du ferrocène. Dans ce travail, le ferrocène est utilisé comme médiateur redox et le radical cation de l'amine est produit par oxydation intramoléculaire de l'amine par le cation ferrocénium (Figure 4).³⁴

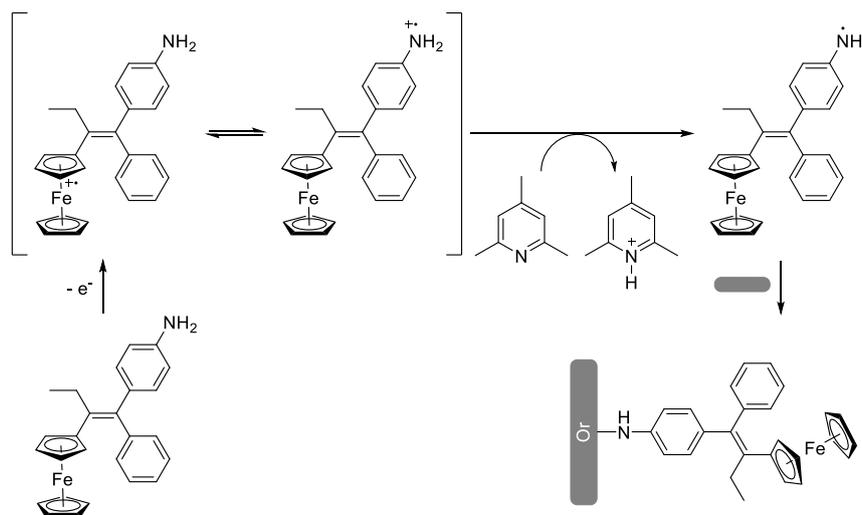


Figure 4: Greffage d'une amine par oxydation assistée par le ferrocène comme médiateur redox.

³⁰ D. Bélanger, J. Pinson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3995.

³¹ X. Li, Y. Wan, C. Sun, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *569*, 79–87.

³² A. H. Holm, K. H. Vase, B. Winther-Jensen, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1680–1688.

³³ O. D. Benjamin, M. Weissmann, D. Bélanger, *Electrochim. Acta* **2014**, *122*, 210–217.

³⁴ (a) O. Buriez, E. Labbé, P. Pigeon, G. Jaouen, C. Amatore, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *619–620*, 169–175 ; (b) O. Buriez, F. I. Podvorica, A. Galtayries, E. Labbé, S. Top, A. Vessières, G. Jaouen, C. Combéllas, C. Amatore, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *699*, 21–27.

Résumé

Les amines, les alcools ou encore les carboxylates, sont des fonctions d'ancrage communément utilisées pour l'immobilisation de molécules par voies anodiques. La Figure 5 localise les domaines de potentiel où peuvent s'effectuer les oxydations de ces fonctions afin d'effectuer un greffage sur une surface.

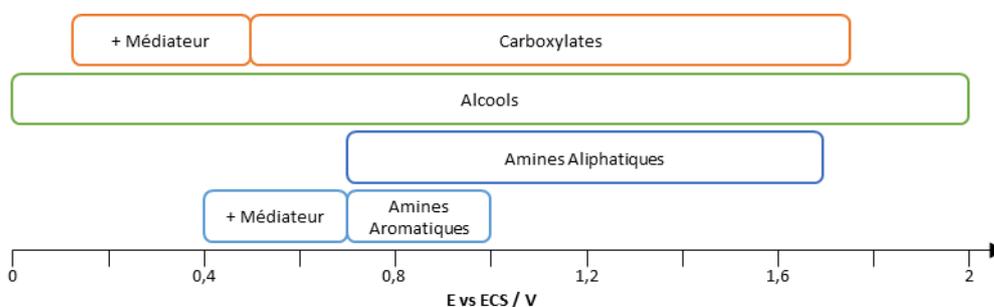


Figure 5: Axe de potentiel résumant les fenêtres d'oxydations de différentes fonctions.

Comme on peut le voir, les fonctions alcool peuvent être oxydées sur une grande plage de potentiel, y compris à 0 V (vs ECS).³⁵ Les amines aliphatiques et aromatiques quant à elles s'oxydent à des potentiels supérieurs à 0,7 V (vs ECS). Cependant, on remarque qu'il est possible pour les amines aromatiques d'abaisser ce potentiel grâce à la présence d'un médiateur redox, permettant d'effectuer l'oxydation à partir de 0,4 V (vs ECS). Cette stratégie est également possible pour les carboxylates, abaissant le potentiel minimal à imposer de 0,5 V à 0,1 V (vs ECS).

1.1.2 Électrogreffage par voie réductrice

Les procédures de greffage électrochimique par voie réductrice concernent essentiellement les dérivés vinyliques, les dérivés halogénés et les sels d'onium dont font partie les sels de diazonium. Ces procédures ont en commun la production à l'électrode d'une espèce radicalaire dont la stabilité conditionne le greffage. La propension des dérivés vinyliques à former des films polymères et la difficulté à réduire les dérivés halogénés justifie l'engouement marqué pour les sels de diazonium particulièrement facile à réduire. Pour ces raisons, les procédures de modification de surface par réduction des dérivés vinyliques et halogénés seront présentées succinctement, tandis qu'une attention particulière sera apportée à l'électrochimie des sels de diazonium.

Les dérivés vinyliques et halogénés

Au début des années 1980, le groupe de Gérard Lécayon a montré qu'une fine couche de polymère peut être greffée de façon covalente à la surface d'électrodes métalliques par réduction de

³⁵ H. Maeda, T-X. Li, M. Hosoe, M. Itami, Y. Yamauchi, H. Ohmore *Anal. Sci.* **1994**, *10*, 963–965.

dérivés acrylonitrile. Le mécanisme de cette réaction a depuis été résolu et cette procédure de modification a été étendue aux milieux non anhydres, puis aqueux.

Dans un premier temps, le dérivé vinylique est adsorbé à la surface de l'électrode avant d'être réduit, produisant la formation d'une première couche organique de radicaux anioniques immobilisés en surface par un lien covalent (Figure 6).³⁶ Une polymérisation anionique à partir des espèces présentes en solution permet la croissance de la couche.³⁷

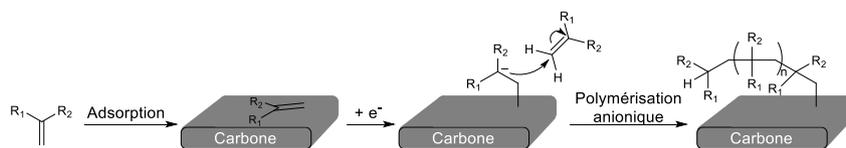


Figure 6: Réduction de dérivés vinyliques.

Néanmoins, certaines limitations concernant cette technique sont à préciser. En effet, l'épaisseur résultant de la croissance de la couche ne peut être régulée que par la concentration des monomères présents en solution. De plus, malgré quelques développements plus récents, cette procédure de modification exige le plus souvent de travailler en boîte à gants en absence d'eau et d'oxygène, notamment en raison du potentiel très négatif qu'il est nécessaire d'imposer pour réduire les dérivés vinyliques.

Malgré un intérêt très ancien pour l'électrochimie des dérivés halogénés, ce n'est qu'en 2012 que Jacques Simonet a démontré la possibilité de fonctionnaliser des substrats carbonés par réduction de dérivés halogénés.³⁸ Par analogie avec la modification des surfaces carbonées par oxydation des alcools, l'auteur propose de considérer l'électrode de carbone réduite en milieu organique comme une surface nucléophile qui permet la capture d'électrophiles en solution tels que des dérivés halogénés (Figure 7).

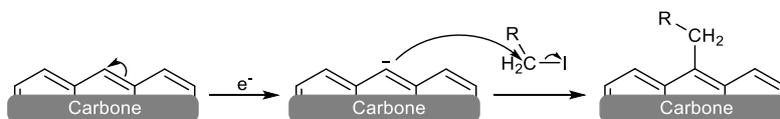


Figure 7: Électrogreffage par réduction du substrat carboné.

Depuis, cette procédure a été récemment étendue à la modification de métaux nobles, mais le mécanisme qui n'est pas encore résolu semble faire intervenir une espèce radicalaire.³⁹

³⁶ G. Lecayon, Y. Bouizem, C. Le Gressus, C. Reynaud, C. Boiziau, C. Juret, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *91*, 506–510.

³⁷ S. Palacin, C. Bureau, J. Charlier, G. Deniau, B. Mouanda, P. Viel, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1468–1481.

³⁸ (a) D. Lorcy, K.-S. Shin, M. Guerro, J. Simonet, *Electrochim. Acta* **2013**, *89*, 784–791 ; (b) V. Jouikov, J. Simonet, *J. Appl. Electrochem.* **2012**, *42*, 527–537.

³⁹ J. Simonet, V. Jouikov, *Electrochem. Commun.* **2014**, *38*, 65–67.

Les sels d'onium

Le cas particulier des sels de diazonium

Le groupe de Jean Pinson a rapporté en 1992 une procédure de modification permettant l'introduction d'une grande variété de fonctions dans des conditions très douces par réduction de sels d'aryldiazonium (Figure 8).⁴⁰ Cette procédure a depuis été largement explorée.⁴¹ Il est à noter toutefois que leurs homologues aliphatiques sont très peu utilisés en raison de leur grande instabilité. Récemment, des travaux sur la fonctionnalisation de surfaces de cuivre par réduction de sels d'alkyldiazonium ont cependant été rapportés.⁴²

La réduction monoélectronique des sels de diazonium conduit, après dédiazotation homolytique, à la formation du radical aryle correspondant. Ce dernier, produit au voisinage de la surface de l'électrode, forme une liaison covalente avec le substrat (Figure 8). Le très faible potentiel de réduction des sels de diazonium (environ 0 V vs ECS) permet le greffage d'une très grande variété de molécules, parmi lesquelles des composés fragiles issus du vivant.⁴³

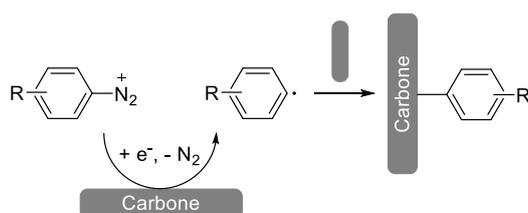


Figure 8: Électrogreffage par réduction de sels d'aryldiazonium.

Selon leur stabilité, variable en fonction du contre-anion et des substituants présents sur le cycle aromatique, les sels d'aryldiazonium peuvent être isolés ou générés *in situ* par action d'un ion nitrosonium NO⁺ (Figure 9 A) produit à partir de sels nitreux ou de composés nitrosés (NOClO₄, NOCl, NOBF₄...) en milieux aqueux acides (Figure 9 B) ou à partir d'un alkylnitrite en milieux organiques (Figure 9 C).⁴⁴

⁴⁰ M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5883–5884.

⁴¹ J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 429–439.

⁴² D. Hetemi, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. Podvorica, *Electrochem. Commun.* **2016**, *68*, 5–9.

⁴³ (a) B. P. Corgier, A. Laurent, P. Perriat, L. J. Blum, C. A. Marquette, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4108–4110 ; (b) H. Smida, E. Lebègue, J.-F. Bergamini, F. Barrière, C. Lagrost, *Bioelectrochemistry* **2018**, *120*, 157–165.

⁴⁴ S. Baranton, D. Bélanger, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6961–6967.

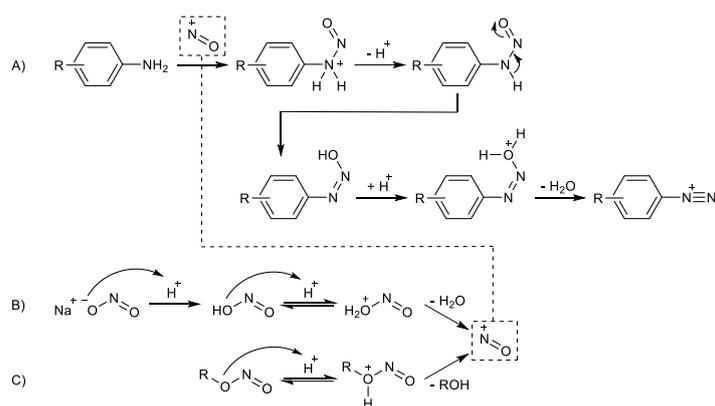


Figure 9: A) Mécanisme de formation d'un sel de diazonium. Formation de l'ion nitrosyle en milieu aqueux B) et en milieu organique C).

La principale limitation de cette procédure de fonctionnalisation concerne l'instabilité des sels de diazonium dans les milieux basiques ou neutres.⁴⁵ À ce titre, des travaux sur la diazotation de dérivés aniline modifiée en position *para* par des groupements acides organiques ont permis la préparation des sels de diazonium correspondant en milieu faiblement acides.⁴⁶

Les sels de diazonium comme initiateurs de radicaux

Comme énoncé antérieurement, l'électrogreffage de dérivés vinyliques est souvent réalisé en boîte à gants. Plutôt que de réduire les dérivés vinyliques à l'électrode, une alternative consiste à utiliser les sels d'aryldiazonium comme initiateurs de radicaux afin de faciliter la réduction des dérivés vinyliques et permettre leur immobilisation dans des conditions plus douces (Figure 10).⁴⁷

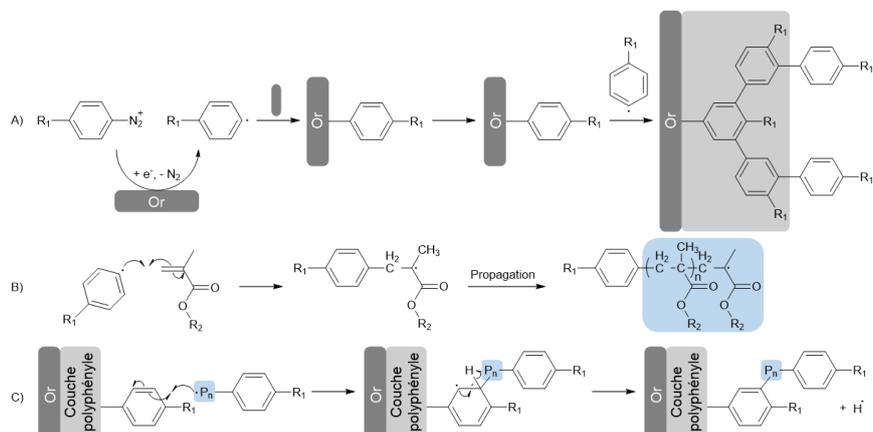


Figure 10: Électrogreffage cathodique de dérivés vinyliques assisté par greffage de sels de diazonium.

⁴⁵ E. S. Lewis, H. Suhr, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1367–1371.

⁴⁶ (a) E. Lebègue, L. Madec, T. Brousse, J. Gaubicher, E. Levillain, C. Cougnon, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12221–12223 ; (b) E. Lebègue, T. Brousse, J. Gaubicher, C. Cougnon, *Electrochim. Acta* **2013**, *88*, 680–687 ; (c) J. A. Belmont, R. M. Amici, C. P. Galloway, **1998**, US5851280A.

⁴⁷ (a) G. Deniau, L. Azoulay, L. Bougerolles, S. Palacin, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5421–5428 ; (b) L. Tessier, G. Deniau, B. Charleux, S. Palacin, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4261–4274.

Un sel d'aryldiazonium est tout d'abord réduit pour produire après dédiazotation le radical aryle correspondant. Ce dernier se greffe ensuite sur la surface comme exposé précédemment, et une couche polyphénylique est souvent formée en raison de la grande réactivité du radical aryle (Figure 10 A). Un monomère vinylique est ensuite ajouté en solution aqueuse. Une réaction a alors lieu entre le radical aryle et le monomère pour former un macroradical (Figure 10 B). Dans une dernière étape, les macroradicaux peuvent réagir avec la couche polyphénylique préalablement greffée sur la surface (Figure 10 C).

Le groupe de Fetah I. Podvorica a rapporté un autre exemple de modification de surface assistée par un sel de diazonium utilisé comme initiateur de radicaux.⁴⁸ Dans cette séquence, le sel de diazonium réagit avec l'acétonitrile utilisé comme solvant pour former une couche cyanométhyles à la surface de l'électrode. Le mécanisme de greffage proposé dans la littérature est représenté Figure 11.

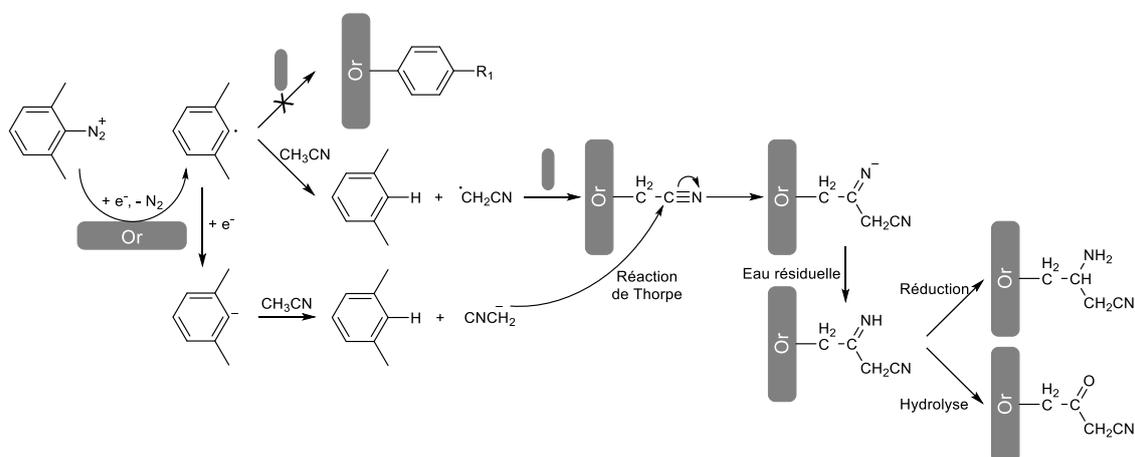


Figure 11: Électrogreffage cathodique de radicaux cyanométhyles.

Dans ce travail, le sel de diméthylbenzènediazonium est choisi pour éviter, par encombrement stérique, l'attaque directe du radical aryle sur la surface de l'électrode. Dans ces conditions, le radical aryle produit au voisinage de l'électrode fait l'abstraction d'un atome d'hydrogène du solvant pour générer un radical cyanométhyle qui se greffe sur la surface. Dans un second temps, un anion cyanométhyle peut attaquer la première couche déposée selon une réaction de Thorpe.⁴⁹ La surface modifiée peut ensuite être protonée par une très petite quantité d'eau présente dans le solvant ou par un hydrogène du solvant, provoquant la régénération de l'anion cyanométhyle. La fonction imine peut finalement être hydrolysée pour former une fonction cétone ou bien être réduite en amine.⁵⁰

⁴⁸ A. Berisha, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, S. Ustaze, F. I. Podvorica, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2962–2969.

⁴⁹ S. Lin, J. March, *Marchs Adv. Org. Chem. 5th Ed Wiley Intersci. N. Y.* **2001**, 1238.

⁵⁰ M. Largeron, A. Chiaroni, M-B. Fleury, *Chem. – Eur. J.* **2007**, *14*, 996–1003.

Les autres sels d'onium

Les sels de diazonium, très largement utilisés pour la modification de surfaces, appartiennent à la famille des sels d'onium, dont font également partie les sels d'ammonium,⁵¹ de sulfonium,⁵² d'arsonium, de stibonium,⁵³ de phosphonium, de iodonium, de bromonium, et de xénonium. Dans la littérature, une comparaison électrochimique des sels perfluorés d'aryle phosphonium, iodonium, bromonium, diazonium et xénonium a été réalisée. Les potentiels de réduction respectifs de ces sels sont présentés dans le Tableau I.⁵⁴

Tableau I: Potentiels de réduction de sels de tetrafluoroborate tetrafluorophénylonium.

Sel d'onium	Formule Brute	Ep / V vs ECS
Phosphonium	$[(C_6F_5)_4P]^+ [BF_4]^-$	- 0,73
Bromonium	$[(C_6F_5)_2Br]^+ [BF_4]^-$	+ 0,05
Iodonium	$[(C_6F_5)_2I]^+ [BF_4]^-$	+ 0,05
Diazonium	$[C_6F_5N_2]^+ [BF_4]^-$	+ 0,15
Xénonium	$[C_6F_5Xe]^+ [BF_4]^-$	+ 0,45

Sur électrode de carbone vitreux, dans l'acétonitrile + 0.1 M nBu₄NPF₆

Comme nous pouvons le voir dans le Tableau I, les groupes de Ignat'ev et Frohn ont montré en 1998 que les sels de xénonium sont les plus faciles à réduire. Cependant, il est à noter que cette étude est en contradiction avec les résultats rapportés par les mêmes auteurs sur l'étude de sels de xénonium partiellement halogénés.⁵⁵ À l'exception de ces deux travaux, la réduction des sels de xénonium n'a pas été appliquée à la modification de surface et leur comportement électrochimique reste encore mal compris. Les sels de sulfonium, de phosphonium et d'aryliodonium ont en revanche fait l'objet d'un plus grand nombre d'études. Dès les années 70, le groupe de Jean-Michel Savéant rapporte des travaux sur la réduction de cation alkyltriphénylphosphonium.⁵⁶ À cette époque, comme l'indique Jacques Simonet, la passivation de l'électrode de carbone a été attribuée à la formation d'ylures provoquée par une déprotonation induite par une base électrogénérée.⁵⁷ Depuis, cette procédure a été étendue à la modification de surfaces de silicium par des groupements alkyles issus

⁵¹ D. Wang, J. M. Buriak, *Surf. Sci.* **2005**, *590*, 154–161.

⁵² C. P. Andrieux, M. Robert, F. D. Saeva, J.-M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7864–7871.

⁵³ M. D. Morris, P. S. McKinney, E. C. Woodbury, *J. Electroanal. Chem.* **1959** **1965**, *10*, 85–94.

⁵⁴ S. Datsenko, N. Ignat'ev, P. Barthen, H.-J. Frohn, T. Scholten, T. Schroer, D. Welting, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1669–1673.

⁵⁵ D. Naumann, R. Gnann, N. Ignat'ev, S. Datsenko, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *621*, 851–853.

⁵⁶ J. M. Saveant, Su Khac Binh, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1242–1248.

⁵⁷ E. A. H. Hall, J. Simonet, H. Lund, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1979**, *100*, 197–203.

de cations tétraalkylphosphonium.⁵⁸ Deux mécanismes sont proposés selon que l’on considère la réduction du sel d’onium ou du substrat silicium (Figure 12). Le sel de phosphonium peut être réduit pour former une espèce radicalaire capable de se greffer sur la surface (Figure 12 A). Il est également possible que le substrat soit réduit pour former un anion silicium sur la surface qui est capable d’effectuer une attaque nucléophile sur le sel d’onium (Figure 12 B).

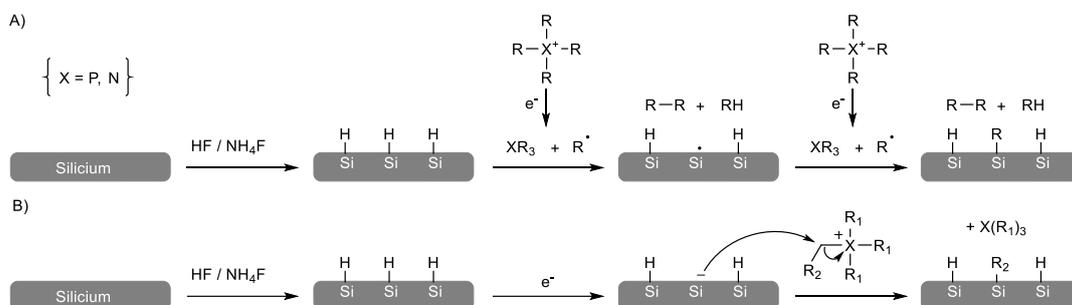


Figure 12: Mécanismes envisagés selon la référence⁵⁷ lors du greffage cathodique à partir de sels de phosphonium et d’ammonium.

Les sels d’ammonium ont également été greffés sur substrat de silicium et un mécanisme radicalaire similaire à celui des sels de phosphonium a été proposé.

La modification de substrat à partir de sels de sulfonium a été rapportée notamment par le groupe de Jean-Michel Savéant en 1994 (Figure 13).⁵⁹

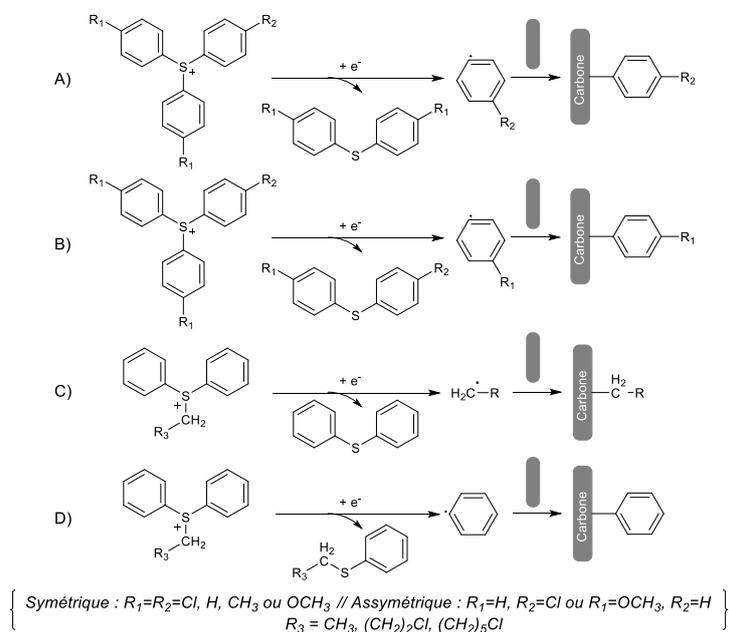


Figure 13: Électrogreffage par réduction de sels de triarylsulfonium (A, B) symétrique et asymétrique et de sels de diarylalkylsulfonium (C, D).

⁵⁸ D. Wang, J. M. Buriak, *Surf. Sci.* **2005**, *590*, 154–161.

⁵⁹ C. P. Andrieux, M. Robert, F. D. Saeva, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7864–7871.

À titre d'exemple, le sel de triphénylsulfonium se réduit à $-1,52$ V vs ECS et une rapide passivation de l'électrode est observée.⁶⁰ Cependant, la présence de trois groupements carbonés liés à l'atome de soufre oblige à respecter des règles de sélectivité pour les sels de sulfonium asymétriques. L'impact de la substitution de l'atome de soufre sur le greffage de substrats carbonés a notamment été étudié par le groupe de Steen Uttrup Pedersen en 2007.⁶¹ Ainsi, dans ces travaux il a été possible de déterminer que pour les sels d'alkyldiphénylsulfonium il y avait à la fois le greffage de chaînes alkyles et de cycles aromatiques.

La réduction des sels d'iodonium et de bromonium conduit également à un greffage sur surface de carbone⁶² (Figure 14) ou de silicium⁶³ selon un mécanisme similaire. À noter toutefois que les sels d'iodonium et de bromonium sont légèrement plus faciles à réduire que les sels de sulfonium. Par exemple, le diphenyliodonium tétrafluoroborate se réduit à -1 V vs ECS.

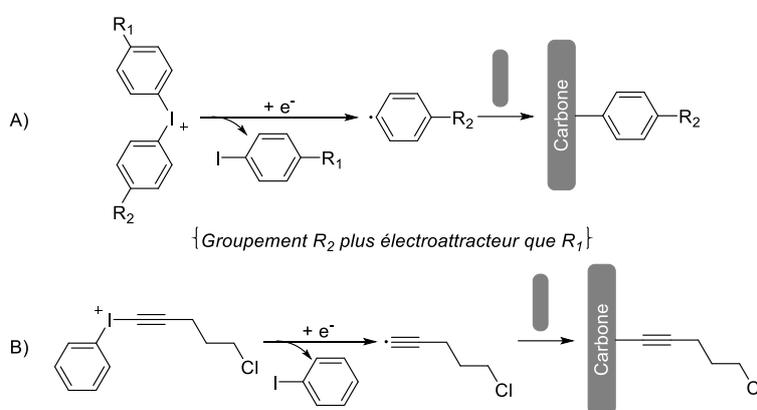


Figure 14: Electrograftage par réduction de sels d'iodoniums.

La réduction monoélectronique du sel iodé conduit à la formation d'un composé neutre halogéné et à un radical aryle capable de se greffer sur la surface (Figure 14 A). Comme pour les sels de sulfonium, différentes couches organiques peuvent être déposées en surface dans le cas où le précurseur est un sel de diaryliodonium asymétrique. Cependant il est possible d'orienter sélectivement le greffage d'un des deux groupements aryles selon les propriétés électroniques des substituants sur les noyaux aromatiques. Comparé aux sels de diazonium, le principal intérêt de l'utilisation de ces précurseurs est qu'ils permettent la modification du substrat par des chaînes alkyles (Figure 14 B), ce qui ne peut pas être réalisé avec les sels d'alkyldiazonium en raison de leur instabilité.

⁶⁰ J. A. Kampmeier, A. M. Hoque, F. D. Saeva, D. K. Wedegaertner, P. Thomsen, S. Ullah, J. Krake, T. Lund, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10015–10022.

⁶¹ K. H. Vase, A. H. Holm, K. Norrman, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *Langmuir* **2008**, *24*, 182–188.

⁶² (a) K. H. Vase, A. H. Holm, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *Langmuir* **2005**, *21*, 8085–8089 ; (b) K. H. Vase, A. H. Holm, K. Norrman, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *Langmuir* **2007**, *23*, 3786–3793.

⁶³ S. M. Dirk, S. Pylypenko, S. W. Howell, J. E. Fulghum, D. R. Wheeler, *Langmuir* **2005**, *21*, 10899–10901.

De manière plus anecdotique, des travaux portant sur la réduction de sels de tétraphénylstibonium et tétraphénylarsonium ont également été effectués sur électrode de mercure.⁶⁴ Les auteurs ont démontré que la surface de mercure était après réduction du sel, recouverte par une couche polyphényle.

Malgré le très grand nombre de précurseurs oxydables et réductibles applicables au greffage de surfaces, le greffage électro-induit est limité aux substrats qui peuvent être mis en forme et être manipulés comme des électrodes. Lorsque l'électrogreffage est impossible, certaines de ces procédures ont pu être adaptées à la fonctionnalisation spontanée de surface.

1.2 Greffage spontané

Depuis plusieurs décennies, des travaux ont rapporté la possibilité de greffer des films organiques sur des substrats carbonés de manière non électrochimique.⁶⁵ En pratique, les surfaces sont modifiées spontanément par simple trempage du substrat dans une solution contenant la molécule à immobiliser. Pour cette application, les sels de diazonium et les amines primaires sont couramment utilisées. D'autres procédures faisant intervenir des alcènes, des alcynes, des azotures et des diazirines sont également rapportées.

Les sels d'aryldiazonium

En raison du faible potentiel de réduction des sels d'aryldiazonium en valeur absolue (voisin de 0 V vs ECS),⁶⁶ les substrats conducteurs peuvent être modifiés par réduction spontanée des sels de diazonium en solution, ce qui autorise la fonctionnalisation de matériaux tels que des poudres qui sont difficilement manipulables comme électrodes.⁶⁷

Bien que le mécanisme de greffage spontané des sels de diazonium reste controversé, il est admis que le niveau de Fermi du substrat est suffisamment haut pour permettre leur réduction spontanée (sans activation électrochimique).⁶⁸ Le matériau conducteur se comporte ainsi comme donneur d'électrons. Toutefois, certains travaux suggèrent que les fonctions chimiques présentes sur la surface favorisent le greffage des molécules. Notamment, les fonctions oxygénées, souvent

⁶⁴ M. D. Morris, P. S. McKinney, E. C. Woodbury, *J. Electroanal. Chem.* 1959 **1965**, 10, 85–94.

⁶⁵ F. Barrière, A. J. Downard, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, 12, 1231–1244.

⁶⁶ S. Baranton, D. Bélanger, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 24401–24410.

⁶⁷ (a) K. H. Vase, A. H. Holm, K. Norrman, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *Langmuir* **2007**, 23, 3786–3793 ; (b) A. Adenier, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, C. Vautrin-UI, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 491–501 ; (c) M. Weissmann, S. Baranton, C. Coutanceau, *Langmuir* **2010**, 26, 15002–15009.

⁶⁸ (a) H. C. Choi, M. Shim, S. Bangsaruntip, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9058–9059 ; (b) M. Toupin, D. Bélanger, *Langmuir* **2008**, 24, 1910–1917 ; (c) J. Chen, M. Wang, B. Liu, Z. Fan, K. Cui, Y. Kuang, *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 11775–11779.

présentes sur les surfaces de carbone semblent favoriser le processus galvanique en ajustant la valeur du potentiel d'abandon de la surface.⁶⁹

Ainsi, une diminution du taux d'oxygène (décarboxylation concertée avec le greffage du cation diazonium) présent sur le carbone a été observée par Mathieu Toupin et Daniel Bélanger lors d'un greffage.⁷¹ Plus récemment, Alison J. Downard a proposé que le greffage spontané des sels de diazonium s'effectue selon deux mécanismes opérant dans des échelles de temps différentes afin de rendre compte de la formation de multicouches. Dans un premier temps, la surface du substrat est modifiée par attaque de radicaux produits par dédiazotation homolytique, puis la génération d'espèces chargées produites en solution par dédiazotation hétérolytique permet la croissance de la couche organique déposée.⁷⁰ Ce processus permet d'expliquer la passivation rapide de la surface, suivie de l'augmentation progressive du potentiel d'abandon du substrat. Des études comparées de surfaces modifiées spontanément et par activation électrochimique ont montré par caractérisations électrochimiques, microscopie à force atomique (AFM) et spectrométrie photoélectronique à rayon X (XPS) que le greffage spontané de sels de diazonium conduisaient à des taux de recouvrement plus faibles.⁷¹ Afin de maximiser le taux de greffage, l'utilisation d'agents réducteurs en solution a été étudiée par le groupe de Richard G. Compton. À cette fin, l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2) a été employé afin de permettre la génération de radicaux aryles capables de fonctionnaliser des poudres de carbone (Figure 15).⁷²

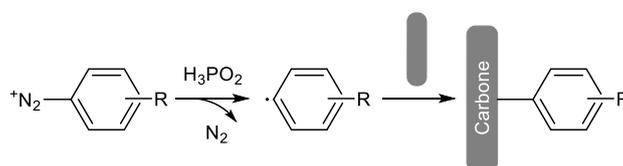


Figure 15: Fonctionnalisation spontanée de sels d'aryldiazonium assistée par agents réducteurs.

⁶⁹ M. Toupin, D. Bélanger, *Langmuir* **2008**, *24*, 1910–1917.

⁷⁰ J. Lehr, B. E. Williamson, A. J. Downard, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6629–6634.

⁷¹ F. Barrière, A. J. Downard, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 1231–1244.

⁷² (a) M. Pandurangappa, N. S. Lawrence, R. G. Compton, *The Analyst* **2002**, *127*, 1568–1571 ; (b) G. G. Wildgoose, H. C. Leventis, I. J. Davies, A. Crossley, N. S. Lawrence, L. Jiang, T. G. J. Jones, R. G. Compton, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2375–2382.

Les amines

Le greffage spontané d'amines primaires, secondaires et tertiaires par simple trempage a été rapporté pour la première fois, à notre connaissance, par le groupe de Daniel A. Buttry dans la fin des années 1990 (Figure 16).⁷³

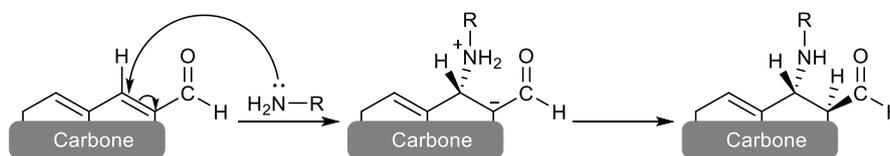


Figure 16: Greffage spontané d'alkylamine sur substrat carboné.

Dans ce travail, des fibres de carbone ont été modifiées au reflux d'un solvant aminé ou dans le THF en présence d'une forte concentration d'amine pendant un temps relativement long. Le mécanisme proposé est une addition nucléophile de l'amine par réaction d'addition de Michael (Figure 16) faisant intervenir les fonctions oxygénées de surface. Les travaux d'Illuminada Gallardo ont plus récemment rapporté le greffage d'alkylamine sur une surface carbonée.⁷⁴ Contrairement aux études réalisées par Buttry, la modification est réalisée à température ambiante dans de l'acétonitrile. Dans cette même étude, la comparaison avec une surface modifiée électrochimiquement montre que la modification spontanée est beaucoup plus faible et lente.

L'équipe de Jacques Moiroux a publié à la fin du 20^{ème} siècle une méthode simple pour greffer spontanément des amines sur un substrat carboné.⁷⁵ Celle-ci consiste à polir des plaques de carbone vitreux en présence d'ammoniac pour permettre d'obtenir une surface aminée capable de réagir par couplage peptidique avec des esters activés (Figure 17). Avec la même approche, les groupes d'Anson⁷⁶ et Murray⁷⁷ ont fait réagir une surface de carbone oxydée par plasma, à des vapeurs d'amines. À noter que le groupe de Royce W. Murray a également décrit la possibilité de greffer des alcènes par cette même méthode. Enfin, une comparaison entre cette procédure de modification spontanée par action d'ammoniac et un électrogreffage de sels de diazonium a été effectuée par le groupe de Jean Talarmin.⁷⁸ Les taux de recouvrement obtenus par modification spontanée sont plus faibles et la fonctionnalisation chimique de la surface semble moins bien définie, probablement en raison de la présence de fonctions chimiques variées sur la surface.

⁷³ D. A. Buttry, J. C. M. Peng, J.-B. Donnet, S. Rebouillat, *Carbon* **1999**, *37*, 1929–1940.

⁷⁴ I. Gallardo, J. Pinson, N. Vilà, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19521–19529.

⁷⁵ A. Anne, B. Blanc, J. Moiroux, J. M. Savéant, *Langmuir* **1998**, *14*, 2368–2371.

⁷⁶ N. Oyama, A. P. Brown, F. C. Anson, **1978**, *87*, 435–441.

⁷⁷ R. Nowak, *J. Electroanal. Chem.* **1978**, *94*, 219–225.

⁷⁸ V. Vijaikanth, J.-F. Capon, F. Gloaguen, P. Schollhammer, J. Talarmin, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 427–430.

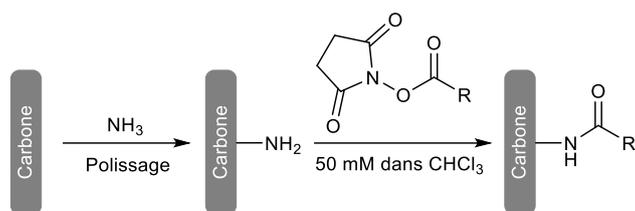


Figure 17: Greffage spontané d'amines par action d'ammoniac.

Les dérivés vinyliques et éthynyliques

Au début des années 2000, de nombreux groupes se sont intéressés aux greffages spontanés par activation thermique d'alcènes ou d'alcynes. Richard L. McCreery a été le premier à démontrer la modification de surface carbonée (PPF) par activation thermique d'alcènes et d'alcynes (Figure 18).⁷⁹

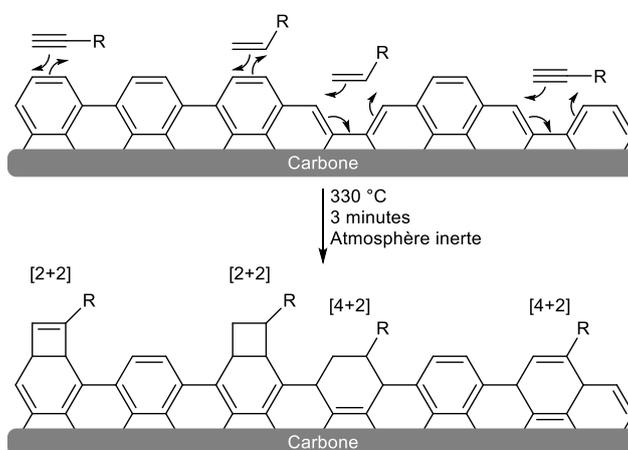


Figure 18: Greffage spontané d'alcène et d'alcyne sur surface carbonée activée thermiquement.

Même si le mécanisme de greffage reste mal compris, les auteurs suspectent la génération de radicaux sur la surface capables de réagir avec les alcynes et alcènes présents en solution par cycloadditions de Diels-Alder [4+2] et [2+2]. À noter que cette procédure, contrairement à l'utilisation des sels de diazonium, permet d'effectuer le greffage de chaînes alkyles.

D'autres travaux, publiés par le groupe de Robert J. Hamers, ont démontré la possibilité d'effectuer un photogreffage d'alcène sur surface d'or⁸⁰ puis sur surface carbonée⁸¹ (Figure 18).

⁷⁹ S. Ssenyange, F. Anariba, D. F. Bocian, R. L. McCreery, *Langmuir* **2005**, *21*, 11105–11112.

⁸⁰ T. L. Lasseter, W. Cai, R. J. Hamers, *Analyst* **2004**, *129*, 3–8.

⁸¹ B. Sun, P. E. Colavita, H. Kim, M. Lockett, M. S. Marcus, L. M. Smith, R. J. Hamers, *Langmuir* **2006**, *22*, 9598–9605.

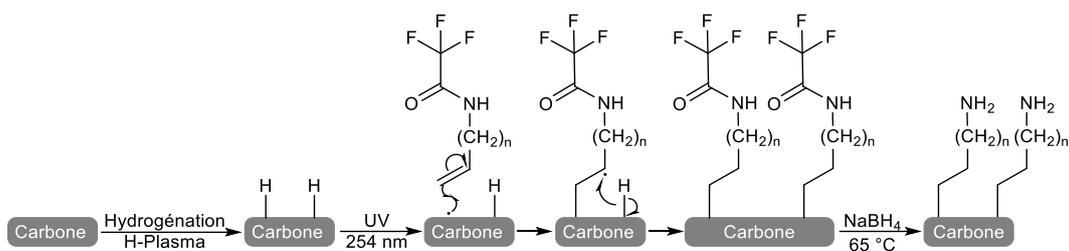


Figure 19: Photogreffage d'alcène sur substrat carboné.

Dans cette procédure, une surface carbonée hydrogénée sous rayons plasma en présence d'alcènes est irradiée à 254 nm pendant 12 heures sous atmosphère inerte permettant de générer des radicaux sur la surface et ainsi permettre la formation de liaisons C-C.⁸² Le substrat est ensuite rincé et plongé dans une solution réductrice (NaBH_4) à 65 °C afin d'obtenir une surface aminée protégée par un groupement trifluoroacétyle. Le greffage covalent a été confirmé grâce à des analyses IR permettant de voir la disparition du signal correspondant à la double liaison. À noter que le groupe d'Alison J. Downard a depuis effectué un photogreffage selon la même procédure avec des composés acétyléniques.⁸³

Les dérivés azotures et diazirines

La technique de photogreffage a également été transposée aux azotures et diazirines par le groupe de Werner G. Kuhr, par production sous irradiation de nitrènes et carbènes capables de réagir avec une surface carbonée.⁸⁴ Dans ce travail, un dérivé d'azoture (la photobiotine) est irradiée, produisant le nitrène correspondant qui réagit avec les liaisons C-H et O-H présentes sur la surface. Cependant, les auteurs ont relevé que les taux de greffage obtenus sont relativement faibles en raison de la faible teneur en liaisons C-H et O-H sur la surface. Une alternative consiste à utiliser des dérivés diazirines qui réagissent avec des liaisons C=C et C-C du substrat, présentes en quantité plus importante.

Plus récemment, la réaction spontanée d'azotures halogénés sur une surface de graphène a été démontrée par le groupe de Christopher E. D. Chidsey (Figure 20).⁸⁵

⁸² B. M. Nichols, J. E. Butler, J. N. Russell,, R. J. Hamers, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20938–20947.

⁸³ S. S. C. Yu, A. J. Downard, *Langmuir* **2007**, *23*, 4662–4668.

⁸⁴ (a) N. Dontha, W. B. Nowall, W. G. Kuhr, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 2619–2625 ; (b) W. B. Nowall, N. Dontha, W. G. Kuhr, *Biosens. Bioelectron.* **1998**, *13*, 1237–1244.

⁸⁵ A. Devadoss, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5370–5371.

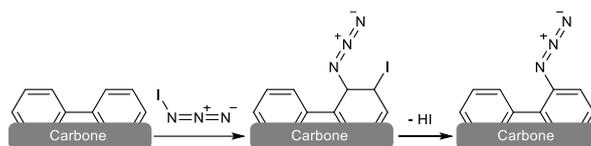


Figure 20: Photogreffage spontané d'azotures sur surface de carbone.

La surface est immergée dans une solution d'acétonitrile contenant l'azote. Le mécanisme de greffage proposé consiste en une addition de type Hassner sur une double liaison C=C, suivie d'une élimination de l'halogène hydrogéné. La surface est alors munie de fonctions azotures capables de réagir ultérieurement avec des alcynes vrais par des réactions de chimie clic.

Au vu de l'état de l'art non exhaustif des procédures de modification de surface évoquées précédemment, un grand nombre de groupements réactionnels peuvent être utilisés comme fonction d'accroche sur des surfaces variées. Pour cette application, les amines, faciles à diazoter et présentes sur un très grand nombre de molécules issues du vivant, sont les plus couramment utilisées. Cependant, un mauvais contrôle du greffage conduit le plus souvent au dépôt de multicouches.⁸⁶ En particulier, sous activation électrochimique, les mécanismes de greffage font intervenir des espèces radicalaires très réactives qui peuvent réagir sur les premières molécules greffées (Figure 21 A-C).

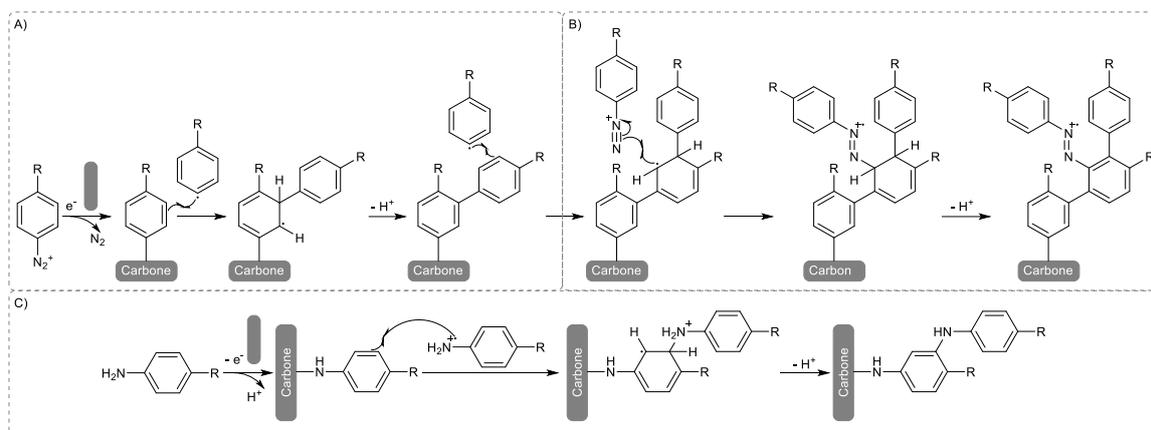


Figure 21: Formation de multicouche par réduction de sel d'aryldiazonium avec la réactivité des radicaux A), par formation de pont azoïque B), par oxydation d'arylamine avec la réactivité des radicaux C).

En raison des multiples réactions qui peuvent avoir lieu lors du greffage, des films organiques d'épaisseur non contrôlée sont obtenus avec une organisation mal définie. Or, un grand nombre d'études démontrent que l'organisation et l'épaisseur de la couche déposée sur le substrat gouvernent l'expression de ses propriétés (réactivité chimique, transfert électronique, perméabilité de la couche organique...). Pour certaines applications spécifiques, il est donc nécessaire de limiter la modification de surface au dépôt d'une monocouche.

⁸⁶ P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica, S. Verneyre, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4570–4575.

2 Relations structures – propriétés du film organique greffé

Les propriétés extrinsèques d'un substrat modifié sont à la fois gouvernées par l'organisation et par la composition du film organique déposé. Ainsi, des stratégies de contrôle du greffage ont été développées et des études portant sur le design de la molécule organique greffée ont été effectuées.

2.1 Stratégies du contrôle de l'épaisseur : obtention d'une monocouche

Pour certaines applications, la formation d'une monocouche sur une surface est primordiale. En effet, le greffage de couches minces permet un transfert électronique plus rapide entre le substrat et une espèce redox présente en solution ou confinée en surface. Ce facteur est notamment très important dans les applications telles que les capteurs électrochimiques ou en électrocatalyse. Depuis plusieurs années, des travaux se sont intéressés au contrôle du dépôt d'une couche organique à la surface d'un substrat et plusieurs stratégies ont été développées, basées sur le contrôle de la charge consommée au cours du dépôt, la diffusion des espèces dans les liquides ioniques, la capture des radicaux libres produit au voisinage de la surface, le clivage de ponts disulfures ou encore l'encombrement stérique des molécules à immobiliser.⁸⁷

2.1.1 Contrôle de la charge consommée au cours du dépôt

Au début des années 2000, le groupe de Philippe Allongue a décrit une méthode permettant l'obtention de monocouche sur surface de silicium grâce au contrôle de la charge consommée au cours de la modification cathodique ou anodique.⁸⁸ Selon les auteurs, des multicouches sont obtenues dès que la charge électrochimique consommée dépasse une valeur critique Q^* qui dépend du potentiel appliqué et des substituants présents sur la molécule. Il est alors possible d'obtenir un film organique dont l'épaisseur est proche de la monocouche en limitant la charge consommée ($Q < Q^*$).⁸⁹

2.1.2 Contrôle par limitation de la diffusion des espèces

Lors de l'électrogreffage d'une surface par oxydation ou réduction, la quantité de molécules présentes au voisinage de la surface de l'électrode peut être un facteur déterminant. Ainsi, l'utilisation d'un liquide ionique comme solvant a été rapporté pour limiter la diffusion des espèces réactives en solution et permettre un contrôle du greffage. Le groupe de Sabine Szunerits a dans un premier temps démontré qu'il était possible d'utiliser les liquides ioniques pour effectuer la modification d'un substrat

⁸⁷ T. Breton, A. J. Downard, *Aust. J. Chem.* **2017**, *70*, 960–972.

⁸⁸ P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, G. Cherouvrier, R. Cortès, M.-C. Bernard, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *550–551*, 161–174.

⁸⁹ E. Coulon, J. Pinson, J.-D. Bourzat, A. Commerçon, J. P. Pulicani, *Langmuir* **2001**, *17*, 7102–7106.

par réduction de sel de diazonium.⁹⁰ Puis, le groupe de Jalal Ghilane et Hyacinthe Randriamahazaka, dans les années 2000, émis la possibilité de former des monocouches, par réduction de sels de diazonium en limitant leur diffusion (Figure 22 A).⁹¹ Dans leurs travaux, les auteurs ont montré que lorsque la réduction d'un sel de diazonium est réalisée dans des liquides ioniques variés, le taux de recouvrement de la surface est corrélé à la viscosité du liquide selon une fonction inverse (Figure 22 B).⁹²

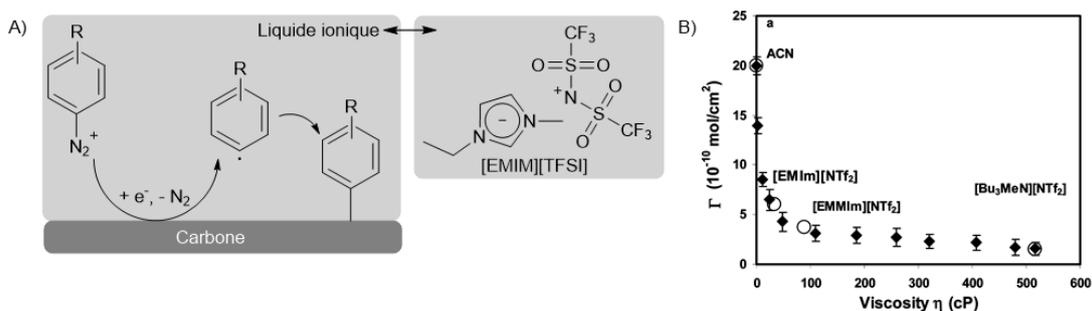


Figure 22: Fonctionnalisation contrôlée par limitation du coefficient de diffusion par action de liquides ioniques. Mécanisme et formule du liquide ionique A). Relation entre taux de recouvrement et viscosité du liquide ionique (repris de la référence⁹³) B).

Lorsque le liquide ionique utilisé a une viscosité supérieure à 100 cP, les auteurs ont démontré qu'il est possible de former des monocouches sur carbone vitreux. Plus récemment, au début des années 2010, ces travaux ont été complétés par le groupe de Daniel Bélanger (Figure 23).⁹³

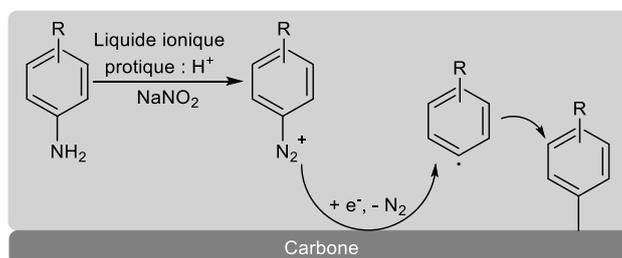


Figure 23: Modification de substrat limitée par l'usage d'un liquide ionique protoné permettant la génération in situ du radical aryle.

Dans cette étude, le sel de diazonium a été électrogénéré *in situ* à partir de l'amine correspondante dans un liquide ionique protique, pour former un film organique d'une épaisseur proche de la monocouche. Plus récemment, des études complémentaires ont été réalisées par l'équipe de Corinne Lagrost, dans un liquide ionique protique et la réduction du sel de diazonium a été effectuée

⁹⁰ P. Actis, G. Caulliez, G. Shul, M. Opallo, M. Mermoux, B. Marcus, R. Boukherroub, S. Szunerits, *Langmuir* **2008**, *24*, 6327–6333.

⁹¹ J. Ghilane, P. Martin, O. Fontaine, J.-C. Lacroix, H. Randriamahazaka, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1060–1063.

⁹² O. Fontaine, J. Ghilane, P. Martin, J.-C. Lacroix, H. Randriamahazaka, *Langmuir* **2010**, *26*, 18542–18549.

⁹³ G. Shul, C. A. C. Ruiz, D. Rochefort, P. A. Brooksby, D. Bélanger, *Electrochim. Acta* **2013**, *106*, 378–385.

par électrolyse à potentiel fixe permettant la formation d'une couche plus dense et plus compacte confirmée par AFM.⁹⁴

Une autre méthode, développée en 2011 par l'équipe de Steen U. Pedersen, consiste à générer *in situ* le radical aryle à partir d'aryltriazènes dans la couche de diffusion au voisinage de l'électrode (Figure 24).⁹⁵

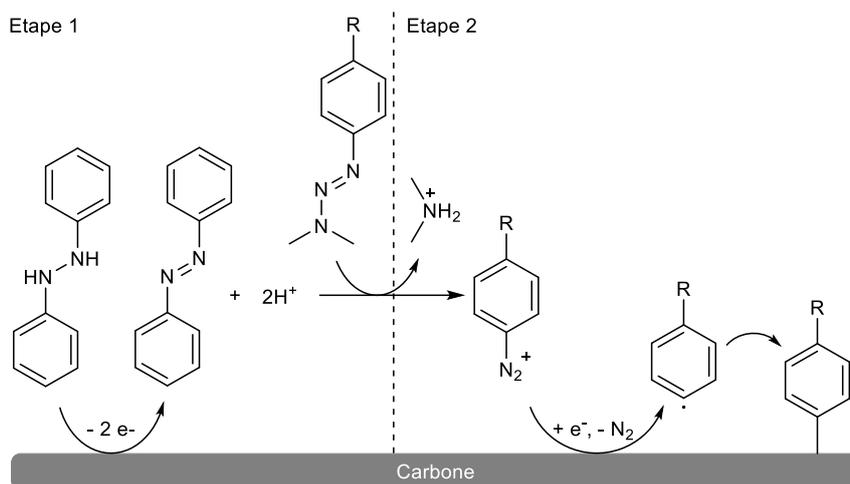


Figure 24: Limitation du greffage par formation d'un radical aryle au confinement de l'électrode en deux étapes.

Le procédé se déroule en deux étapes. L'oxydation biélectronique d'un dérivé diphenylhydrazine présent fournit les protons nécessaires à la déprotection *in situ* du sel de diazonium à l'interface électrode/électrolyte. Puis, l'électroréduction du sel de diazonium généré produit le radical aryle qui se greffe en surface. Ces réactions d'oxydation/réduction ont été également réalisées par voltampérométrie cyclique.

2.1.3 Limitation du greffage par action de piègeur de radicaux libres

Une procédure utilisant un piègeur de radicaux a été développée par le groupe de Tony Breton en 2013.⁹⁶ Au cours de l'électrogreffage par réduction de sel d'aryldiazonium sur surface carbonée, il est possible de limiter la quantité de molécules déposée par capture des radicaux aryles produit grâce à la présence de 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) en solution.

⁹⁴ J. C. Padilha, J.-M. Noël, J.-F. Bergamini, J. Rault-Berthelot, C. Lagrost, *ChemElectroChem* **2016**, *3*, 572–580.

⁹⁵ M. Kongsfelt, J. Vinther, K. Malmos, M. Ceccato, K. Torbensen, C. S. Knudsen, K. V. Gothelf, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3788–3791.

⁹⁶ T. Menanteau, E. Levillain, T. Breton, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2905–2909.

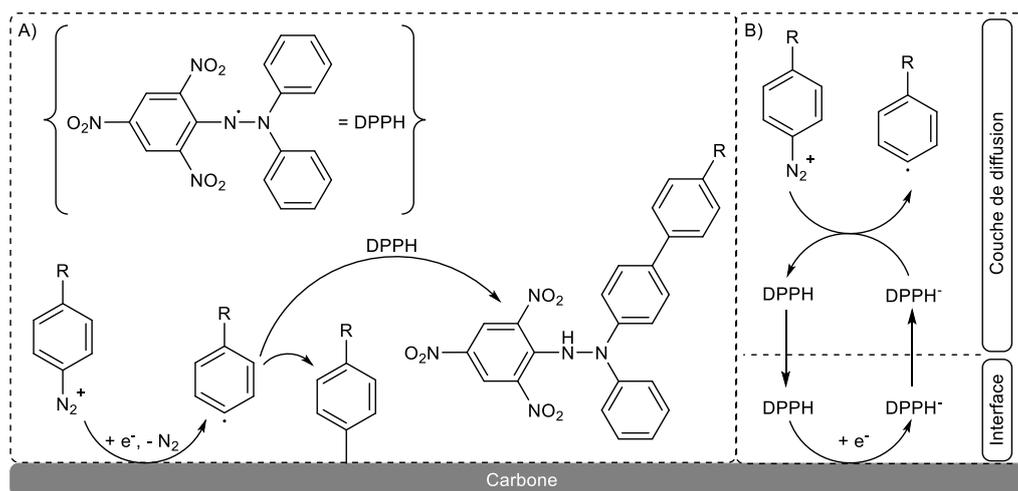


Figure 25: Greffage de monocouches organiques par action de piègeur de radicaux libres.

Le mécanisme de greffage a tout d'abord été décrit comme étant uniquement régi par les phénomènes de diffusions du cation diazonium et du piègeur de radicaux (Figure 25 A). Pour de fortes concentrations en DPPH, le greffage n'est pas supprimé et se limite progressivement au dépôt d'une monocouche. Les mêmes auteurs ont démontré que les propriétés électroniques du groupement substituant présent en position *para* sur le noyau aromatique du sel de diazonium ont un impact sur l'épaisseur de la couche déposée.⁹⁷ En effet, lorsque le groupement est électrodonneur (les travaux ont uniquement été effectués avec un groupement méthoxy) des multicouches sont obtenues tandis que lorsque le groupement est électroattracteur, la modification se limite au dépôt d'une monocouche si les processus radicalaires sont stoppés par un piègeur de radicaux.

Dans un travail plus récent, ce mécanisme a été révisé, faisant intervenir un cycle catalytique de la réduction de la DPPH (Figure 25 B).⁹⁸ L'électroréduction de la DPPH à l'électrode produit un anion DPPH⁻ capable de réduire le sel de diazonium. Ces études ont également été réalisées en greffage spontané⁹⁹ pour la modification du carbone activé Norit S-50 appliqué au stockage de l'énergie.¹⁰⁰

Plus récemment, cette procédure a été appliquée à la construction d'une plateforme monocouche sur carbone vitreux pour l'immobilisation par post-fonctionnalisation d'un motif (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxy (TEMPO).¹⁰¹ Ces travaux se concluent par l'étude de la réactivité interfaciale et du transfert électronique de la couche organique obtenue. À noter le groupe d'Alberto H. Creus a utilisé cette même procédure pour fonctionnaliser des surfaces de graphite pyrolytique

⁹⁷ T. Menanteau, M. Dias, E. Levillain, A. J. Downard, T. Breton, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 4423–4429.

⁹⁸ I. López, M. Cesbron, E. Levillain, T. Breton, *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 1197–1202.

⁹⁹ T. Menanteau, E. Levillain, T. Breton, *Langmuir* **2014**, *30*, 7913–7918.

¹⁰⁰ T. Menanteau, C. Benoît, T. Breton, C. Cougnon, *Electrochem. Commun.* **2016**, *63*, 70–73.

¹⁰¹ T. Menanteau, S. Dabos-Seignon, E. Levillain, T. Breton, *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 278–282.

hautement orienté (HOPG) avec des monocouches permettant une meilleure conductivité électronique comparée au dépôt d'une multicouche.¹⁰²

2.1.4 Contrôle du dépôt par les stratégies de déprotection et d'encombrement stérique

La première méthode permettant l'obtention d'une monocouche sur surface a été développée par le groupe de Steen U. Pedersen et Kim Daasbjerg en 2007, basée sur l'électrogreffage d'un sel de diazonium suivie d'une étape d'électrodéprotection de la couche déposée (Figure 26).¹⁰³

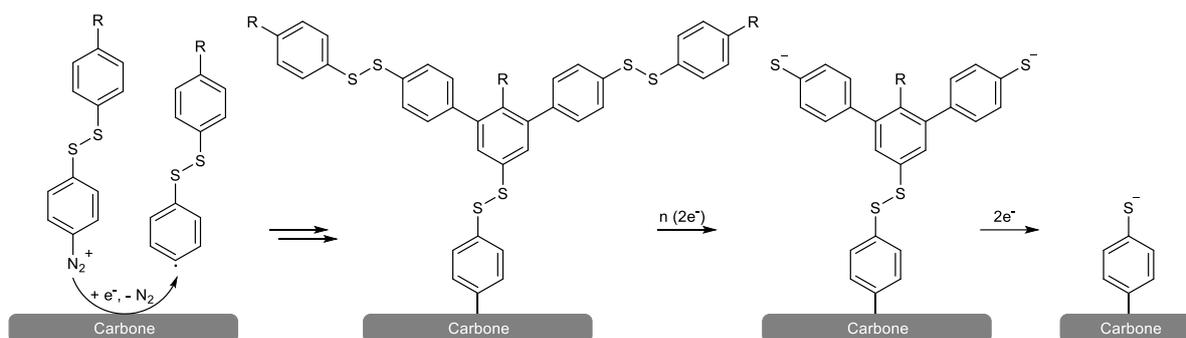


Figure 26: Formation d'une monocouche par formation puis dégradation de multicouches avec des ponts disulfures.

Cette procédure en deux étapes est basée sur le clivage électrochimique. Dans un premier temps, un greffage par électroréduction d'un sel de diazonium substitué par un pont disulfure est effectué. Les radicaux aryles produits étant très réactifs, une multicouche organique est obtenue par attaque des radicaux sur le cycle phényle le plus éloigné de la surface (les auteurs rapportent que le phényle proche de la surface n'est pas attaqué étant donné l'encombrement stérique présent). Dans un deuxième temps, une réduction du film organique est réalisée afin de couper les ponts disulfures présents au sein de la couche. Les auteurs ont ainsi montré qu'il était possible de contrôler l'épaisseur de la couche organique en modulant le nombre d'électrons fournis pour effectuer cette réduction.

Dans une autre étude, les mêmes auteurs appliquent cette procédure de formation – dégradation au greffage d'une monocouche de précurseur de benzaldéhyde sur surfaces carbonées (Figure 27 A).¹⁰⁴

¹⁰² M. C. R. González, A. G. Orive, R. C. Salvarezza, A. H. Creus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 1953–1960.

¹⁰³ L. T. Nielsen, K. H. Vase, M. Dong, F. Besenbacher, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1888–1889.

¹⁰⁴ K. Malmos, M. Dong, S. Pillai, P. Kingshott, F. Besenbacher, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4928–4936.

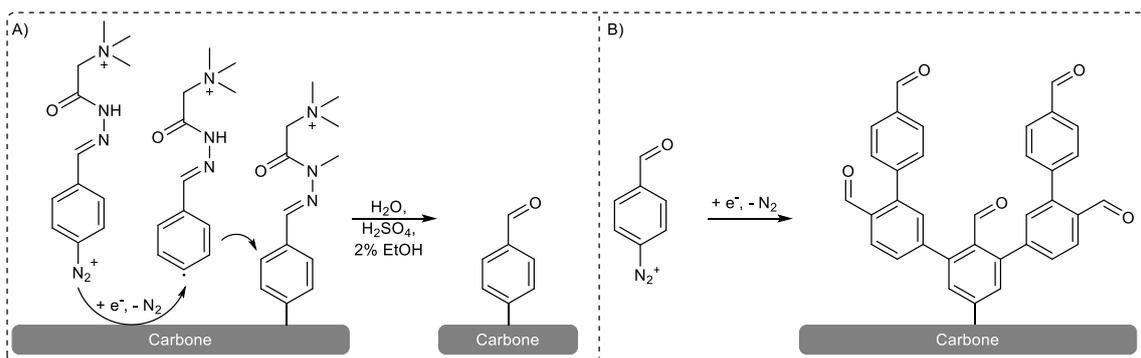


Figure 27: Formation d'une monocouche par greffage puis déprotection d'hydrazones A). Multicouches obtenues par réduction du sel de diazonium correspondant B).

Le greffage est effectué par électroréduction d'un sel de diazonium, suivie d'une déprotection des hydrazones en milieu acide, permettant l'obtention d'une monocouche benzaldéhyde en surface. Il est à noter que l'électroréduction directe du sel de diazonium conduit à la formation de couches polybenzaldehydes (Figure 27 B).

Cette stratégie de modification couplée à une déprotection d'un groupe protecteur a également été adoptée par le groupe de Philippe Hapiot au début des années 2010.¹⁰⁵ Dans leurs travaux, les auteurs ont démontré la possibilité de greffer des monocouches plus ou moins denses, à partir de sels de diazonium munis d'un groupe protecteur silylé, en faisant varier l'encombrement de ce dernier (Figure 28 A).¹⁰⁶

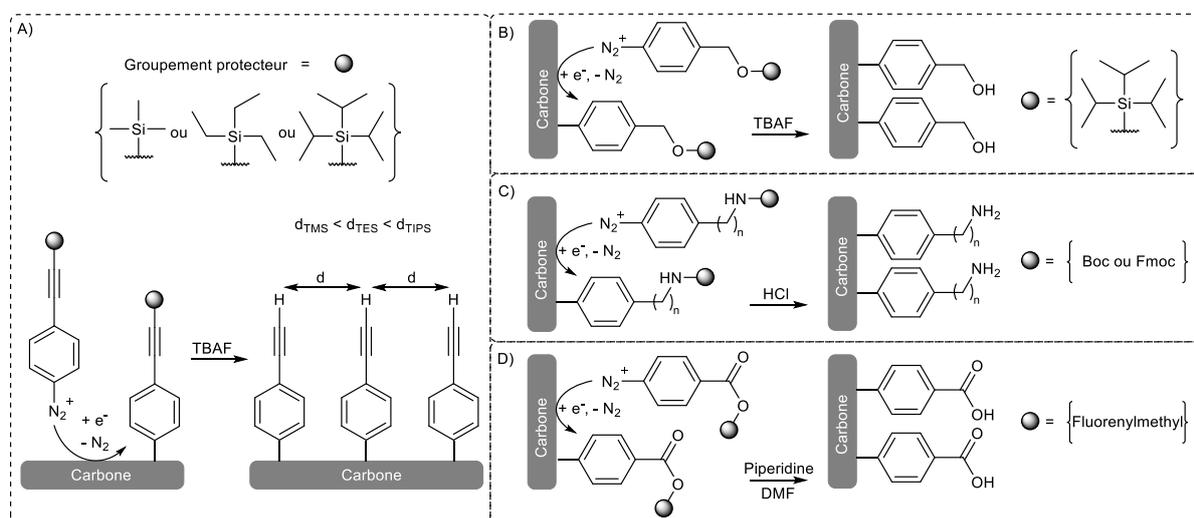


Figure 28: Greffage d'une monocouche alcyne A), alcool B), aminée C), carboxylique D) par encombrement stérique d'un groupement protecteur.

¹⁰⁵ Y. R. Leroux, H. Fei, J.-M. Noël, C. Roux, P. Hapiot, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14039–14041.

¹⁰⁶ Y. R. Leroux, P. Hapiot, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 489–495.

Après déprotection, une surface fonctionnalisée par des alcynes vrais est alors obtenue permettant d'effectuer des réactions de post-fonctionnalisation (chimie clic, couplage de Sonogashira). À noter que le groupe de T. Don Tilley a adapté cette procédure pour la formation de monocouches terminées par des fonctions alcools en greffant un sel de diazonium substitué par un éther de silyle suivi d'une déprotection en milieu fluoré (Figure 28 B).¹⁰⁷

De la même façon, les groupes de Philippe Hapiot et Alison J. Downard ont obtenu une monocouche aminée par modification – déprotection de sels de diazonium substitué par un groupement aminé protégé par des unités tert-butoxycarbonyle (Boc) ou fluorénylméthoxycarbonyle (Fmoc) (Figure 28 C).¹⁰⁸ La formation d'une monocouche fonctionnalisée par des groupes acides carboxyliques a également été rapportée (Figure 28 D).¹⁰⁹

Étant donné que les positions 3 et 5 du cycle aromatique des sels de phényldiazonium sont les plus réactives lors de la formation de multicouches, une autre approche a été développée par le groupe de Fetah I. Podvorica (Figure 28 A). Cette stratégie consiste à bloquer ces positions avec des groupements t-butyles et empêcher ainsi la formation d'une multicouche (Figure 29 B).¹¹⁰

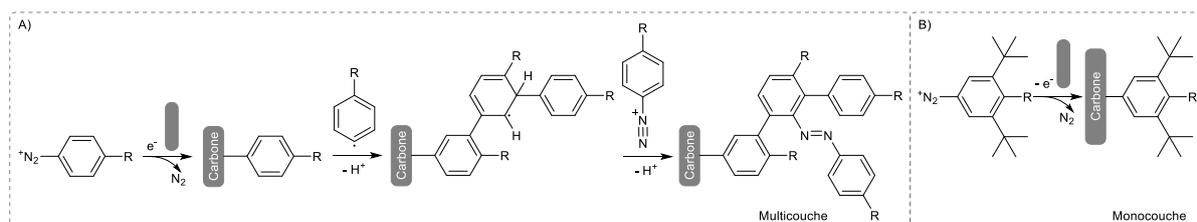


Figure 29: Formation de multicouche par attaque des positions libres d'un sel d'aryldiazonium non encombré B). Formation de film monocouche par encombrement stérique des positions méta du sel d'aryldiazonium A).

¹⁰⁷ W. Liu, T. D. Tilley, *Langmuir* **2015**, *31*, 1189–1195.

¹⁰⁸ L. Lee, P. A. Brooksby, Y. R. Leroux, P. Hapiot, A. J. Downard, *Langmuir* **2013**, *29*, 3133–3139.

¹⁰⁹ L. Lee, H. Ma, P. A. Brooksby, S. A. Brown, Y. R. Leroux, P. Hapiot, A. J. Downard, *Langmuir* **2014**, *30*, 7104–7111.

¹¹⁰ (a) C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8576–8577 ; (b) C. Combellas, D. Jiang, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. Podvorica, *Langmuir* **2009**, *25*, 286–293.

2.2 Design du motif organique fonctionnalisé

Dans les paragraphes précédents, nous avons vu qu'il existe de nombreuses procédures permettant le contrôle du dépôt en surface d'une couche organique. Outre les conditions particulières en solution, certaines parmi ces procédures exigent une ingénierie appropriée de la molécule à immobiliser. D'une manière plus générale, les propriétés intrinsèques de la molécule (longueur, conformation...) ¹¹¹ ont un impact sur l'agencement des molécules sur le substrat (taux de recouvrement, compacité de la couche organique), sur la conductivité ou encore sur la perméabilité du film organique vis-à-vis d'une solution. Dans cette section du chapitre bibliographique, nous nous intéresserons à l'impact de la fonction d'accroche, de l'espaceur et du groupement fonctionnel terminal sur les propriétés de la couche organique déposée et sur la réactivité des molécules introduites en surface (Figure 30).

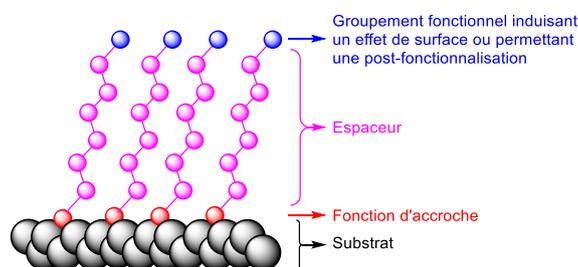


Figure 30: Représentation schématique d'un film organique déposé sur surface décomposée en trois parties: la fonction d'accroche, l'espaceur et le groupement fonctionnel.

Impact de La fonction d'accroche

Les procédures de modification discutées précédemment conduisent à l'obtention d'une couche organique liée à la surface par des liaisons M-C, M-N, M-R ou encore M-O-R, où M désigne le matériau. La nature de cette liaison chimique conditionne la conductivité de la couche organique, tandis que la force de la liaison entre la molécule et la surface conditionne sa stabilité. ¹¹² À ce titre, le greffage par réduction de sels d'aryldiazonium sur des surfaces carbonées conduit à la formation de liaisons covalentes C-C, assurant une immobilisation robuste de la molécule et maintenant un bon contact électrique entre la couche organique et le substrat. À l'inverse, la fragilité de la liaison soufre-or, plus faible que la liaison carbone-or, ¹¹³ permet aux thiols de se réorganiser sur la surface. ¹¹⁴

¹¹¹ A. Salomon, D. Cahen, S. Lindsay, J. Tomfohr, V. B. Engelkes, C. D. Frisbie, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1881–1890.

¹¹² R. L. McCreery, A. J. Bergren, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4303–4322.

¹¹³ A. Berisha, C. Combellas, F. Kanoufi, P. Decorse, N. Oturan, J. Médard, M. Seydou, F. Maurel, J. Pinson, *Langmuir* **2017**, *33*, 8730–8738

¹¹⁴ C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321–335.

En 2007, le groupe de Latha Venkataraman a étudié l'impact de la fonction d'accroche sur la conductivité au sein d'une molécule déposée sur or (Figure 31).¹¹⁵

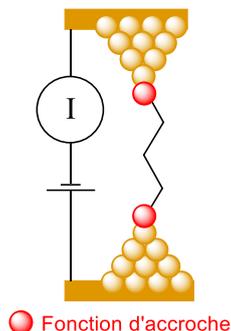


Figure 31: Étude de l'impact de la fonction d'accroche sur la conductivité.

Dans leurs travaux, les auteurs ont étudié des assemblages de type or-molécules-or construit à partir de chaînes alcanes modifiées aux deux extrémités par des fonctions amine, soufre ou phosphore. Ainsi, ils ont démontré par des mesures de conductivité que le contact électrique est amélioré avec des liaisons or-azote (Au-N), comparé aux liaisons or-soufre (Au-S), tandis que le greffage par des liaisons or-phosphore (Au-P) est néfaste pour la conductivité de la couche organique.

Plus récemment, des travaux ont été effectués par l'équipe de Philip N. Bartlett et Jeremy D. Kilburn sur les différences de cinétiques de transferts électroniques observées lorsqu'une molécule est greffée par réduction d'un sel d'aryldiazonium ou par oxydation d'une amine.¹¹⁶ Le caractère saturé ou insaturé de l'espaceur carboné a également été étudié (Figure 32).

¹¹⁵ Y. S. Park, A. C. Whalley, M. Kamenetska, M. L. Steigerwald, M. S. Hybertsen, C. Nuckolls, L. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15768–15769.

¹¹⁶ J.-M. Chrétien, M. A. Ghanem, P. N. Bartlett, J. D. Kilburn, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 2548–2556.

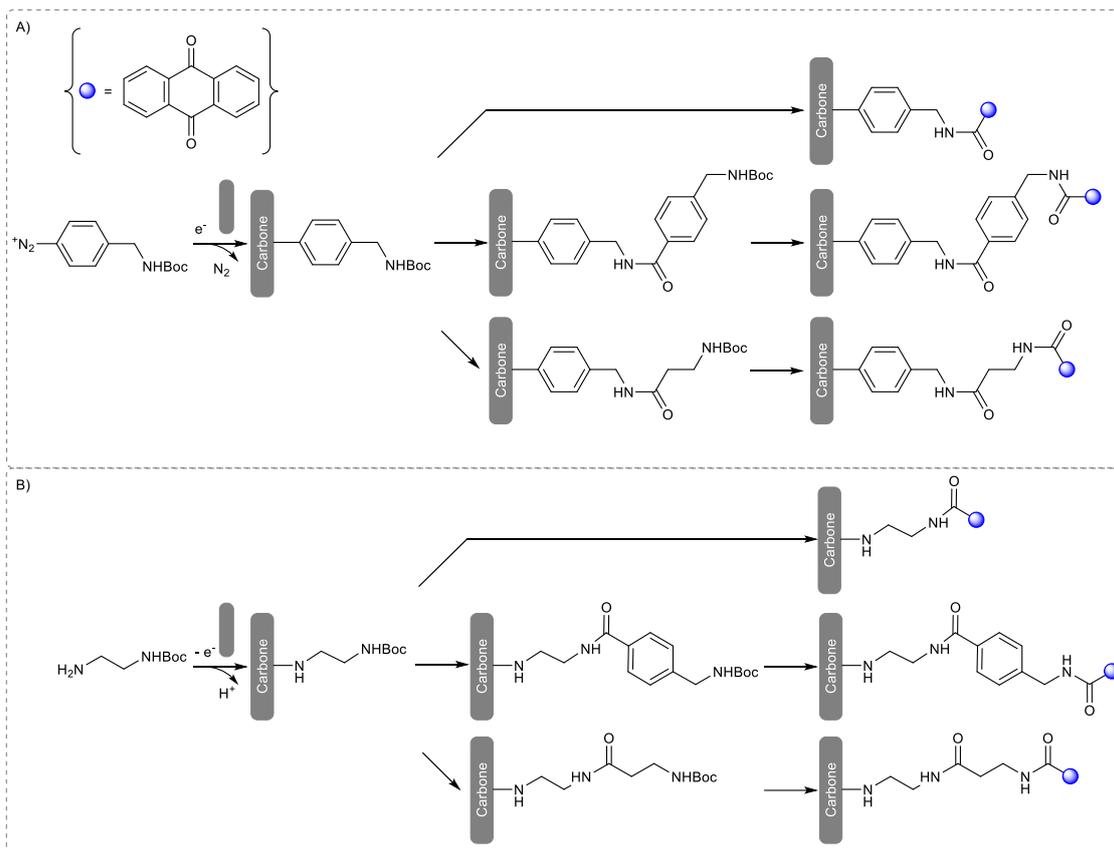


Figure 32: Étude de l'impact de la fonction de greffage (C-N vs C-C) et de l'espaceur.

Ainsi, les auteurs ont démontré après étude par voltampérométrie cyclique des surfaces modifiées que le greffage par réduction d'un sel d'aryldiazonium permet d'avoir un transfert électronique plus rapide au sein du film organique comparé à une couche organique greffée par oxydation d'une amine aliphatique. La même technique d'analyse leur a également permis d'affirmer que la présence d'un cycle phényle au sein du film organique permet d'avoir un transfert électronique plus rapide qu'avec des chaînes aliphatiques. Ces travaux montrent bien que la composition de l'espaceur a un fort impact à la fois sur le greffage de la molécule, mais également sur la conductivité du film organique final.

Impact de l'espaceur

La conductivité et la compacité d'un film organique déposé sur une surface sont directement liées à la structure de la molécule à immobiliser. Notamment, la présence d'insaturations ou de fonctions chimiques au sein de l'espaceur qui sépare la fonction d'accroche du groupement fonctionnel terminal impacte la structure de la couche déposée. Ainsi, la présence de doubles liaisons

et de noyaux aromatiques améliore la conductivité au sein de la couche organique,¹¹⁷ tandis que la présence de triples liaisons induit une rigidité de la molécule et augmente la compacité de la couche. D'une manière générale, la compacité d'un film organique dépend du cône d'encombrement stérique de la molécule immobilisée, lequel dépend étroitement de l'angle que forme la molécule avec la surface (Figure 33 A).¹¹⁸ Le taux de recouvrement, l'espace moyen entre les molécules sur la surface (et donc la compacité de la couche) peuvent aussi dépendre des interactions possibles entre les molécules greffées sur la surface. (Figure 33 C).¹¹⁹ Enfin, dans le cas où les molécules possèdent un certain degré de liberté sur la surface, l'accessibilité au groupement fonctionnel peut être plus difficile selon la conformation ou la configuration des molécules à la surface¹²⁰ (Figure 33 B). À noter que la possibilité de contrôler ces changements trouve des applications dans le domaine de l'électronique organique.¹²¹

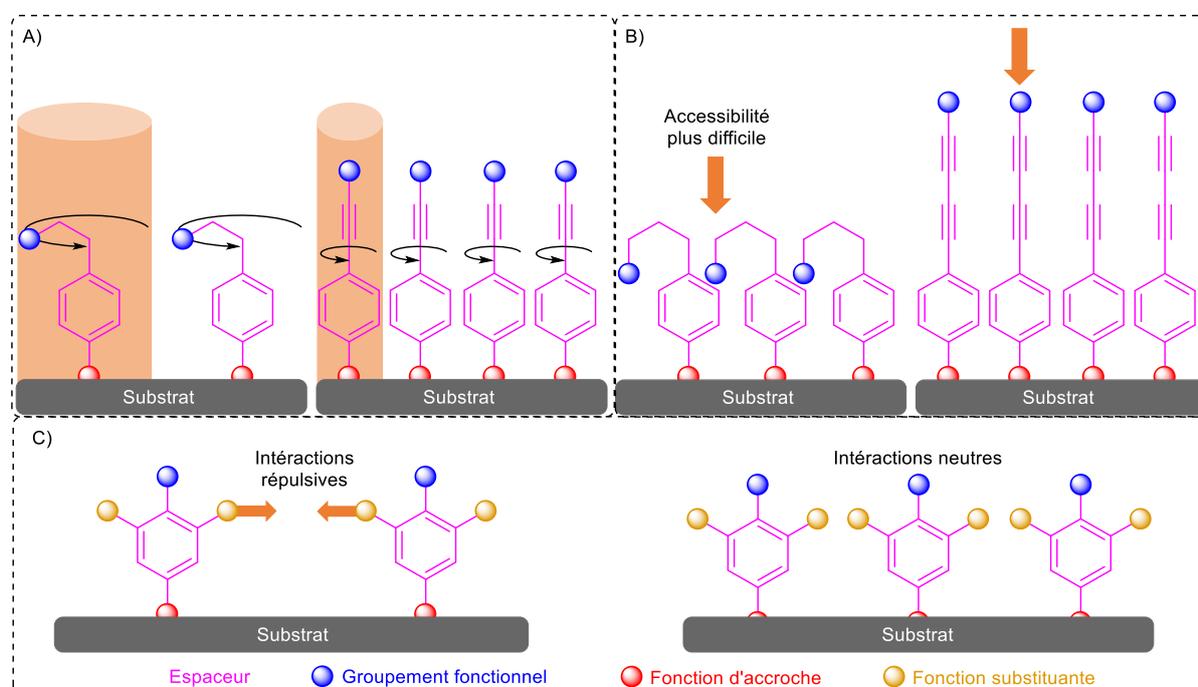


Figure 33: Impact du design de l'espaceur de la molécule greffée sur le film organique.

Comme visible Figure 33 A et B il est possible de faire varier la rigidité des molécules déposées sur la surface en jouant sur la saturation des précurseurs utilisés lors de la modification du substrat.

¹¹⁷ (a) Y. S. Park, A. C. Whalley, M. Kamenetska, M. L. Steigerwald, M. S. Hybertsen, C. Nuckolls, L. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15768–15769 ; (b) J.-M. Chrétien, M. A. Ghanem, P. N. Bartlett, J. D. Kilburn, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 2548–2556 ; (c) A. Nitzan, *Science* **2003**, *300*, 1384–1389.

¹¹⁸ L. Scheres, M. Giesbers, H. Zuilhof, *Langmuir* **2010**, *26*, 4790–4795.

¹¹⁹ O. V. Borisov, E. B. Zhulina, T. M. Birshtein, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4795–4803.

¹²⁰ J. Jalkh, Y. R. Leroux, C. Lagrost, P. Hapiot, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28640–28646.

¹²¹ K. Smaali, S. Lenfant, S. Karpe, M. Oçafrain, P. Blanchard, D. Deresmes, S. Godey, A. Rochefort, J. Roncali, D. Vuillaume, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2411–2421.

Ce facteur est important à prendre en compte car l'accessibilité et le taux de recouvrement seront fortement impactés. En effet, l'orientation des molécules sur la surface pourra engendrer des propriétés variables selon la configuration des molécules : fluorescence permise ou empêché,¹²² accessibilité du groupement électroactif facilitée ou impossible¹²³. De plus, la libre rotation des molécules entrainera un cône d'encombrement stérique qui pourra engendrer un greffage sur plusieurs sites actifs différents du substrat.¹²⁴

La présence d'éléments d'insaturation dans l'espaceur carboné a évidemment un impact sur la conductivité de la couche. Notamment, il a été démontré que pour des molécules de longueurs identiques, les systèmes π -conjugués améliorent le transfert électronique au sein de la couche organique. Les travaux de Richard L. McCreery apportent un éclairage mécanistique sur les différents phénomènes qui peuvent avoir lieu en fonction de l'épaisseur du film organique, tout en indiquant que les zones d'ombre sont nombreuses parmi les mécanismes évoqués (effet tunnel, transport résonnant, diffusion...)¹²⁵.

Impact du groupement fonctionnel terminal

Dans le paragraphe précédent, nous avons pu voir que l'accessibilité du groupement fonctionnel terminal pouvait être impactée par le design de la molécule. Or, ce groupement est introduit pour induire un effet de surface déterminé (hydrophobicité, biocompatibilité, protection contre la corrosion, ...), ou pour permettre l'introduction par post-fonctionnalisation d'un groupement fonctionnel selon l'application désirée.

Dans le cas où l'application désirée concerne le stockage d'énergie, la capacité faradique du film organique (capacité de stockage électrique qui peut s'ajouter à la capacité de double couche du substrat) dépendra de l'unité redox qui compose le groupement terminal (mono ou multiélectronique).¹²⁶

L'encombrement stérique imposé par le groupement terminal a également un impact direct sur le greffage. Comme développé au paragraphe 2.1.4, le taux de recouvrement et la localisation du greffage sur la surface peuvent être dépendants de la taille du groupement terminal.¹²⁷

¹²² W. Kaiser, U. Rant, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7935–7945.

¹²³ J. Jalkh, Y. R. Leroux, C. Lagrost, P. Hapiot, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28640–28646.

¹²⁴ B. Barbier, J. Pinson, G. Desarmot, M. Sanchez, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1757–1764.

¹²⁵ (a) R. L. McCreery, H. Yan, A. Johan Bergren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1065–1081 ; (b) H. Yan, A. J. Bergren, R. L. McCreery, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19168–19177.

¹²⁶ M. R. Lukatskaya, B. Dunn, Y. Gogotsi, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12647.

¹²⁷ T. Brousse, C. Cougnon, D. Bélanger, *J. Braz. Chem. Soc.* **2018**, *0*, 1–9.

De plus, il est possible d'avoir un groupement terminal qui permet d'effectuer des étapes de post-fonctionnalisation. Ainsi, en 1996 le groupe de Rivka Maoz et Jacob Sagiv a développé une séquence réactionnelle permettant d'établir à partir de la surface une multicouche contrôlée en déposant les couches les unes après les autres via le groupement terminal de chacune des couches.¹²⁸ Plus récemment en 2009, l'équipe de Chao Gao a également effectué une construction couche par couche sur des nanotubes de carbone grâce aux couplages de chimie clic (cycloaddition de Huisgen 1,3-dipolaire) (Figure 34).¹²⁹

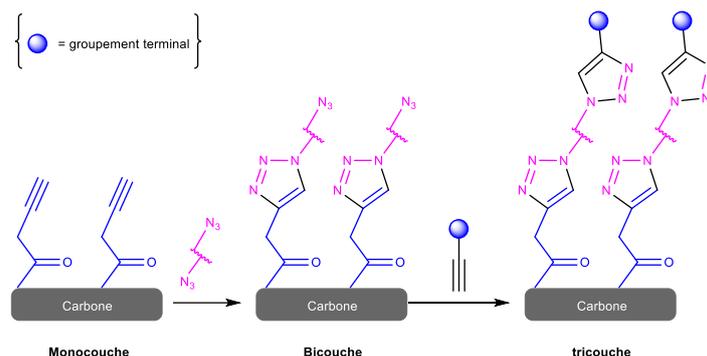


Figure 34: Construction couche par couche d'un film organique par post-fonctionnalisation.

3 Impact du substrat

Précédemment, nous avons vu que le design de la molécule a un impact sur le greffage. De la même façon, la nature, la composition et la structure de la surface ont une influence. Dans ce paragraphe, nous discuterons le cas des surfaces conductrices, excluant les semi-conducteurs et les surfaces isolantes. Ces matériaux présentent différentes structures qui peuvent être répertoriées selon leur dimension dans l'espace (Figure 35 A).¹³⁰

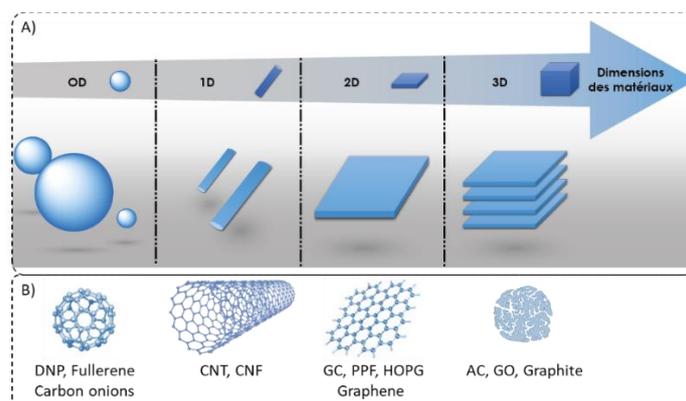


Figure 35: Dimensions des matériaux modifiables A), et formes allotropiques du carbone associé B).

¹²⁸ R. Maoz, S. Matlis, E. DiMasi, B. M. Ocko, J. Sagiv, *Nature* **1996**, *384*, 150–153.

¹²⁹ Y. Zhang, H. He, C. Gao, J. Wu, *Langmuir* **2009**, *25*, 5814–5824.

¹³⁰ M. R. Lukatskaya, B. Dunn, Y. Gogotsi, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12647.

Comme le démontre la Figure 35, les matériaux carbonés présentent une très grande diversité de structure. Afin d'éclaircir notre propos, nous allons dans la suite de ce paragraphe nous intéresser aux différentes formes allotropiques du carbone. La Figure 35 B présente quelques objets carbonés dont la fonctionnalisation chimique fait l'objet d'une attention particulière.¹³¹ Il existe 9 formes allotropiques du carbone qui peuvent être fonctionnalisées : on y trouve les nanoparticules de diamant (DNP),¹³² le fullerène, les oignons de carbone, les nanotubes (CNT)¹³³ et nanofibres (CNF) de carbone,¹³⁴ le carbone vitreux (CV),¹³⁵ le PPF,¹³⁶ le graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG),¹³⁷ le graphène,¹³⁸ les carbones activés (CA)¹³⁹ ou encore le graphite.

Il est également important d'introduire les notions de porosité et de rugosité. La porosité correspond à un réseau tridimensionnel de pores, de craquelures ou de fissures. Dans le cas d'un substrat poreux, ces défauts sont donc présents sur une certaine épaisseur du matériau et il y correspond un volume poreux. À l'inverse, la rugosité est une caractéristique de la topographie de la surface d'un substrat.¹⁴⁰ Si la rugosité d'un substrat peut augmenter sensiblement sa surface géométrique, la porosité peut impacter la réactivité de la surface par la présence de défauts de structure, concentrés notamment à l'entrée des pores.¹⁴¹ Selon le diamètre des pores et leur distribution, des petites molécules peuvent être encapsulées dans le volume poreux et les zones graphitiques présentes à la surface des matériaux carbonés peuvent favoriser l'adsorption de certaines molécules. En particulier, des travaux récents ont démontré que le catéchol pouvait diffuser dans la microporosité des carbones activés, probablement en raison des nombreuses fonctions oxygénées présentes à leur surface.¹⁴² Outre une augmentation très importante de la surface

¹³¹ D. Bélanger, J. Pinson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3995.

¹³² S. A. Dahoumane, M. N. Nguyen, A. Thorel, J.-P. Boudou, M. M. Chehimi, C. Mangeney, *Langmuir* **2009**, *25*, 9633–9638.

¹³³ (a) J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536–6542 ; (b) P. R. Marcoux, P. Hapiot, P. Batail, J. Pinson, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 302–307.

¹³⁴ F. Barroso-Bujans, J. L. G. Fierro, S. Rojas, S. Sánchez-Cortés, M. Arroyo, M. A. López-Manchado, *Carbon* **2007**, *45*, 1669–1678.

¹³⁵ M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5883–5884.

¹³⁶ S. Ranganathan, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 893–900.

¹³⁷ P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 201–207.

¹³⁸ J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W.-F. Hwang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16201–16206.

¹³⁹ Z. Li, W. Yan, S. Dai, *Langmuir* **2005**, *21*, 11999–12006.

¹⁴⁰ P. Simon, Y. Gogotsi, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1094–1103.

¹⁴¹ G. Pognon, T. Brousse, D. Bélanger, *Carbon* **2011**, *49*, 1340–1348.

¹⁴² (a) S. Uchiyama, H. Watanabe, H. Yamazaki, A. Kanazawa, H. Hamana, Y. Okabe, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, 31–35 ; (b) G. G. Wildgoose, A. T. Masheter, A. Crossley, J. H. Jones, R. G. Compton, *Int J Electrochem Sci*

spécifique du matériau, le volume poreux peut donc impacter la fonctionnalisation chimique de ces substrats et modifier profondément la surface électrochimiquement accessible aux ions de l'électrolyte. Dans le cas des carbones microporeux (dont le diamètre moyen des pores est inférieur à 2 nm), ces considérations affectent profondément leurs performances électrochimiques lorsqu'ils sont employés comme matière active dans les supercondensateurs.¹⁴³

Il est à présent bien admis que les performances des condensateurs électrochimiques à base de carbone dépendent à la fois de leur texture et de leur propriété chimique de surface, impliquant que la capacité totale de ces systèmes n'est pas uniquement corrélée à la surface spécifique. En particulier, la distribution de porosité joue un rôle déterminant, puisque la microporosité exalte la capacité, tandis que les mésopores améliorent le transport des ions dans la structure poreuse des carbones.¹⁴⁴ Une porosité appropriée permet d'atteindre des capacités de plusieurs centaines de farads par gramme dans les électrolytes aqueux.¹⁴⁵ En outre, il a été démontré que la texture des carbones actifs était profondément affectée par le greffage de molécules sur leur surface.¹⁴⁶

Des travaux récents ont montré que les carbones microporeux étaient particulièrement sensibles au greffage et qu'une faible quantité de molécules suffisait à produire une diminution importante de la surface spécifique, tout particulièrement lorsque l'ultramicroporosité contribue pour une part importante de la porosité.¹⁴⁷ Pour cette raison, la porosité des carbones doit être adaptée à la stratégie du greffage, afin que le substrat carboné conserve une grande surface accessible aux ions de l'électrolyte. Les études de l'impact du greffage sur les propriétés intrinsèques des carbones activés sont très rares dans la littérature et sont essentiellement limitées aux carbones microporeux. Ainsi, nous allons détailler les relations structures-propriétés de substrats modifiés, tout d'abord en s'intéressant aux systèmes poreux modèles tels que les nanotubes de carbone et le graphène, puis nous nous intéresserons à une autre forme allotropique du carbone qui présente une porosité : le carbone activé.

2007, 2, 11 ; (c) T. Nagaoka, T. Yoshino, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 1037–1042 ; (d) A. S. Kumar, S. Sornambikai, P. Gayathri, J.-M. Zen, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, 641, 131–135.

¹⁴³ (a) K. Xu, M.S. Ding, T.R. Jow, *Electrochim. Acta* **2001**, 46, 1023–1827 ; (b) D. Moosbauer, S. Jordan, F. Wudy, S. S. Zhang, M. Schmidt, H. J. Gores, *Acta Chim Slov* **2009**, 56, 218.

¹⁴⁴ (a) J. Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, M. Chesneau, *J. Power Sources* **2001**, 101, 109–116 ; (b) J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, Y. Gogotsi, *J. Power Sources* **2006**, 158, 765–772 ; (c) J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, *Science* **2006**, 313, 1760–1763.

¹⁴⁵ E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, *Carbon* **2006**, 44, 2498–2507.

¹⁴⁶ (a) C. Cougnon, E. Lebègue, G. Pognon, *J. Power Sources* **2015**, 274, 551–559 ; (b) G. Pognon, C. Cougnon, D. Mayilukila, D. Bélanger, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 3788–3796.

¹⁴⁷ G. Pognon, T. Brousse, D. Bélanger, *Carbon* **2011**, 49, 1340–1348.

3.1 Les systèmes poreux modèles

Le graphène

Le graphène¹⁴⁸ est constitué de plan de carbone graphitique en deux dimensions (2D), et apparait comme étant le bloc source d'autres formes allotropiques du carbone (Figure 36). En effet, il peut être enroulé pour former le fullerène (0D) ou les nanotubes (1D) ou encore empilé pour constituer du graphite (3D).

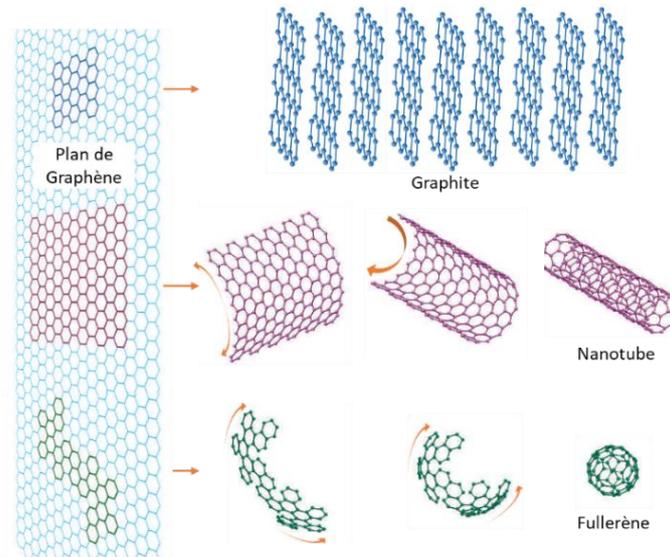


Figure 36: Le graphène source d'autres formes allotropiques du carbone.

Depuis une dizaine d'années, l'utilisation du graphène dans des dispositifs de stockage électrochimique a été largement développée.¹⁴⁹ En tant que matériau à deux dimensions (2D) il combine une élasticité, une mobilité électronique,¹⁵⁰ une conductivité thermique,¹⁵¹ une grande surface spécifique et une bonne conductivité.¹⁵² En effet, un plan de graphène a en théorie une surface spécifique égale à 2630 m²/g et une capacité faradique de plus de 100 F/g dans des électrolytes organiques.¹⁵³ Cependant, des limitations existent telles que le réempilement des plans de graphène au cours de la préparation des électrodes, ainsi qu'une faible densité volumique.

¹⁴⁸ A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.

¹⁴⁹ (a) S. Zheng, Z.-S. Wu, S. Wang, H. Xiao, F. Zhou, C. Sun, X. Bao, H.-M. Cheng, *Energy Storage Mater.* **2017**, *6*, 70–97 ; (b) Y. Gao, *Nanoscale Res. Lett.* **2017**, *12*, 387.

¹⁵⁰ K. S. Novoselov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.

¹⁵¹ A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902–907.

¹⁵² M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3498–3502.

¹⁵³ (a) P. Simon, Y. Gogotsi, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1094–1103 ; (b) M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3498–3502.

Le graphène peut être fonctionnalisé par des entités moléculaires redox afin d’augmenter la densité énergétique du matériau et d’éviter l’agrégation des plans graphitiques. Récemment, on peut relever les travaux de l’équipe de Daniel Bélanger qui se sont focalisés sur le greffage de graphène par des motifs anthraquinones (Figure 37).¹⁵⁴

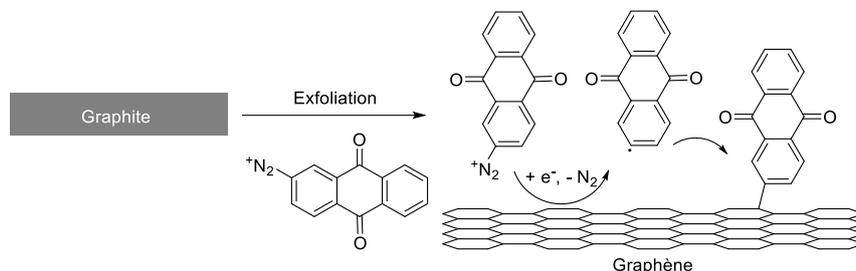


Figure 37: Amélioration de la capacité de stockage électrochimique du graphène par greffage de sel de diazonium (anthraquinone).

Cette modification est effectuée par réduction spontanée du sel de diazonium correspondant au cours de l’exfoliation des couches à partir de graphite, menant à une augmentation de 52 F/g pour la capacité faradique du matériau composite.

Les nanotubes de carbone

En 1991, Sumio Iijima est le premier à observer des nanotubes de carbone formés par enroulement de plan de graphène comme représenté Figure 36.¹⁵⁵ Depuis, de nombreuses études ont été menées sur les propriétés mécaniques et électriques de ces objets.¹⁵⁶ Plusieurs types de nanotubes de carbone existent, ceux à une paroi (Single-walled carbon nanotube SWCNT), ceux à deux parois (Double-walled carbon nanotube DWCNT) et enfin ceux à parois multiples (Multi-walled carbon nanotube MWCNT). Ainsi, dans cet exposé traitant des systèmes poreux modèles nous exposerons uniquement le cas des SWCNT. Ces derniers présentent une bonne flexibilité, une surface spécifique de 1000 m²/g et une capacité faradique comprise entre 50 et 70 F/g dans des électrolytes organiques. Ainsi, ils offrent une très grande surface disponible, ce qui en fait des matériaux de choix pour des dispositifs capacitifs appliqués au stockage de l’énergie, malgré une capacité volumique faible avec une densité proche de 0,3 g/cm³.¹⁵⁷ Par conséquent, les nanotubes de carbones peuvent être modifiés par des films organiques présentant des caractéristiques redox afin de préparer des électrodes composites.

¹⁵⁴ B. D. Ossoinon, D. Bélanger, *Carbon* **2017**, *111*, 83–93.

¹⁵⁵ S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.

¹⁵⁶ (a) J. Wang, *Electroanalysis* **2005**, *17*, 7–14 ; (b) X.-M. Liu, Z. dong Huang, S. woon Oh, B. Zhang, P.-C. Ma, M. M. F. Yuen, J.-K. Kim, *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72*, 121–144.

¹⁵⁷ Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes, S. Dai, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4828–4850.

Des méthodes variées ont été utilisées afin de modifier des nanotubes de carbone.¹⁵⁸ On peut notamment citer les travaux de James M. Tour et Jeffrey L. Bahr qui ont utilisé la modification par réduction de sels d'aryldiazonium générés *in situ*.¹⁵⁹ Dans leurs travaux, les auteurs ont démontré qu'il est possible de greffer des sels d'aryldiazonium substitués par différents groupements sur un nanotube, sur 1/20^{ème} des carbones présents sur le nanotube.

Plus récemment, l'équipe de Tebello Nyokong a déposé des nanotubes de carbones sur une surface de carbone vitreux, suivie d'une modification électrochimique des nanotubes par réduction de sels d'azidobenzènediazonium afin de procéder ensuite à une post-fonctionnalisation par réaction de chimie clic pour permettre le greffage de pyridine sur les nanotubes.¹⁶⁰

De plus, on peut relever les travaux du groupe de Wei-De Zhang qui se sont intéressés à la modification de nanotubes de carbone par des oxydes de manganèse (MnO_2) (Figure 38).¹⁶¹

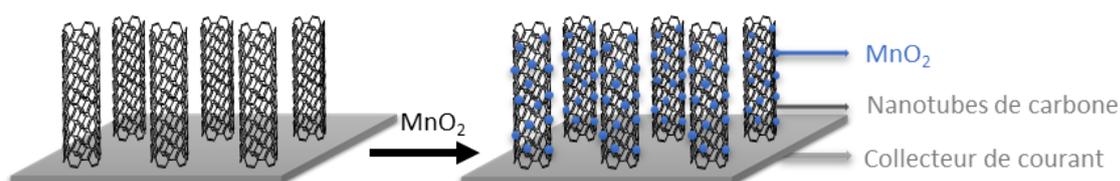


Figure 38: Amélioration de capacité électrochimique de nanotubes de carbones par oxydes de manganèse.

Dans ces travaux, les auteurs ont modifié le collecteur de courant par des nanotubes de carbone. Puis, ces derniers ont été modifiés par des oxydes de manganèse (MnO_2). Ainsi, une pseudo-capacité électrochimique est obtenue par la présence de ces oxydes, qui s'additionne à la capacité électrochimique de double couche des nanotubes de carbone.

Finalement, on remarque que le greffage d'entités sur les nanotubes de carbone s'effectue à l'extérieur de la paroi. À l'inverse, lorsque les nanotubes de carbone sont greffés par du catéchol, ce dernier est capable de s'insérer au sein des pores.¹⁶² Le graphène et les nanotubes de carbone apparaissent donc comme des systèmes poreux modèles. Intéressons-nous maintenant aux systèmes poreux polydisperses.

¹⁵⁸ A. A. Mohamed, Z. Salmi, S. A. Dahoumane, A. Mekki, B. Carbonnier, M. M. Chehimi, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2015**, *225*, 16–36.

¹⁵⁹ J. L. Bahr, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3823–3824.

¹⁶⁰ M. Coates, T. Nyokong, *Electrochim. Acta* **2013**, *91*, 158–165.

¹⁶¹ G. Lota, K. Fic, E. Frackowiak, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1592–1605.

¹⁶² A. Senthil Kumar, P. Swetha, *Langmuir* **2010**, *26*, 6874–6877.

3.2 Les systèmes poreux polydisperses

Le carbone activé

Les carbones activés sont obtenus en créant un réseau poreux tridimensionnel au sein du carbone.¹⁶³ Cette porosité est créée par un processus d'activation consistant en une oxydation contrôlée de poudres de carbone ou de précurseurs carbonés tels que le bois, des coquilles de noix de coco, des noyaux de fruits ou encore de l'anhracite. L'activation des carbones peut être notamment réalisée par un traitement à la vapeur d'eau, par hydroxyde de potassium (KOH) ou encore par action de dioxyde de carbone (CO₂). Au cours de ce processus énergivore, des micropores (diamètre des pores inférieure à 2 nm) et des mésopores (diamètre des pores compris entre 2 nm et 50 nm) sont formés, menant à une surface spécifique élevée du matériau pouvant dépasser 2000 m²/g. Les carbones actifs sont principalement composés de carbones sp², mais la présence d'oxygène, d'azotes et d'autres hétéroéléments dans leur composition peut conduire à une faible teneur en carbone sp³ qui altère leur conductivité. En pratique, ce problème est résolu par l'ajout de noir de carbone dans les matériaux composites.

Grâce aux améliorations apportées à ces dispositifs au cours des dernières années, les performances capacitives des carbones activés ont été considérablement augmentées, allant d'environ 120 F/g au milieu des années 2000¹⁶⁴ jusqu'à plus de 200 F/g dans les électrolytes organiques en 2011.¹⁶⁵ La densité volumique de ces matériaux qui est supérieure à celles des nanotubes de carbone et du graphène est d'environ 0,5 g/cm³ menant à une capacité volumique qui peut atteindre 50 à 80 F/cm³.

La disponibilité des matériaux carbonés bio-sourcés, leur faible coût et leur capacité élevée, a déjà permis la commercialisation de premiers dispositifs et suscité l'engouement de la communauté industrielle dans le secteur automobile, avec notamment le développement des systèmes "Start and stop".

Afin d'augmenter la densité d'énergie des supercondensateurs, de nombreux auteurs ont proposé d'incorporer des molécules redox organiques dans les matériaux pour ajouter une contribution faradique au stockage de l'énergie électrique.¹⁶⁶ De cette façon, le matériau et le groupe redox immobilisé en surface fonctionnent en tandem pour améliorer les performances du dispositif.¹⁶⁷

¹⁶³ P. Simon, Y. Gogotsi, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1094–1103.

¹⁶⁴ A. Burke, *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1083–1091.

¹⁶⁵ L. Wei, M. Sevilla, A. B. Fuertes, R. Mokaya, G. Yushin, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 356–361.

¹⁶⁶ K. W. Leitner, B. Gollas, M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 199–204.

¹⁶⁷ (a) W.-C. Chen, T.-C. Wen, H. Teng, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 641–649 ; (b) B. E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, *J. Power Sources* **1997**, *66*, 1–14.

Le stockage de la charge est obtenu à la fois par accumulation d'ions à la surface (selon un processus purement capacitif) et par oxydation ou réduction d'un groupement électroactif greffé. Les performances de ces supercondensateurs redox dépendent donc directement de l'efficacité de l'étape de greffage et du choix du couple redox introduit. Des avancées récentes dans le domaine du stockage de l'énergie ont montré que le greffage de molécules électroactives à la surface du carbone permettait de doubler les performances des dispositifs.¹⁶⁸

4 Conclusion

Au cours de cet état de l'art nous avons pu faire un tour d'horizon des méthodes de fonctionnalisation de métaux nobles et de surfaces carbonées, en nous intéressant dans un premier temps aux techniques développées pour effectuer ce greffage, que ce soit de manière électro-induite, ou de façon spontanée.

La deuxième partie de ce travail bibliographique s'est focalisée sur les relations structures-propriétés des films organiques greffés en détaillant dans un premier temps les stratégies de contrôle d'épaisseur de couches développées permettant de déterminer plus précisément les effets de la couche organique déposée sur le matériau. Dans un second temps, le design du précurseur moléculaire greffé a été discuté en détaillant l'impact de la molécule sur le greffage mais également sur la couche organique finalement obtenue sur la surface.

Le dernier point abordé dans ce chapitre bibliographique a concerné la nature et la structure du substrat, et plus précisément l'impact de ces paramètres lors du greffage de molécules.

Nous avons vu que l'électrogreffage direct de molécules sur surface et la modification spontanée du substrat ne sont pas toujours possibles, compte tenu de la faible réactivité d'une surface ou de réactions parasites entre la fonction d'accroche et le groupement fonctionnel. Une alternative couramment employée consiste donc à utiliser une stratégie de post-fonctionnalisation, qui s'effectue en minimum deux étapes : dans un premier temps un groupement fonctionnel temporaire (qui permet d'effectuer le greffage) est immobilisé sur la surface ; puis, dans un second temps une réaction est effectuée d'introduire la fonction terminale désirée.

De ce fait, en combinant le greffage par sel de diazonium et des réactions de couplage tels que le couplage peptidique¹⁶⁹ ou le couplage par chimie clic¹⁷⁰ (cycloaddition de Huisgen 1,3-dipolaire), des

¹⁶⁸ D. Pech, D. Guay, T. Brousse, D. Bélanger, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, A202–A205.

¹⁶⁹ A. Anne, J. Moiroux, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5829–5835.

¹⁷⁰ L. Lee, P. A. Brooksby, Y. R. Leroux, P. Hapiot, A. J. Downard, *Langmuir* **2013**, *29*, 3133–3139.

films organiques stables et densément fonctionnalisés peuvent être obtenus. Cependant, ces procédures ne permettent pas de maintenir une conjugaison moléculaire au sein de l'espaceur entre la fonction d'accroche et le groupement terminal. Or, il a été montré qu'une conjugaison pouvait être maintenue lorsque des molécules sont post-fonctionnalisées par couplage de Suzuki¹⁷¹ ou de Sonogashira¹⁷² catalysées par palladium. Malheureusement, lorsqu'une fonctionnalisation est réalisée le film organique obtenu sur la surface est le plus souvent une multicouche avec une structure mal définie et une conductivité moléculaire complexe, ce qui dégrade les propriétés électroniques de la surface modifiée. Ainsi, le développement de nouvelles méthodes pour obtenir des surfaces fonctionnalisées robustes et bien définies, notamment avec l'obtention de monocouches, apparaissent intéressantes particulièrement en électronique moléculaire. Ainsi, la première stratégie envisagée au cours de cette thèse consiste à développer une stratégie de construction sur surface par couplage de Sonogashira, afin d'obtenir une entité conjuguée sur le substrat et d'étudier l'impact de cette conjugaison.

¹⁷¹ F. Cheng, A. Adronov, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5389–5391.

¹⁷² A. A. Gietter, R. C. Pupillo, G. P. Yap, T. P. Beebe, J. Rosenthal, D. A. Watson, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 437–443.

Chapitre 2

Stratégie de construction sur surface : post-fonctionnalisation par couplage de Sonogashira

L'impact de la conjugaison au sein d'un film organique déposé sur surface sera discuté au sein de ce chapitre. Ainsi, trois aminoferrocènes conjugués et non conjugués ont été synthétisés. L'impossibilité de produire le sel de diazonium de ces composés nous a mené à développer une stratégie de construction sur surface par couplage de Sonogashira ou par réaction de chimie clic (cycloaddition de Huisgen 1,3-dipolaire). Deux voies distinctes ont été mises en place : l'une faisant intervenir une plateforme initiale comportant un alcyne vrai, l'autre consistant à post-fonctionnaliser une surface présentant une liaison carbone-iodure. Afin de déterminer les relations structures – propriétés des surfaces post-fonctionnalisées, une attention particulière a été portée sur l'obtention de substrats modifiés par des films organiques de type monocouche. Les surfaces modifiées ont été étudiées par électrochimie, par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) et par microscopie à force atomique (AFM).

1 Présentation de l'approche : Etude de l'impact d'une conjugaison au sein du film organique

Comme indiqué au chapitre précédent, la nature de l'espaceur de la molécule greffée sur une surface intervient notamment sur la conductivité du substrat modifié.¹⁷³ Ainsi, il apparaît intéressant d'étudier l'impact que peut avoir une conjugaison sur le transfert électronique qui a lieu au sein du film organique déposé sur la surface.

1.1 Objectifs

Dans le cadre de cette étude, trois surfaces modifiées par des unités redox ont été préparées, selon que le groupe ferrocène terminal est lié à la surface de l'électrode par un espaceur carboné conjugué (**S1-C**), saturé (**S1-NC**) ou par un lien triazole (**S1-Clc**) obtenu par réaction de chimie clic (Figure 1).

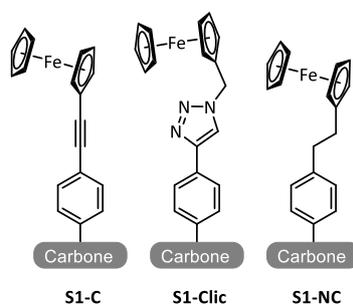


Figure 1: Surface modifiée par un film organique conjugué (**S1-C**) ou non conjugué (**S1-Clc** et **S1-NC**).

En effet, la surface **S1-C** est modifiée par une molécule organique qui contient, entre la fonction d'accroche et le groupement fonctionnel, une triple liaison comme espaceur tandis que les surfaces **S1-Clc** et **S1-NC** sont respectivement composées d'une entité triazole et une chaîne alkyle. Ces trois molécules sont munies d'une fonction terminale composée d'une entité ferrocène. Cette dernière, qui est un groupement électroactif monoélectronique, permet d'étudier l'espèce immobilisée sur la surface par voltampérométrie cyclique ou encore par XPS, mais également d'apprécier plus finement le transfert électronique au sein du film organique déposé sur la surface.

1.2 Synthèse d'aminoferrocènes

Pour la préparation des surfaces carbonées **S1-C** et **S1-NC**, deux aminoferrocènes ont été synthétisés (Figure 2).

¹⁷³ (a) R. L. McCreery, H. Yan, A. Johan Bergren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1065–1081 ; (b) H. Yan, A. J. Bergren, R. L. McCreery, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19168–19177.

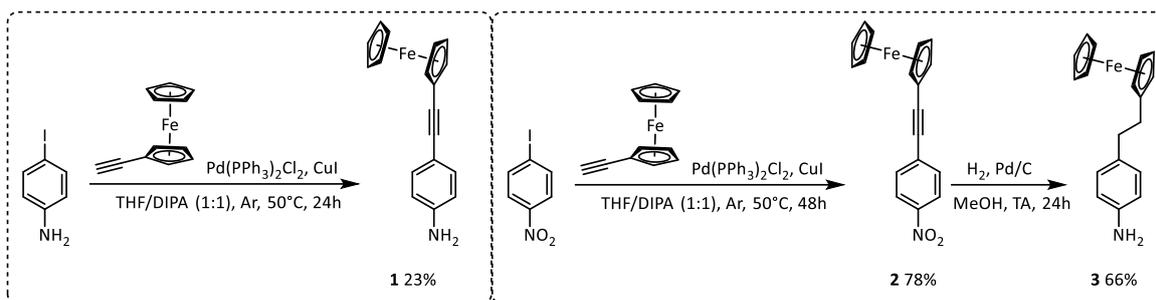


Figure 2: Synthèses d'aminoferrrocènes: conjugué (**1**) et non conjugué (**3**).

Un couplage de Sonogashira¹⁷⁴ entre l'éthynylferrrocène et la 4-iodoaniline permet l'obtention du composé **1**. Le composé **3** est obtenu par hydrogénation palladocatalysée du produit de couplage de Sonogashira entre la 1-iodo-4-nitrobenzène et l'éthynylferrrocène. À noter qu'un meilleur rendement est obtenu lorsque le couplage de Sonogashira est réalisé avec le groupement nitro en position para.

Le mécanisme du couplage de Sonogashira est détaillé à la Figure 3 dans le cas de la synthèse du composé **1**.

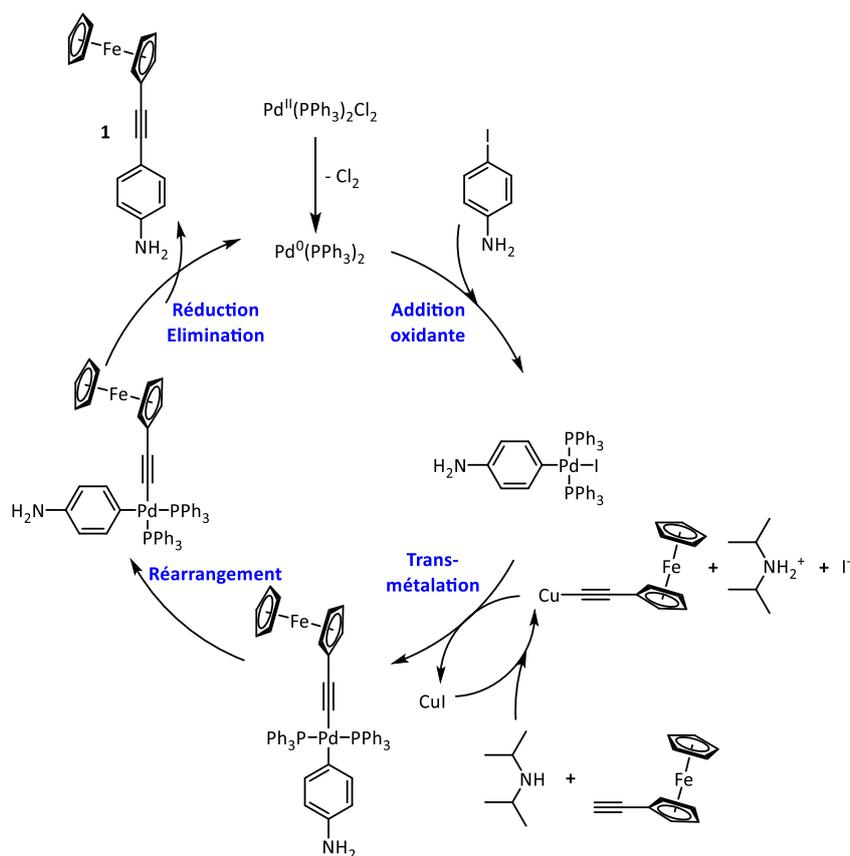


Figure 3: Mécanisme du couplage de Sonogashira pour la synthèse du composé **1**.

¹⁷⁴ K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 50, 4467–4470.

Dans un premier temps un palladium au degré d'oxydation 0 s'insère dans la liaison carbone – halogène. Dans un même temps, le co-catalyseur (Cu(I)) remplace le proton de l'alcyne vrai assisté par la diisopropylamine employée comme base. Le complexe intermédiaire du Pd(II) est alors obtenu par une réaction de trans-métallation entre le cuivre et le palladium. Enfin, une isomérisation du complexe métallique suivie d'une étape d'élimination réductive conduit au composé **1**.

Pour immobiliser les composés **1** et **3** à la surface d'électrodes de carbone, plusieurs méthodes de greffage, présentées dans le chapitre 1, ont été envisagées : un greffage par réduction du sel de diazonium et une stratégie de construction sur surface. Le greffage par oxydation de l'amine sera développé dans le chapitre 3.

1.3 Greffage par réduction de sel de diazonium

Pour obtenir les surfaces carbonées modifiées **S1-C** et **S1-NC**, une première stratégie a consisté à effectuer un greffage direct des composés aminoferrocène par réduction des sels de diazonium correspondants (Figure 4).

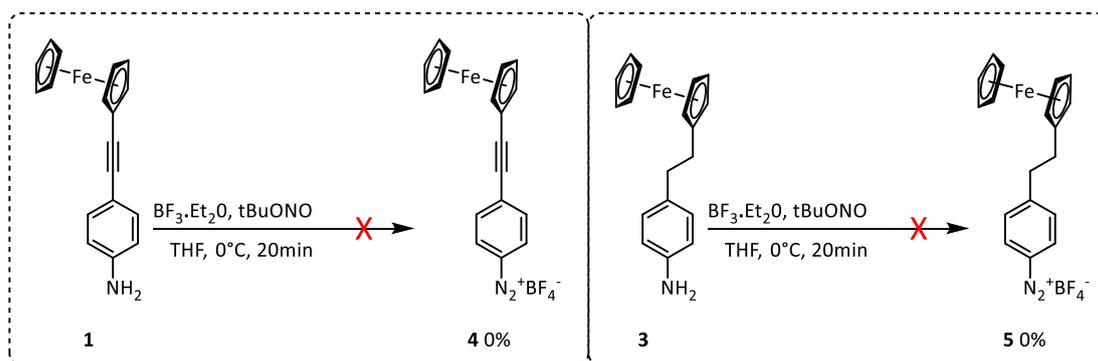


Figure 4: Synthèses de sels de diazonium des composés aminoferrocène conjugué (**4**) et non conjugué (**5**).

Cependant, il n'a pas été possible d'isoler les sels de diazonium des composés aminoferrocène. En effet, immédiatement après l'introduction de l'agent de diazotation (NaNO_2 ou tBuONO) dans la solution, un précipité est obtenu. Par analogie avec des travaux antérieurs, il semble que le sel de diazonium obtenu en solution soit réduit par le ferrocène et polymérise.¹⁷⁵ Au cours de ce processus, le sel de diazonium est réduit en solution et la production des radicaux aryles loin de la surface de l'électrode ne permet pas l'attaque radicalaire de la surface.

¹⁷⁵ (a) A. A. Berlin, B. I. Liogonkii, V. P. Parini, *Polym. Sci. USSR* **1963**, *4*, 980–989 ; (b) M. Rosenblum, N. Brawn, J. Papenmeier, M. Applebaum, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 173–180.

2 Stratégies de construction sur surface

L'instabilité des sels de diazonium des composés aminoferrocène rend impossible leur greffage et une nouvelle stratégie a été développée. Ainsi, afin d'obtenir la surface **S1-C**, la molécule a été construite en deux étapes sur la surface de l'électrode. Dans cette approche, une post-fonctionnalisation par couplage de Sonogashira a été réalisée par deux voies distinctes. Une première approche a consisté à coupler un halogénoferrocène sur une électrode de carbone modifiée par des fonctions alcynes vrais, et dans une deuxième approche, l'éthynylferrocène a été couplé sur une électrode de carbone halogénée. Ce travail permet l'étude de la réactivité de ces différentes surfaces modifiées dans la réaction de couplage de Sonogashira. Les électrodes de carbones halogénées ou terminées par des fonctions alcynes vrais ont été préparées par réduction de sels de diazonium et, selon les cas, des multicouches ou des monocouches ont été obtenues. Ce travail a donc également permis l'étude de l'impact de la structure de la couche organique réactive sur le greffage des unités ferrocène lors de l'étape de post-fonctionnalisation par couplage de Sonogashira. Enfin, l'impact de la conjugaison entre les noyaux aromatiques au sein de la couche organique sur la communication électronique entre la surface et les unités ferrocène terminales sera discuté.

2.1 Couplage de Sonogashira sur une surface de carbone terminée par des groupes acétyléniques vrais

2.1.1 Préparation de la surface de carbone modifiée par des groupes éthynylbenzène

Pour cette première approche, la procédure de modification de l'électrode de carbone, conduisant à la surface **S0-2**, est décrite à la Figure 5 et les différentes réactions de couplage testées pour introduire l'unité ferrocène lors de l'étape de post-fonctionnalisation sont présentées plus bas à la Figure 9. Chacune des étapes de modification (étapes 1 à 3) sont décrites en détail dans les paragraphes qui suivent.

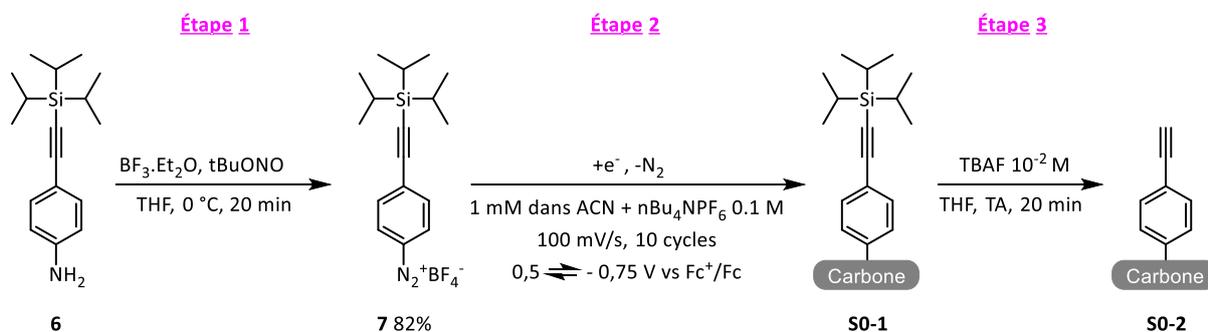


Figure 5: Synthèse du sel de diazonium **7**, suivie du greffage par réduction du sel pour obtenir la plateforme silylée **S0-1**, puis déprotection des silanes pour obtenir la surface alcyne **S0-2**.

Dans un premier temps, l'électrode de carbone est modifiée par réduction électrochimique du tétrafluoroborate de 4-((triisopropylsilyl)éthynyl)phényldiazonium dans l'acétonitrile contenant 0,1 M de $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ utilisé comme sel de fond. Puis, une étape de déprotection par immersion de l'électrode modifiée par des unités (triisopropylsilyl)éthynylphényle dans une solution de fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) conduit à une surface de carbone contenant les fonctions acétyléniques vrais.

Étape 1 : Synthèse du tétrafluoroborate de 4-((triisopropylsilyl)éthynyl)phényldiazonium **7**

Le sel de diazonium **7** est obtenu par diazotation du composé aminé **6** obtenu par couplage de Sonogashira (Figure 6).

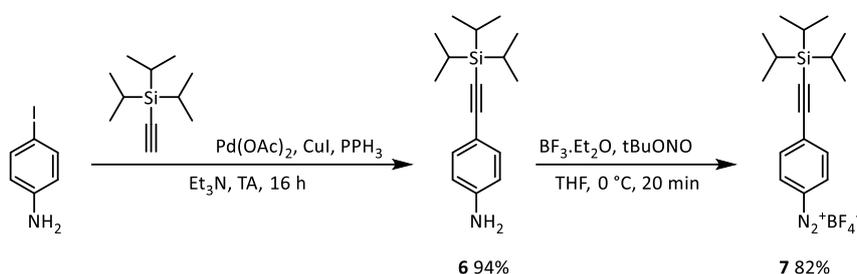


Figure 6: Synthèse de l'amine **6** par couplage de Sonogashira, suivie d'une diazotation pour obtenir le composé **7**.

Le précurseur aminé **6** est préparé par couplage de Sonogashira entre la 4-iodoaniline et le (triisopropylsilyl)acétylène avec l'acétate de palladium comme catalyseur, assisté de la triphénylphosphine et de l'iodure de cuivre comme co-catalyseur. Dans cette synthèse, la triéthylamine est utilisée comme solvant, et joue le rôle de base.¹⁷⁶ Le composé **6** est ensuite diazoté *in-situ* en milieu organique par action du *tert*-butylnitrite (tBuONO) en présence d'éthérate de trifluorure de bore afin d'obtenir le sel de diazonium **7**.¹⁷⁷

Étape 2 : Électrogreffage du 4-((triisopropylsilyl)éthynyl)phényldiazonium tétrafluoroborate **7**

L'électrode de carbone, fraîchement polie et lavée aux ultrasons, est modifiée électrochimiquement par voltampérométrie cyclique dans une solution d'acétonitrile contenant 1 mM du composé **7**. La figure 7 montre l'enregistrement de 10 voltampérogrammes cycliques successifs entre $-0,1$ V et $-0,75$ V (vs Fc^+/Fc). À noter que le potentiel de départ au premier cyclique correspond au potentiel d'abandon. Après lavage de l'électrode aux ultrasons dans l'acétonitrile pendant 5 min, la surface modifiée **S0-1** est obtenue.

¹⁷⁶ D. Marinelli, F. Fasano, B. Najjari, N. Demitri, D. Bonifazi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5503–5519.

¹⁷⁷ Y. R. Leroux, H. Fei, J.-M. Noël, C. Roux, P. Hapiot, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14039–14041.

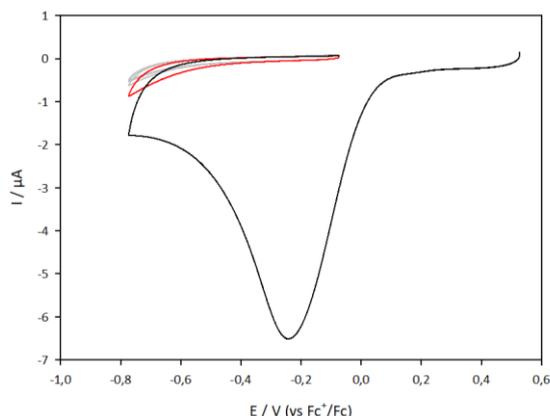


Figure 7: Voltampérogramme de la réduction de **7**. La courbe noire montre le 1^{er} cycle, la courbe rouge présente le 2nd cycle, tandis que les courbes en gris correspondent aux cycles suivants. Solution de 1mM de **7** dans 0,1 M nBu₄NPF₆/acétonitrile, sur surface de carbone vitreux, $v=100$ mV/s.

Les voltampérogrammes cycliques obtenus à la Figure 7 sont similaires à ceux classiquement observés dans la littérature pour la réduction d'un sel de diazonium. Au premier balayage, une large vague cathodique localisée à -0,24 V (vs Fc⁺/Fc) est attribuée à la réduction du cation aryldiazonium pour conduire au radical aryle par dédiazotation homolytique. Dès le deuxième balayage aller du potentiel, la forte diminution de l'intensité du pic cathodique traduit la passivation de la surface de l'électrode due au dépôt d'une couche organique isolante à sa surface.

Étape 3 : Déprotection du groupement silylé

Un traitement de la surface précédemment modifiée avec une solution de TBAF permet de restaurer les groupes acétyléniques vrais et obtenir ainsi la surface **S0-2**. Pour ce faire, l'électrode de carbone vitreux est plongée dans une solution de TBAF à 10⁻² M dans du THF pendant 20 minutes à température ambiante. Après un lavage aux ultrasons pendant 5 minutes dans du THF la surface **S0-2** est obtenue.

2.1.2 Caractérisation XPS de la plateforme acétylénique

Des analyses XPS ont été effectuées sur des plaques de carbone vitreux aux différentes étapes de la préparation de la couche acétylénique vrai. Les spectres sont identifiables, par correspondance avec la couleur des structures sur les schémas réactionnels présentés au-dessus de chaque spectre.

Le spectre XPS du silicium présenté à la Figure 8 montre le pic photoélectronique du niveau de cœur Si 2p avant et après déprotection des groupes silylés, comparé à une surface de carbone non modifiée. Par rapport au faible signal émis par une plaque de carbone non modifiée, la présence d'un pic intense à 101.1 eV confirme l'introduction des unités triisopropylsilylbenzène sur la surface. Après traitement de la surface modifiée par la solution de TBAF, la nette diminution du pic de photoélectrons Si 2p démontre l'efficacité de la procédure de déprotection.

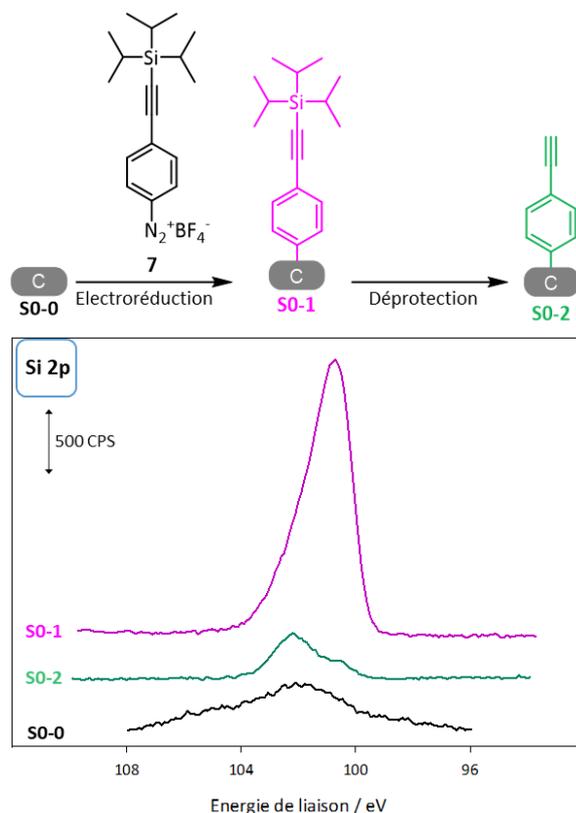


Figure 8: En haut : séquence réactionnelle menant à la formation de **S0-2**. En bas : spectres Si 2p des surfaces de carbone vitreux modifiées.

Les pourcentages atomiques de surface en silicium déduit de l'intégration des contributions photoélectroniques du niveau Si 2p sont indiqués dans le Tableau I et permettent de déterminer un rendement de déprotection proche de 80%.

Tableau I: Analyse atomique des surfaces de carbone vitreux modifiées par une plateforme initiale acétylénique.

Surface	C 1s	Si 2p
S0-0	98,54	1,46
S0-1	92,20	7,80
S0-2	96,83	3,17

Par analogie avec une étude rapportée par McCreery,¹⁷⁸ il est possible d'estimer le taux de recouvrement de la surface à partir des pourcentages atomiques des éléments constitutifs de la couche. Ainsi, si on assume que la densité de surface en carbone est identique à celle d'un plan de graphène model ($\Gamma_G = 7,3 \cdot 10^{-9}$ mol/cm²), le taux de recouvrement est obtenu en multipliant Γ_G par la valeur du rapport des pourcentages atomiques de surface du silicium et du carbone. Le taux de recouvrement ainsi déterminé par XPS est de $5 \cdot 10^{-10}$ mol/cm². À noter que cette valeur est supérieure à la valeur théorique ($2,3 \cdot 10^{-10}$ mol/cm²) déterminée à partir de la plus grande distance interatomique

¹⁷⁸ Y.-C. Liu, R. L. McCreery, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11254–11259.

dans la molécule et en postulant un arrangement hexagonal compacte de la molécule dans la couche organique.¹⁷⁹ Toutefois, compte tenu des hypothèses formulées, ces valeurs sont à considérer avec précaution. Ces dernières indiquent cependant qu'une couche organique de très faible épaisseur est déposée à la surface du carbone, en accord avec les travaux de Yann Leroux et de Philippe Hapiot qui démontrent que des monocouches sont obtenues en raison de l'encombrement stérique du groupement triisopropylsilyle qui gêne l'attaque radicalaire des radicaux aryles produits par réduction du sel de diazonium correspondant sur les premières molécules greffées.

2.1.3 Post-fonctionnalisation de la plateforme acétylénique

La diminution de l'intensité du pic de photoélectrons Si 2p après déprotection peut également correspondre à une détérioration de la couche organique déposée en surface. Afin de vérifier l'efficacité de l'étape de déprotection des groupes silylés et de contrôler l'intégrité de la couche organique après traitement de l'électrode modifiée au TBAF, la surface **S0-2** est engagée dans une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire avec l'azidométhylferrocène. Cette réaction, dite de Huisgen, est rapide, quantitative et constitue ainsi la réaction de chimie clic la plus populaire. Pour ces raisons, cette réaction est un bon moyen d'évaluer la réactivité chimique de la surface **S0-2** et de vérifier l'accessibilité des fonctions acétyléniques de surface. Dans un deuxième temps, la surface **S0-2** est engagée dans une réaction de couplage de Sonogashira avec l'iodoferrocène. Ces deux réactions de couplage (correspondant aux étapes 4 et 4bis), ainsi que les dérivés ferrocène utilisés sont présentés à la Figure 9.

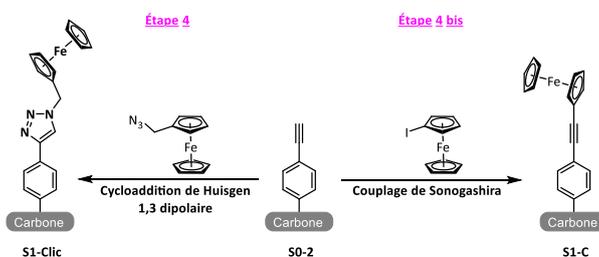


Figure 9: Post-fonctionnalisation par couplage de Sonogashira **S1-C** et chimie clic **S1-clic** sur plateforme initiale alcyne **S0-2**.

2.1.3.1 Post-fonctionnalisation par chimie clic

La surface **S0-2** obtenue est post-fonctionnalisée par réaction de chimie clic avec l'azidométhylferrocène **8** préalablement synthétisé à partir du ferrocèneméthanol, par réaction avec l'azoture de sodium (NaN_3) (Figure 10 A).¹⁸⁰ La réponse électrochimique de la surface modifiée **S1-clic** est ensuite étudiée par voltampérométrie cyclique (Figure 10 B).

¹⁷⁹ Y. R. Leroux, P. Hapiot, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 489–495.

¹⁸⁰ L. Lee, P. A. Brooksby, Y. R. Leroux, P. Hapiot, A. J. Downard, *Langmuir* **2013**, *29*, 3133–3139.

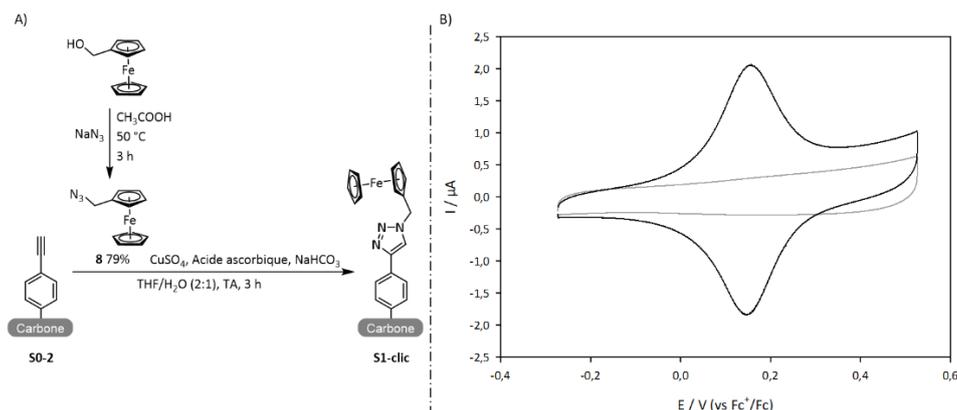


Figure 10: (A) synthèse de l'azidométhylferrocène **8**, suivie de la réaction de chimie clic sur la surface **SO-2** pour mener à la surface **S1-clic**. (B) Voltampérogramme cyclique de la surface **S1-clic** (courbe noire) enregistré dans l'acétonitrile + 0,1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ($v=100 \text{ mV/s}$, cycle 10) comparé à la réponse d'une électrode native (courbe grise).

Le voltampérogramme cyclique montré à la Figure 10 B, présente un système électrochimique réversible localisée à environ 0,15 V (vs Fc^+/Fc), attribuable au transfert monoélectronique du ferrocène. L'allure symétrique du voltampérogramme cyclique obtenu avec un faible écart en potentiel de pic-à-pic ($\Delta E = 11 \text{ mV}$), confirme la présence d'une molécule confinée à la surface de l'électrode et l'intégration de la vague d'oxydation conduit à un taux de recouvrement de $2,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$, en très bon accord avec le taux de recouvrement théorique en unités triisopropylsilylbenzène. Ces résultats démontrent l'efficacité de l'étape de déprotection et la bonne accessibilité des fonctions acétyléniques vrais de surface.

Après post-fonctionnalisation, la surface **S1-clic** a été étudiée par XPS. La Figure 11 présente le spectre XPS des niveaux de cœurs N 1s et Fe 2p de l'azote et du fer avant et après réaction de chimie clic avec l'azidométhylferrocène. Après post-fonctionnalisation, on note l'absence d'une contribution azotée aux hautes énergies de liaisons (Figure 11 A), en accord avec une réaction de la fonction azoture de l'azidométhylferrocène sur les triples liaisons carbone-carbone de surface. En effet, par analogie avec la littérature, le groupe N_3 donne deux contributions N 1s à environ 401,6 eV et 405,4 eV.¹⁸¹ Aux plus faibles énergies de liaisons, l'élargissement de la contribution azotée, présente après post-fonctionnalisation, démontre la complète transformation des groupes azoture en cycles triazole. Parallèlement, on note sur le spectre XPS du fer une importante contribution du Fe(II), correspondant au ferrocène sous sa forme réduite (Figure 11 B).

¹⁸¹ J. Chen, H. Wang, W. Luo, J. Xiang, L. Zhang, B. Sun, *Colloid Polym. Sci.* **2010**, *288*, 173–179.

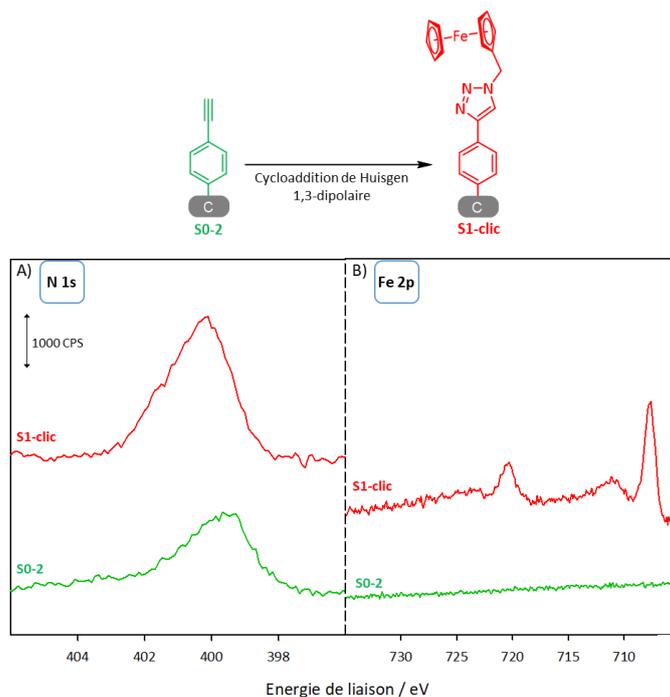


Figure 11: Spectres XPS N 1s (A) et Fe 2p (B) des surfaces de carbone vitreux modifiées **S0-2** et **S1-clic**. (les spectres XPS et les structures chimiques des surfaces correspondantes sont identifiés par couleur).

Par voltampérométrie cyclique, il est également possible de déterminer la constante de vitesse du transfert électronique à l'interface électrode/solution en utilisant la théorie de Laviron.¹⁸² Le principe et les conditions de cette expérience sont rapportés dans la section matériel et méthode de la partie expérimentale.

La dépendance entre le pic de potentiel anodique (E_a) ou cathodique (E_c) et le potentiel standard du couple (E'°) ($E_{a,c} - E'^{\circ}$) et $\ln v$ est visible sur la Figure 12.

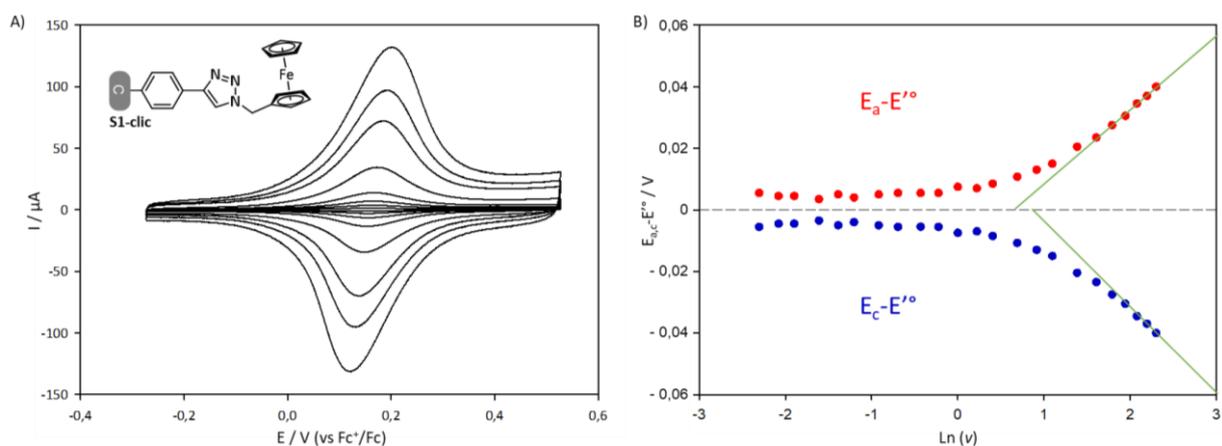


Figure 12: A) Voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses dans l'acétonitrile + 0,1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ sur la surface de carbone vitreux **S1-clic**. B) Évolution de $E_{a,c} - E'^{\circ}$ en fonction de la vitesse d'étude.

¹⁸² E. Laviron, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1979**, 101, 19–28.

Après couplage par chimie clic nous trouvons un coefficient de transfert $\alpha = 0,44$ et une constante de vitesse apparente du transfert électronique $K_s' = 30,2 \text{ s}^{-1}$, ce qui est en concordance avec la littérature.¹⁸³

2.1.3.2 Post-fonctionnalisation par couplage de Sonogashira

Après avoir étudié la réactivité de la surface acétylénique par la réaction de chimie clic, la surface **S0-2** est engagée dans une réaction de couplage pallado-catalysée de Sonogashira avec l'iodoferrocène (étape 4bis de la Figure 9). La synthèse de l'iodoferrocène **9** est succinctement présentée à la Figure 13.¹⁸⁴

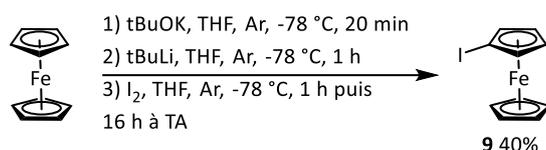


Figure 13: Synthèse de l'iodoferrocène **9**.

Après plusieurs essais non concluants dans des conditions classiques¹⁸⁵ ((PPh₃)₂PdCl₂, CuI dans R₃N ou Pd(PPh₃)₄, CuI dans R₃N), un couplage de Sonogashira sans cuivre "Copper Free" a été utilisé. En effet, la réalisation du couplage de Sonogashira dans des conditions classiques peut conduire à l'obtention de produits de type diacétylènes, résultant du couplage oxydant des composés acétyléniques catalysé par le cuivre.¹⁸⁶ Ainsi, comme l'ont démontré les travaux de l'équipe de Marcel Mayor et Heike Riel,¹⁸⁷ pour éviter une compétition du couplage oxydant et permettre une augmentation de la sélectivité du couplage de Sonogashira, un protocole sans cuivre a été choisi. Ainsi, l'électrode préalablement modifiée est insérée dans un schlenk en conditions inertes en présence du réactif (iodoferrocène **9**, 1 éq., 0,24 mmol), d'un catalyseur (PdCl₂, 0,1 éq., 20 μmol) et d'une base (pyrrolidine, 0,82 mL, 10 mmol) dans 10 mL d'un mélange de solvant (THF/H₂O (2:5, v/v)). Ce mélange est chauffé à 50 °C pendant 24 heures. Comme précédemment, après réaction l'électrode est successivement lavée aux ultra-sons pendant 5 minutes dans du THF (milieu de modification), du dichlorométhane et de l'acétonitrile (milieu d'étude) pour permettre le relargage des espèces physisorbées et mener à la surface **S1-1**.

¹⁸³ A. A. Gietter, R. C. Pupillo, G. P. Yap, T. P. Beebe, J. Rosenthal, D. A. Watson, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 437–443.

¹⁸⁴ P. Srinivas, S. Prabhakar, F. Chevallier, E. Nassar, W. Erb, V. Dorcet, V. Jouikov, P. R. Krishna, F. Mongin, *New Journal of Chemistry* **2016**, *40*, 9441–9447.

¹⁸⁵ K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467–4470.

¹⁸⁶ S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, *1980*, 627–630.

¹⁸⁷ M. Müri, B. Gotsmann, Y. Leroux, M. Trouwborst, E. Lörtscher, H. Riel, M. Mayor, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3706–3714.

Afin de déterminer si la surface a bien été post-fonctionnalisée, une série de voltampérogrammes cycliques est obtenue dans les mêmes conditions que précédemment (Figure 14).

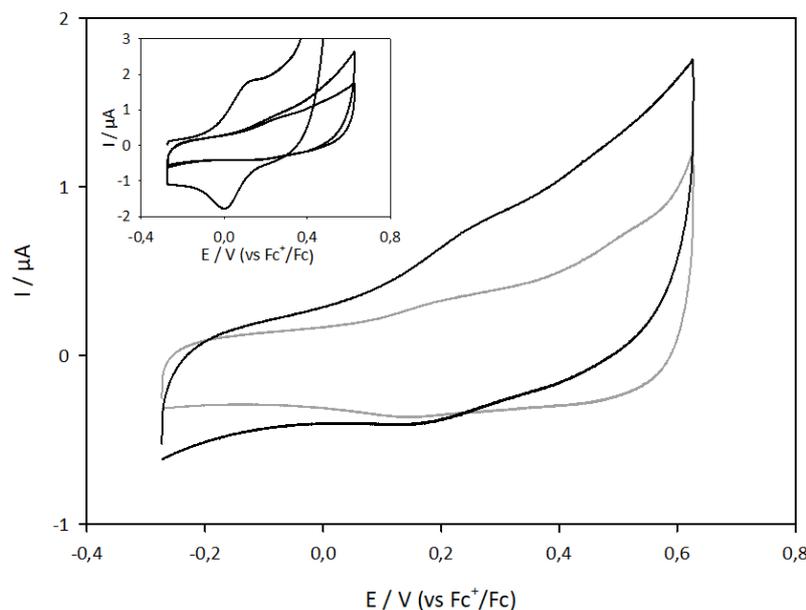


Figure 14: Voltampérogramme cyclique enregistré dans l'acétonitrile + 0,1 M nBu_4NPF_6 ($v = 100$ mV/s, cycle n°10) sur la surface **S1-1** (courbe noire) et sur électrode native (courbe grise). En insert : Cycles n°1, 5 et 10.

Le premier voltampérogramme cyclique présente un système réversible qui diminue rapidement en intensité, pour quasiment disparaître au dixième cycle comme le montre l'insert à la Figure 14. A partir du cycle n°10, le voltampérogramme cyclique obtenu avec l'électrode modifiée est très proche de celui enregistré sur l'électrode de carbone non modifiée, et le très faible signal réversible localisé à environ 0,2 V (vs Fc^+/Fc), difficile à distinguer du système réversible correspondant aux fonctions oxygénées de type quinones souvent présentes sur les surfaces carbonées, ne permet pas de conclure avec certitude au greffage d'unités redox ferrocène. L'absence d'électroactivité peut avoir plusieurs origines. Notamment, la proximité entre la surface de carbone et la triple liaison carbone-carbone peut gêner l'insertion de celle-ci dans la liaison Pd-I. Pour étudier cet effet de surface, un dérivé silylé avec une conjugaison étendue a été étudié. Ces résultats sont décrits dans le paragraphe suivant.

Malgré l'absence de réponse électrochimique stable, des analyses XPS ont été effectuées après post-fonctionnalisation par couplage de Sonogashira. Le spectre XPS du fer présenté à la Figure 15 montre deux larges pics de photoélectrons Fe 2p, correspondant aux pics satellites du Fe(III). Ce résultat indique la présence de cations ferrocéniums après couplage de Sonogashira. La diminution rapide de l'intensité du courant faradique lors de l'étude électrochimique suggère que ces espèces ont précipité à la surface de l'électrode dans les conditions de la réaction de couplage.

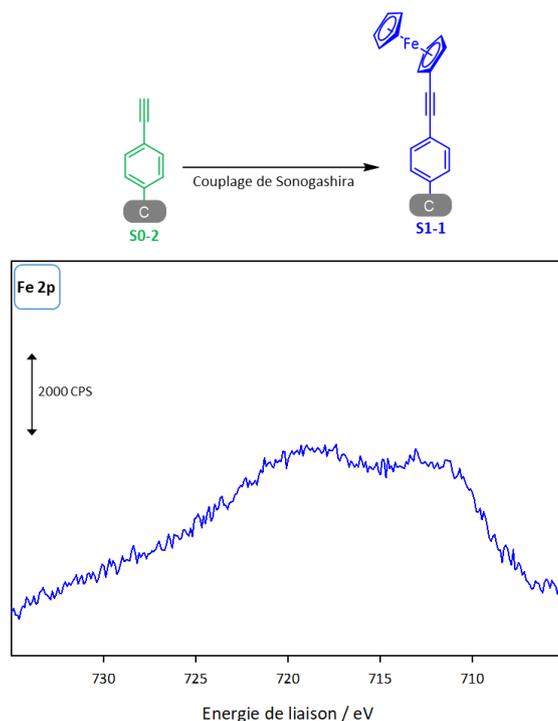


Figure 15: Spectre Fe 2p de la surface de carbone vitreux **S1-1**.

Parallèlement à ces observations, le spectre large XPS révèle la présence importante d'iode et de palladium sur la surface (Figure 16). La présence de ces éléments pourrait correspondre au complexe Fc-Pd-I formé intermédiairement, impliquant que l'insertion des unités acétylénique de surface dans la liaison Pd-I n'a pas été possible. Un effet de surface pourrait expliquer cette absence de réactivité.

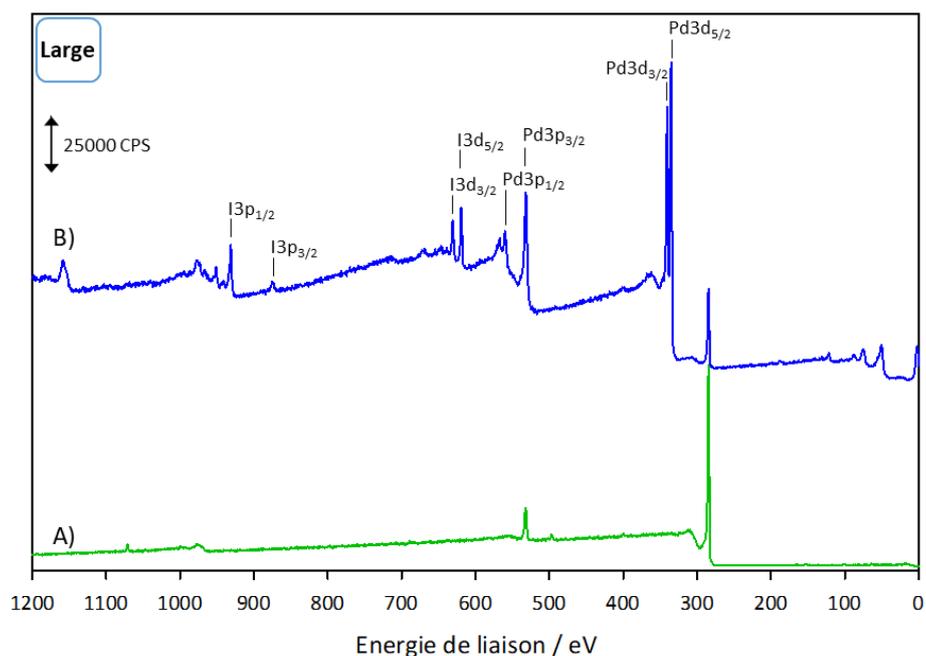


Figure 16: Spectre large XPS d'une surface de carbone vitreux modifiée par une monocouche d'éthynylbenzène avant (A) et après (B) couplage de Sonogashira avec de l'iodoferrocène.

2.1.4 Étude d'un possible effet de surface sur les fonctions acétyléniques vrais terminales

Pour adresser cette question, le couplage de Sonogashira de l'iodoferrocène a été testé sur une surface de carbone modifiée par des unités acétyléniques vrais plus éloignées de la surface. Cette nouvelle plateforme a été préparée par réduction d'un sel de diazonium possédant un domaine de conjugaison étendu. Les étapes de modification de la surface carbonées et du couplage de Sonogashira sont détaillées à la Figure 17. Les étapes 1 à 4 sont réalisées dans les mêmes conditions que précédemment et ne seront donc pas redétaillées. Les synthèses des composés **10**, **11** et **12**, utiles dans cette procédure, sont rapportées dans la partie expérimentale de cette thèse.

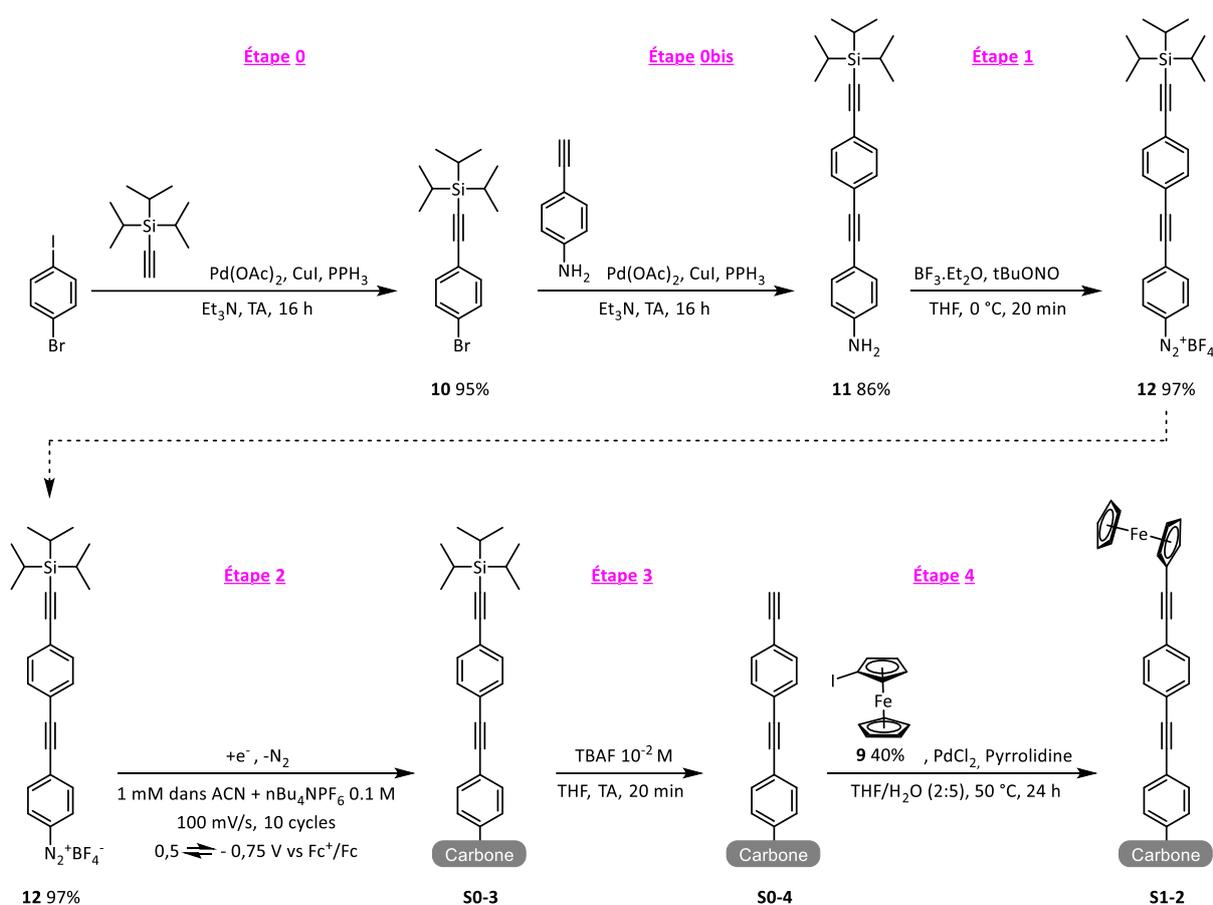


Figure 17: Synthèse du composé **10** suivi d'un couplage de Sonogashira pour mener à l'amine **11**. Synthèse du sel de diazonium **12**, suivie du greffage par réduction du sel pour obtenir la plateforme silylée **S0-3**, puis déprotection des silanes pour obtenir la surface alcynes **S0-4**, puis post-fonctionnalisation par couplage de Sonogashira pour obtenir la surface **S1-2**.

La nouvelle surface acétylénique **S0-4** a été engagée dans un couplage de Sonogashira avec l'iodoferrocène réalisé avec le même protocole que précédemment. Après réaction, la surface a été étudiée par voltampérométrie cyclique (Figure 18).

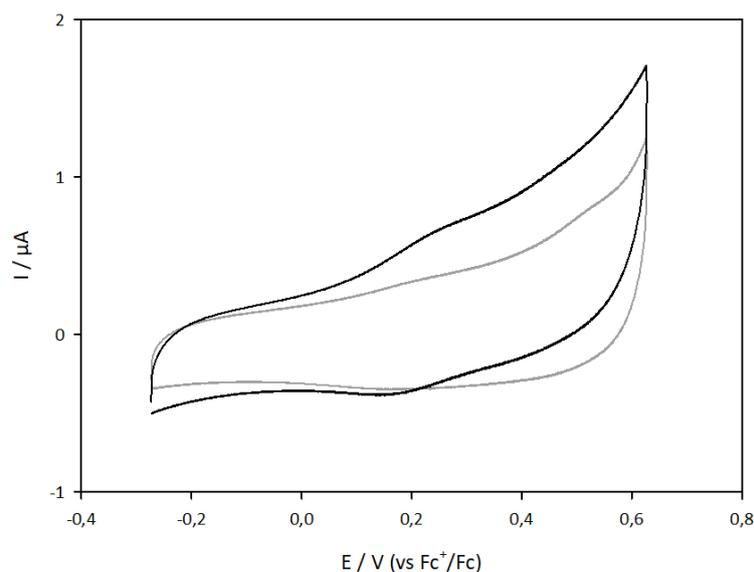


Figure 18: Voltampérogramme de la réponse du ferrocène de la surface **S1-2**, et de l'électrode native (courbe grise). Solution de 0,1 M nBu₄NPF₆/acétonitrile, sur surface de carbone vitreux, v=100 mV/s, cycle n°10.

Après stabilisation de la réponse électrochimique de l'électrode modifiée, le voltampérogramme cyclique apparaît très peu différent de celui obtenu avec l'électrode modifiée par les unités acétyléniques terminales plus proches de la surface (Figure 14). En outre, ces réactions de Sonogashira, réalisées en solution dans les mêmes conditions n'ont pas données le produits de couplage. Dès lors, il est peu probable qu'un effet de surface soit à l'origine de l'absence de réactivité observée. Dans le cas présent, la faible réactivité de l'iodoferrocène (ou du complexe Fc-Pd-I intermédiaire) semble être la principale limitation à la post-fonctionnalisation par couplage de Sonogashira. Pour contourner cette limitation, la procédure de post-fonctionnalisation a été modifiée. Dans la suite de ce chapitre, une plateforme carbonée modifiée par des unités iodobenzène a été post-fonctionnalisée par couplage de Sonogashira avec l'éthynylferrocène (Figure 19).

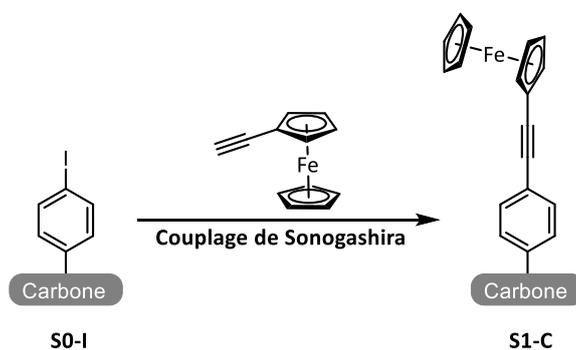


Figure 19: Post-fonctionnalisation par couplage de Sonogashira d'une surface de carbone iodée.

2.2 Couplage de Sonogashira sur une multicouche iodée

2.2.1 Modification d'une électrode de carbone par réduction du tétrafluoroborate de 4-iodobenzènediazonium

Dans un premier temps, une électrode de carbone est modifiée par réduction électrochimique du tétrafluoroborate de 4-iodobenzènediazonium. La synthèse du sel de diazonium et la procédure de modification de surface sont décrites à la Figure 20.

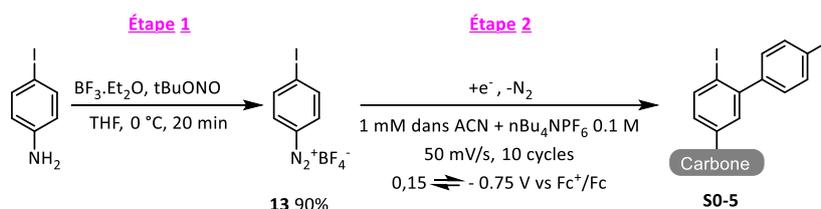


Figure 20: Synthèse et greffage du 4-iodobenzènediazonium **13**.

Le sel de 4-iodobenzènediazonium **13** a été préparé par diazotation de la 4-iodoaniline en milieu organique par action du *tert*-butylnitrite (tBuONO) en présence d'éthérate de trifluorure de bore ($\text{BF}_3\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$). Dans une deuxième étape, l'électrode de carbone fraîchement polie et nettoyée aux ultrasons dans l'acétonitrile, a été modifiée par voltampérométrie cyclique en effectuant 10 balayages successifs du potentiel entre 0,15 et -0,75 V (vs Fc^+/Fc) afin d'obtenir la surface modifiée **S0-5** (Figure 21).

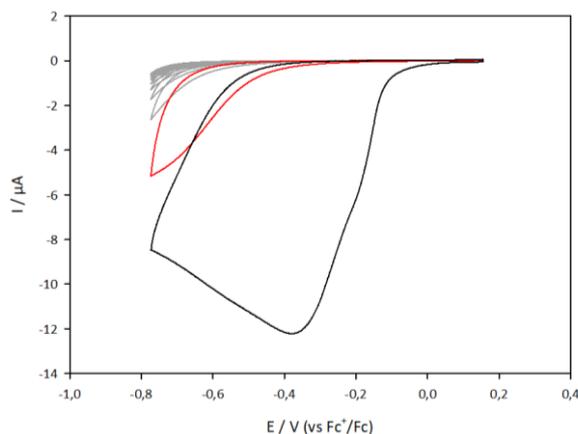


Figure 21: Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 50 mV/s dans l'acétonitrile + 0,1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ contenant 1mM du sel de diazonium **13**. La courbe noire montre le 1^{er} cycle, la courbe rouge présente le 2nd cycle, tandis que les courbes en gris correspondent aux cycles suivants.

Les voltampérogrammes cycliques obtenus montrent, au premier balayage du potentiel, une large vague cathodique irréversible centrée à -0,3 V, attribuable à la réduction du cation aryldiazonium en radicaux aryles, suivie d'une passivation rapide de la surface de l'électrode dès le second cycle. L'enveloppe faradique complexe obtenue au premier voltampérogramme cyclique montre la présence de plusieurs pics de réduction proches en potentiel. De tels systèmes multi-pics sont couramment

obtenus pour la réduction des sels de diazonium et sont attribués à la présence de sites différemment activés à la surface du carbone.¹⁸⁸ L'électrode est ensuite lavée aux ultrasons dans l'acétonitrile pendant 5 minutes avant d'être étudiée.

2.2.2 Étude AFM de la surface carbonée iodée

En l'absence de conditions expérimentales particulières, la réduction électrochimique des sels de diazonium conduit souvent à la formation de multicouches par attaque des radicaux aryles produits au voisinage de la surface de l'électrode et/ou par attaque électrophile du sel de diazonium en solution sur les premières molécules greffées. Ces différentes réactions conduisent à des multicouches de structure mal définie où les noyaux aromatiques sont liés entre eux par des liaisons C-C ou des ponts diazotés.¹⁸⁹ Dans le cas de la réduction du sel de 4-iodobenzènediazonium, la formation d'une multicouche dont l'épaisseur correspond approximativement à 5 unités iodophényles a été rapportée.¹⁹⁰ En très bon accord avec ce résultat, une épaisseur de $4,85 \text{ nm} \pm 0,44 \text{ nm}$ a été déterminée par AFM pour la couche déposée sur la surface **S0-5** (Figure 22). Le principe et les conditions de cette expérience AFM sont rapportés dans la section matériel et méthode de la partie expérimentale.

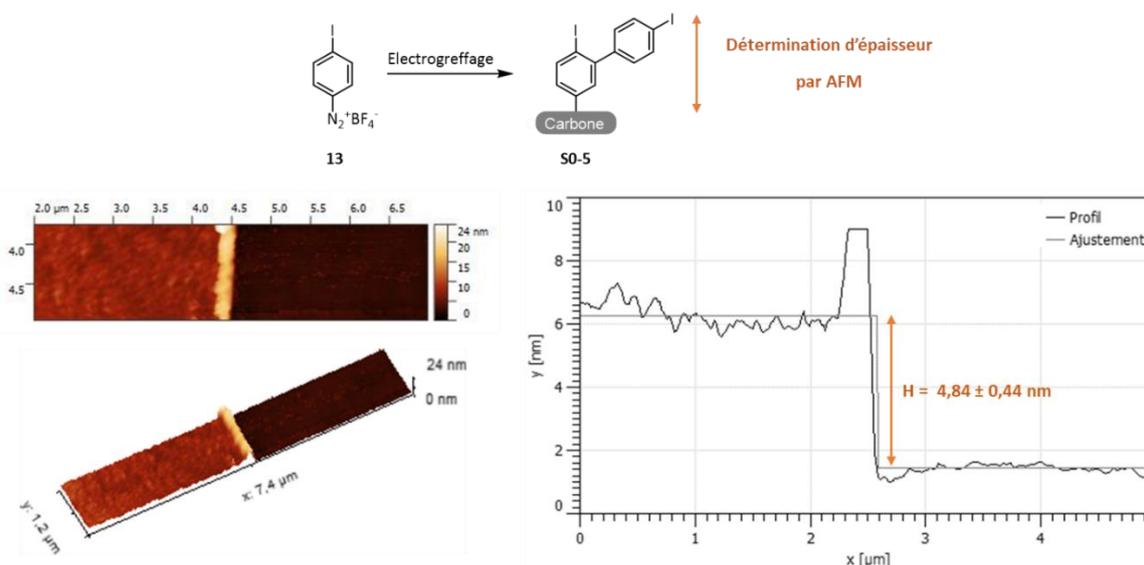


Figure 22: Détermination de l'épaisseur de la couche organique par AFM pour la surface **S0-5**.

¹⁸⁸ L. Lee, P. A. Brooksby, P. Hapiot, A. J. Downard, *Langmuir* **2016**, *32*, 468–476.

¹⁸⁹ P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica, S. Verneyre, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4570–4575.

¹⁹⁰ M. Müri, B. Gotsmann, Y. Leroux, M. Trouwborst, E. Lörtscher, H. Riel, M. Mayor, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3706–3714.

2.2.3 Couplage de Sonogashira de l'éthynylferrocène

La surface **S0-5** est ensuite engagée dans un couplage de Sonogashira avec l'éthynylferrocène en utilisant le même protocole que précédemment (Figure 23).

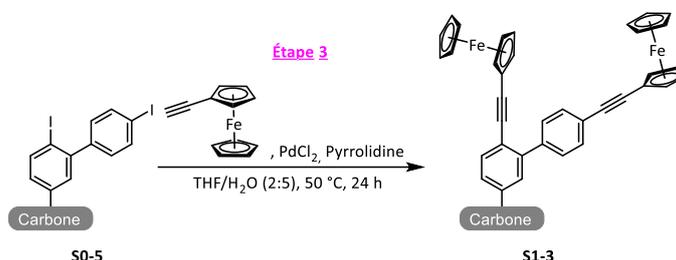


Figure 23: Couplage de Sonogashira de l'éthynylferrocène sur la surface **S0-5** pour mener à la surface **S1-3**.

Après 5 minutes de lavage aux ultrasons dans du THF (milieu de modification), du dichlorométhane et de l'acétonitrile (milieu d'étude), la surface **S1-3** est étudiée par voltampérométrie cyclique (Figure 24).

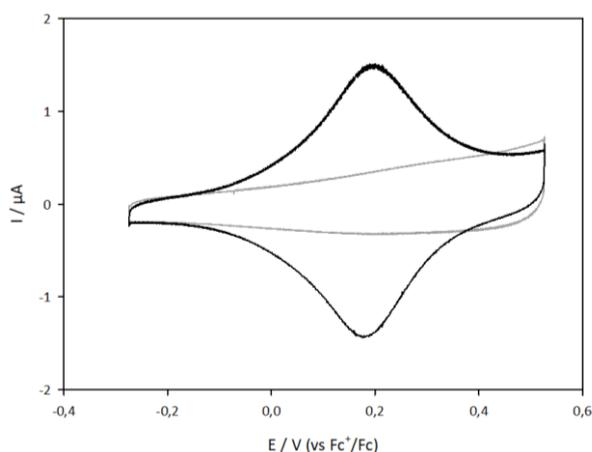


Figure 24: Voltampérométrie cyclique correspondant au cycle 10 obtenu à $v = 100 \text{ mV/s}$ dans l'acétonitrile + $0,1 \text{ M nBu}_4\text{NPF}_6$ avec la surface **S1-3** (courbe noire), comparés à la réponse de l'électrode native (courbe grise).

Le voltampérométrie cyclique montré à la Figure 24 présente un système électrochimique réversible localisé à environ 0,2 V (vs Fc^+/Fc) caractéristique du transfert monoélectronique du ferrocène. L'allure symétrique du voltampérométrie cyclique avec un très faible écart en potentiel de pic-à-pic ($\Delta E_p = 17 \text{ mV}$), démontre que les unités ferrocène sont confinées à la surface de l'électrode. Cette étude prouve que dans ces conditions, le couplage de Sonogashira sur surface est possible. Un taux de recouvrement de $2,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ est déterminé par intégration de la vague d'oxydation du ferrocène. Il est intéressant de noter que ce résultat est très proche du taux de recouvrement électrochimique obtenu après immobilisation par chimie clic de l'azidométhylferrocène sur une surface de carbone modifiée par des unités acétyléniques vrais. Dans ce dernier cas, l'obtention d'une monocouche d'unités éthynylbenzène était fortement suspectée par analogie avec

les travaux de Yann Leroux et de Philippe Hapiot.¹⁹¹ Un taux de greffage identique pour le couplage de l'éthynylferrocène sur les unités iodobenzène de surface pourrait donc suggérer que seules les unités iodées présentent à l'interface couche organique/solution sont accessibles dans nos conditions de couplage. Dans cette représentation, schématisée à la Figure 25, les unités ferrocènes sont éloignées de la surface de l'électrode d'une distance correspondant approximativement à l'épaisseur δ de la couche organique. En outre, la nature complexe des liaisons formées entre les noyaux phényles dans la couche organique ne permet pas un bon contrôle de la surface modifiée. Or il a été démontré que la nature des liaisons dans la couche organique de surface impacte directement les propriétés des molécules introduites, tout particulièrement la communication électronique entre la surface conductrice et l'unité redox terminale.

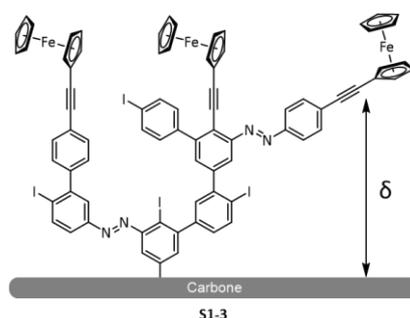


Figure 25: Représentation du film organique obtenue sur la surface **S1-3** après couplage de Sonogashira.

Afin d'obtenir un meilleur contrôle de la couche organique iodée chimiquement adressable et pour améliorer la communication électronique entre la surface et les unités ferrocène, la modification de l'électrode de carbone a été limitée au dépôt d'une monocouche par une procédure inspirée des travaux récents publiés par T. Breton.¹⁹²

2.3 Couplage de Sonogashira sur une monocouche iodée

La plateforme monocouche iodée est préparée à partir d'une monocouche nitrobenzène déposée à la surface d'une électrode de carbone vitreux par réduction électrochimique du 4-nitrobenzènediazonium tétrafluoroborate en présence de la 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH) utilisé comme médiateur redox. Les groupes nitrobenzène de surface sont ensuite transformés en iodobenzène par réduction électrochimique du nitro en amine, suivie d'une réaction de Sandmeyer. La surface **S0-8** recouverte d'une monocouche d'unités iodophényle est alors engagée dans une réaction de couplage de Sonogashira avec l'éthynylferrocène. Les différentes étapes de modifications sont décrites à la Figure 26 et présentées en détail dans les paragraphes suivants.

¹⁹¹ Y. R. Leroux, P. Hapiot, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 489–495.

¹⁹² T. Menanteau, M. Dias, E. Levillain, A. J. Downard, T. Breton, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 4423–4429.

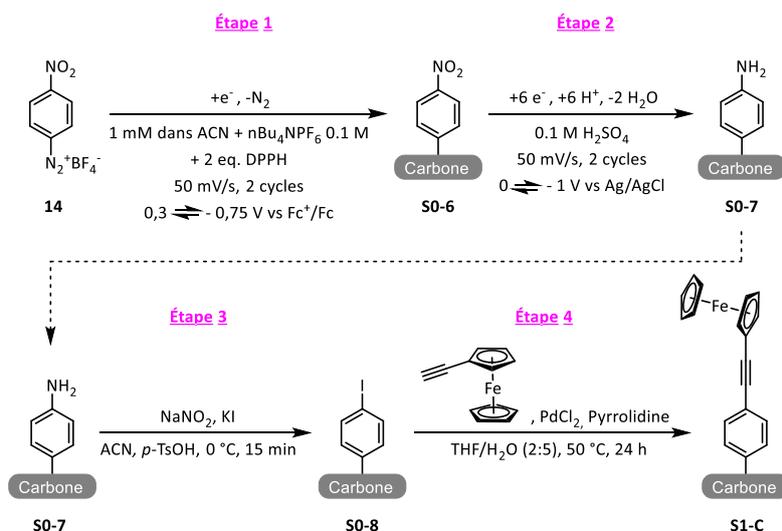


Figure 26: Préparation et post-fonctionnalisation de la plateforme monocouche iodée S0-8.

2.3.1 Préparation de la monocouche iodée

Étape 1 : Modification d'une électrode de carbone par réduction du sel de 4-nitrobenzènediazonium en présence de DPPH

Dans un premier temps, un greffage par voltampérométrie cyclique du sel de 4-nitrobenzènediazonium **14** (commercial) est réalisé en effectuant 2 balayages successifs du potentiel entre 0,3 V et - 0,75 V (vs Fc⁺/Fc) en présence de la DPPH. Dans cette procédure, la DPPH est utilisée comme médiateur redox afin d'obtenir une monocouche de 4-nitrophényle, correspondant à la surface modifiée **S0-6** (Figure 27).

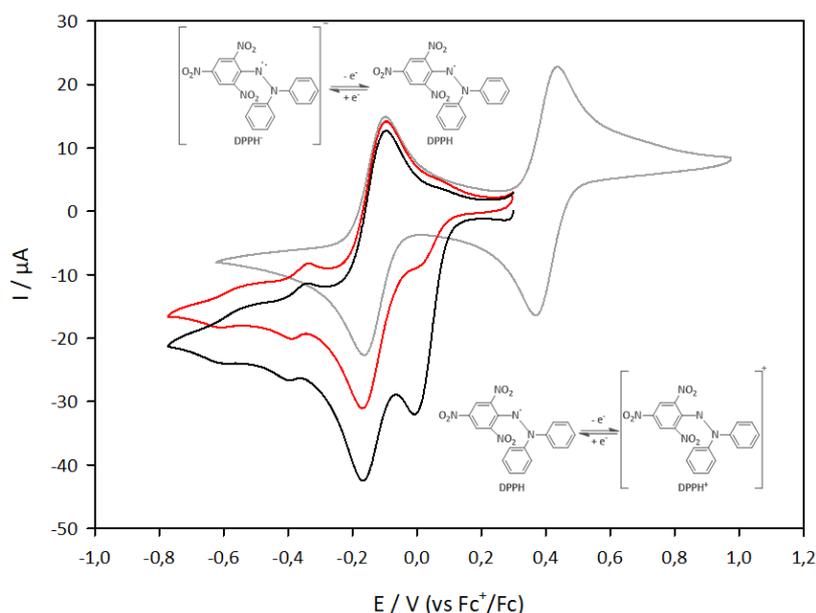


Figure 27: Voltampérométries cycliques d'une solution d'acétonitrile contenant 1 mM de 4-nitrobenzènediazonium **14** + 0,1 M nBu₄NPF₆ enregistré à v = 50 mV/s sur une électrode de carbone vitreux en présence de 2mM de DPPH. 1^{er} cycle (courbe noire), 2nd cycle (courbe rouge). La courbe en gris montre le voltampérométrie cyclique obtenu à 100 mV/s sur une électrode de carbone fraîchement polie dans l'acétonitrile contenant 1 mM de DPPH + 0,1 M nBu₄NPF₆.

Les voltampérogrammes cycliques superposés correspondent aux deux cycles du greffage et à la réponse de la DPPH seule en solution. La DPPH présente deux systèmes réversibles localisés à $-0,12$ V et $0,4$ V (vs Fc^+/Fc). Ainsi, au cours de l'électrogreffage du sel de 4-nitrobenzènediazonium, les radicaux aryles produits dans la couche de diffusion par réduction du sel de diazonium sont en partie consommés par une réaction de couplage avec la forme réduite de la DPPH. Cette diminution de la concentration en radicaux aryles au voisinage de l'électrode, limite l'attaque radicalaire de la surface de carbone. Par ailleurs, la présence d'un substituant nitro fortement électroattracteur en position para du sel de diazonium empêche l'attaque électrophile du sel de diazonium sur les premières molécules greffées en surface. L'ensemble de ces deux processus limite la modification de surface au dépôt d'une monocouche d'unités nitrobenzène.

Electroréduction des groupes nitro en amine (étape 2) et réaction de Sandmeyer sur surface (étape 3)

La monocouche de 4-nitrophényle est ensuite réduite électrochimiquement en 4-aminophényle pour mener à la surface **S0-7**. Cette étape de réduction est réalisée en effectuant 2 balayages successifs entre 0 et -1 V (vs Ag/AgCl) dans H_2SO_4 $0,1$ M (Figure 28).

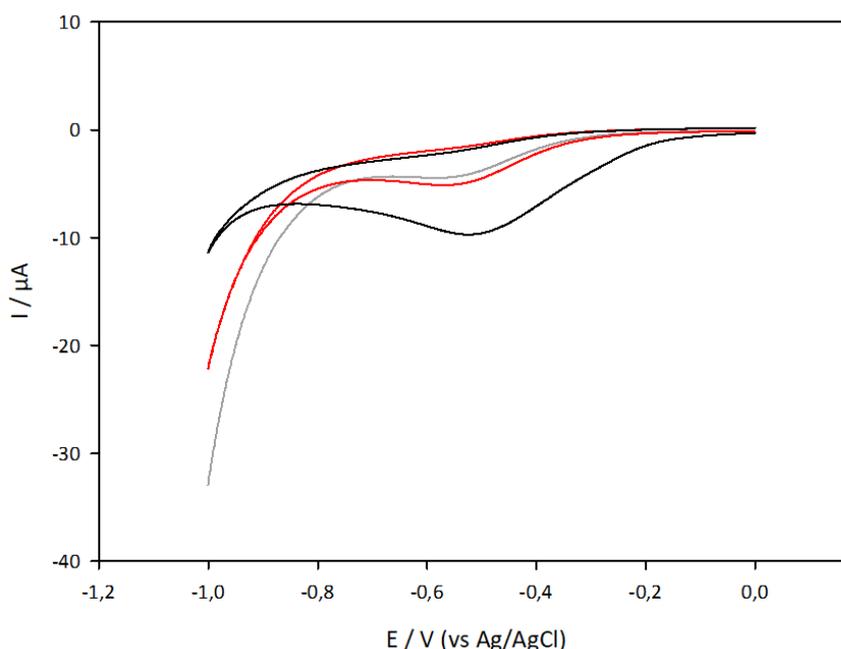


Figure 28: Voltampérogrammes cycliques enregistrés à $v = 50$ mV/s dans H_2SO_4 $0,1$ M. 1^{er} cycle (courbe noire), 2nd cycle (courbe rouge), dernier balayage aller du potentiel (courbe grise).

Au cours de la réduction de **S0-6** en **S0-7**, une vague cathodique irréversible localisée à $-0,55$ V (vs Ag/AgCl) est obtenue au premier balayage du potentiel. Au cours des cycles suivants, la diminution progressive de l'intensité du courant de réduction correspond à la réduction des groupements nitro en amine.

Une troisième étape consiste à halogéner les fonctions amines primaires aromatiques pour permettre le couplage de Sonogashira.¹⁹³ Pour cela, l'électrode **S0-7** est insérée dans un schlenk contenant de l'acide *para*-toluènesulfonique (*p*-TsOH, 0,3 mmol) dans 1 mL d'acétonitrile, puis le mélange est refroidi à 0 °C. Un ajout de nitrite de sodium (NaNO₂, 0,2 mmol) préalablement solubilisé dans 1 mL d'eau est ensuite effectué afin de générer le sel de diazonium sur la surface. Enfin, un ajout d'iodure de potassium est réalisé (KI, 0,25 mmol) pour permettre l'halogénéation, suivi d'une agitation de 15 minutes et d'un retour à température ambiante. Comme précédemment, l'électrode est finalement rincée, lavée 5 minutes aux ultrasons dans l'eau, puis dans de l'acétonitrile, avant d'être séchée 30 minutes à l'étuve à 70 °C.

2.3.2 Caractérisation de la monocouche iodée par XPS et AFM

Les surfaces de carbone obtenues aux différentes étapes de la préparation de la surface iodée ont été étudiées par XPS. Des analyses de l'azote (niveau de cœur N 1s) et de l'iode (niveau de cœur I 3d) confirment le greffage, la réduction et l'halogénéation des surfaces carbonées (Figure 29).

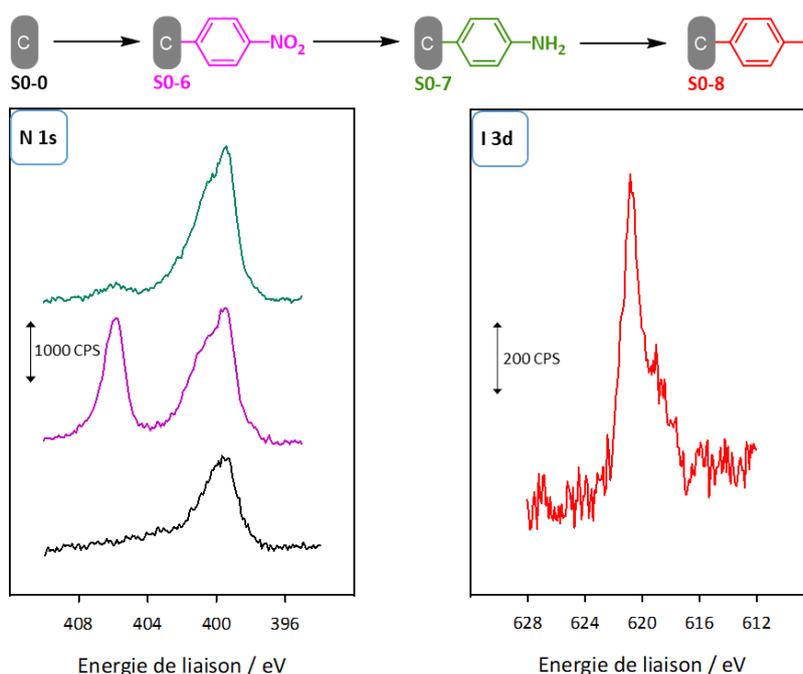


Figure 29: Spectres XPS N 1s et I 3d des surfaces de carbone vitreux modifiées (les spectres XPS et les structures chimiques des surfaces correspondantes sont identifiés par couleur).

Comparé au spectre XPS du carbone non modifié, le spectre XPS de l'azote montre, après réduction du sel de 4-nitrobenzènediazonium, un pic intense de photoélectrons à 406 eV correspondant aux groupes nitro, accompagné d'un signal augmenté à 399,5 eV qui peut être attribué aux ponts azoïques de surface produits par attaque électrophile du sel de diazonium sur la surface de

¹⁹³ E. A. Krasnokutskaya, N. I. Semenischeva, V. D. Filimonov, P. Knochel, *Synthesis* **2007**, 2007, 81–84.

carbone. Un épaulement visible vers 401,5 eV est dû à des traces d’ammonium provenant du sel de fond. Après réduction électrochimique des groupes nitro en amine, la contribution azotée aux plus hautes énergies de liaisons a pratiquement disparu, au profit d’une augmentation de la contribution à 399,5 eV, démontrant l’efficacité de la conversion électrochimique. Il est important de noter que dans le cas de multicouches obtenues par réduction du sel de 4-nitrobenzènediazonium, Daniel Bélanger a rapporté que la réduction électrochimique des nitro en amine était incomplète,¹⁹⁴ en raison d’une mauvaise accessibilité des groupes nitro au sein de la multicouche aux ions de l’électrolyte. Dans notre cas, la conversion quasi complète des groupes nitro en amine est cohérente avec le dépôt sur la surface du carbone d’une monocouche d’unités nitrobenzène. Suite à la transformation des fonctions amine primaire de surface en unités iodobenzène par réaction de Sandmeyer, le spectre XPS montre l’apparition d’un pic de photoélectrons I 3d à 621 eV, confirmant ainsi l’étape d’halogénéation.

Après avoir éliminé localement une partie de la couche organique déposée avec la pointe d’un AFM en mode contact, une image AFM du creux formé permet de déterminer l’épaisseur de la couche. Par cette procédure, l’épaisseur de la couche iodée est estimée à 0,9 nm ± 0,12 nm (Figure 30). Cette valeur est proche des dimensions d’un motif iodobenzène, en accord avec le dépôt d’une monocouche (l’épaisseur théorique d’une monocouche iodée est de l’ordre de 0,6 nm et la rugosité du PPF est de 0,3 nm). Par ailleurs, la couche organique est relativement homogène à la vue du contraste observé par AFM, ce qui démontre que les différents traitements chimiques n’ont pas altéré l’intégrité de la monocouche nitrobenzène de départ.

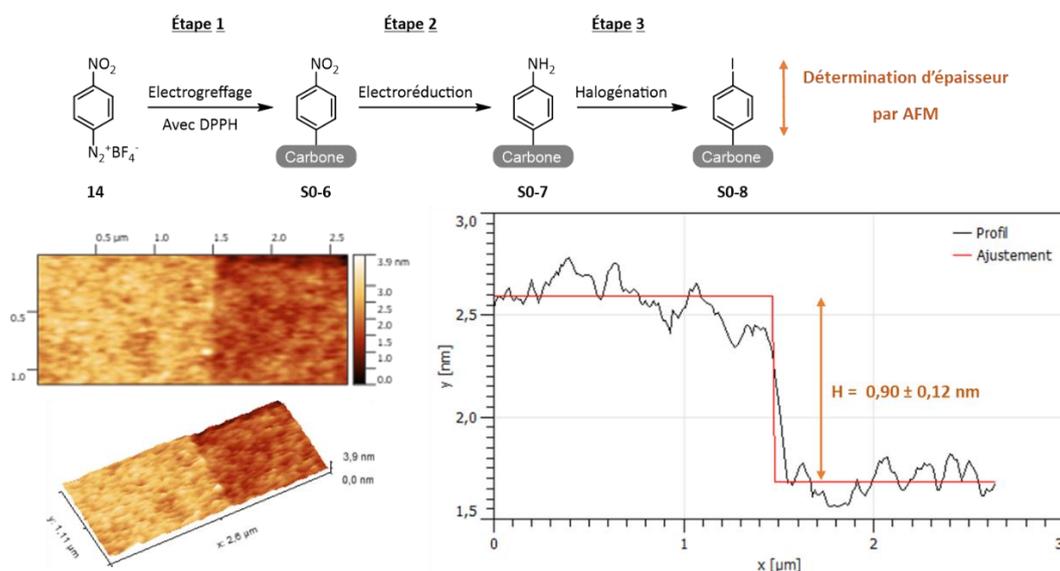


Figure 30: Détermination de l'épaisseur de la couche organique **S0-8** par AFM.

¹⁹⁴ G. Shul, C. A. C. Ruiz, D. Rochefort, P. A. Brooksby, D. Bélanger, *Electrochim. Acta* **2013**, *106*, 378–385.

2.3.3 Couplage de Sonogashira de l'éthynylferrocène sur la monocouche iodée

Après couplage de Sonogashira réalisé en utilisant le même protocole que précédemment (Figure 26) avec l'éthynylferrocène comme sonde redox (Figure 31 A), la surface de carbone modifiée **S1-C** a été examinée par XPS (Figure 31 B) et par voltampérométrie cyclique dans une solution contenant uniquement un électrolyte support (Figure 31 C).

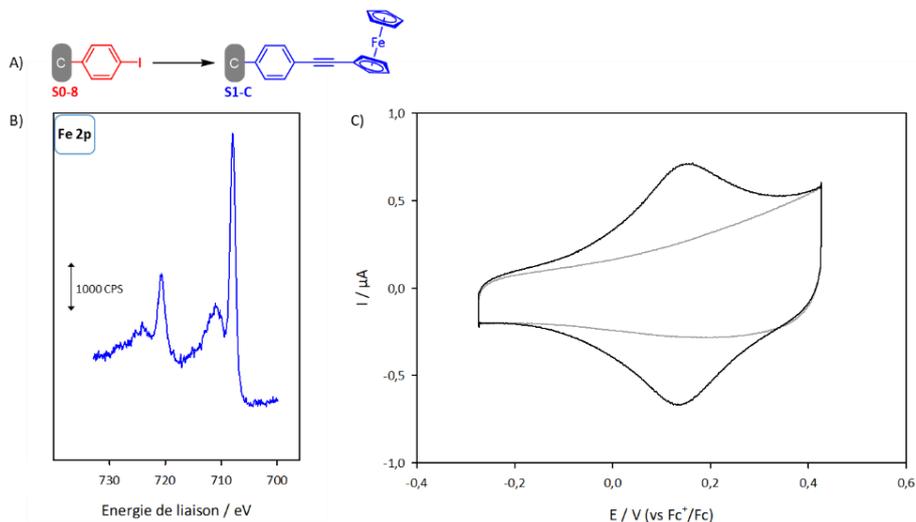


Figure 31: A) Couplage de Sonogashira sur monocouche iodée avec l'éthynylferrocène. B) Spectre XPS Fe 2p de la surface de carbone vitreux **S1-C**. C) Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans l'acétonitrile + 0,1 M nBu₄NPF₆ à $v = 100$ mV/s avec la surface **S1-C** (courbe en noire), comparé à la réponse d'une électrode native (courbe grise).

Identiquement à la surface **S1-clic**, le spectre XPS du fer montre une importante contribution du Fe(II), correspondant au ferrocène sous sa forme réduite, avec des pics présents à 707,9 eV et 720,8 eV démontrant la présence de fer après couplage de Sonogashira. Le voltampérogramme cyclique montré à la Figure 31 C. présente un système électrochimique réversible localisé à environ 0,14 V (vs Fc⁺/Fc) caractéristique du transfert monoélectronique du ferrocène. L'allure symétrique du voltampérogramme cyclique avec un faible écart en potentiel de pic-à-pic ($\Delta E_p = 16$ mV), démontre que les unités ferrocène sont confinées à la surface de l'électrode. L'intégration de la vague d'oxydation du ferrocène conduit à un taux de recouvrement de $8,06 \cdot 10^{-11}$ mol/cm². Les raisons de ce faible taux de recouvrement peuvent être multiples. Une mauvaise accessibilité des groupements iodés peut être incriminée, mais il est important de noter que la multiplicité des étapes nécessaires pour préparer la monocouche iodée et les temps de réaction prolongés pour le couplage de Sonogashira peuvent avoir détérioré en partie la monocouche. Il est donc possible que des taux de recouvrement plus importants puissent être obtenus en optimisant les conditions.

De la même manière qu'avec la surface modifiée par chimie clic **S1-clic**, des voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés à différentes vitesses de balayage du potentiel comprises entre 5 mV/s et 50 V/s sur la surface **S1-C** afin d'étudier la cinétique du transfert électronique. Cependant, cette étude ne nous a pas permis de déterminer la valeur de la vitesse du

transfert électronique au sein du film organique car aucune évolution des potentiels de pics n'a été observée dans cet intervalle de vitesse. Cette expérience suggère que la vitesse du transfert électronique est beaucoup plus élevée que celle précédemment calculée pour la surface **S1-Clic**, sans pour autant pouvoir en déterminer la valeur. Dans une étude récente, Philippe Hapiot et Yann Leroux suggère que la constante de vitesse du transfert électronique pour une monocouche de ferrocène lié à la surface de manière conjuguée peut être supérieure à 1000 s^{-1} .¹⁹⁵

2.4 Hydrogénation de la monocouche (phényléthynyl)ferrocène

À défaut de pouvoir déterminer la constante de vitesse du transfert électronique pour la surface **S1-C**, l'effet de la triple liaison C-C sur la communication électronique entre le ferrocène et la surface peut être étudiée indirectement par l'évolution du voltampérogramme cyclique après hydrogénation sur surface de la triple liaison C-C. Une hydrogénation de la surface modifiée **S1-C** permet d'obtenir la surface **S1-NC** (Figure 32).

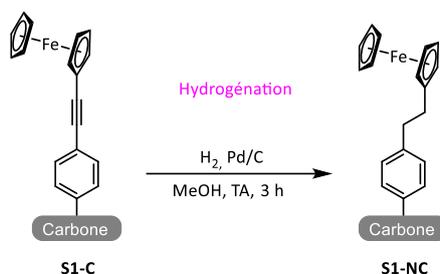


Figure 32: Hydrogénation de la surface **S1-C** pour mener à la surface modifiée **S1-NC** (surface modifiée par une monocouche non-conjuguée).

Après réaction d'hydrogénation, la surface de carbone modifiée **S1-NC** a été examinée par voltampérométrie cyclique dans une solution contenant uniquement un électrolyte support (Figure 33).

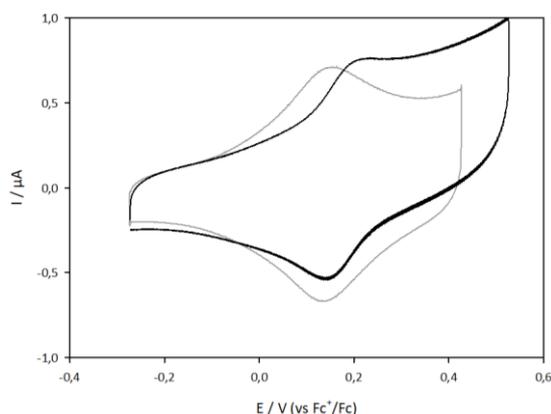


Figure 33: Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans l'acétonitrile + $0,1 \text{ M } n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ à $v = 100 \text{ mV/s}$ avec la surface **S1-NC** (courbe en noire), comparé à la réponse de la surface **S1-C** (courbe grise).

¹⁹⁵ D. Zigah, J-M. Noël, C. Lagrost, P. Hapiot, *J. Phys. Chem. C.* **2010**, *114*(7), 3075–3081.

Le voltampérogramme cyclique montré à la Figure 33 présente un système électrochimique réversible localisé à environ 0,18 V (vs Fc⁺/Fc) caractéristique du transfert monoélectronique du ferrocène. L'allure du voltampérogramme cyclique montre un écart en potentiel de pic-à-pic ($\Delta E_p = 80$ mV) plus important qu'avant hydrogénation, suggérant que la communication électronique du film organique non conjugué **S1-NC**, comparé à la surface conjuguée **S1-C**, est moins bonne. On note toutefois que le taux de recouvrement diminue après hydrogénation et n'est plus que de $3,68 \cdot 10^{-11}$ mol/cm², probablement en raison d'une dégradation partielle de la couche organique.

Si cette expérience permet de mettre en évidence l'impact de la triple liaison sur la conductivité au sein de la monocouche, l'étude dans ces conditions ne permet pas d'en quantifier les effets. Le nombre important d'étapes chimiques successives nécessaires pour la préparation et l'étude de l'électrode modifiée nuit à la démonstration et, dans un travail ultérieur, les conditions devront être optimisées pour que l'effet de l'insaturation sur la cinétique électrochimique des groupements redox terminaux puisse être quantifié.

3 Conclusion

Afin d'effectuer un bilan des résultats obtenus, la Figure 34 montre la superposition des voltampérogrammes cycliques enregistrés sur les différentes surfaces étudiées.

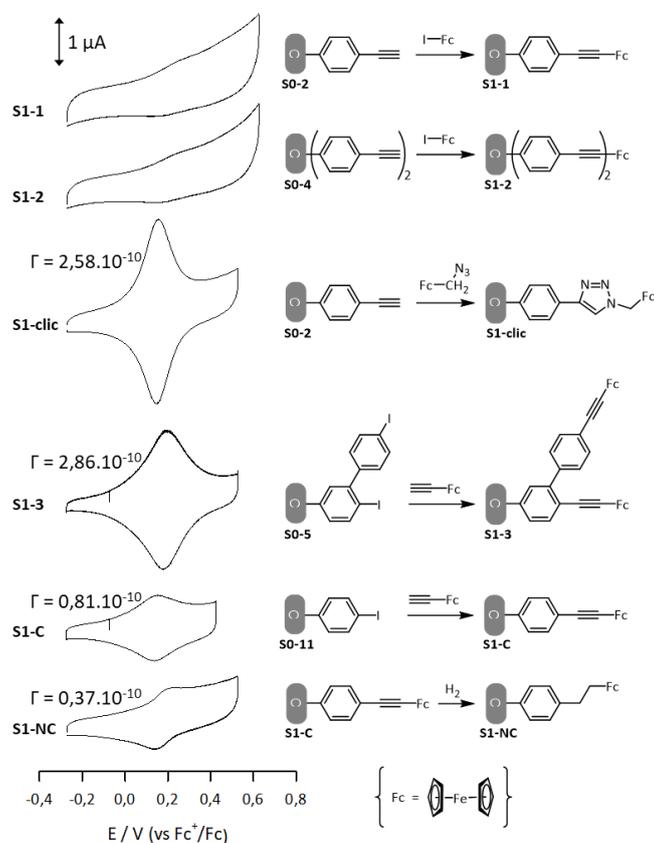


Figure 34: Superposition du cycle n°10 des voltampérogrammes cycliques des surfaces post-fonctionnalisées.

Au bilan de ce chapitre, des couplages de chimie clic et de Sonogashira ont été effectués en post-fonctionnalisation sur diverses plateformes initiales préalablement obtenues sur substrat carboné. Nos travaux ont démontré, en cohérence avec la littérature, que les sels de diazonium d'aminoferrocènes ne peuvent pas être isolés. Ainsi, une alternative basée sur des étapes de post-fonctionnalisation successives nous a permis d'obtenir le film organique désiré.

En concordance avec la littérature et des réactions effectuées en milieu homogène, nos études ont montré que le couplage de Sonogashira d'un halogénoferrocène sur une surface de carbone modifiée par des fonctions acétyléniques n'est pas possible dans nos conditions, probablement dû à la faible réactivité de l'halogénoferrocène. Pour contourner cette limitation, la réaction a été inversée de telle sorte que la réaction fasse intervenir un halogène immobilisé sur la surface et un éthynylferrocène en solution.

L'objectif de ces travaux étant l'étude des relations structures - propriétés des substrats modifiées avec une couche organique conjuguée, une attention particulière a été portée sur l'obtention de film de type monocouche. Ainsi, deux méthodes préalablement détaillées dans le chapitre 1 ont été utilisées : l'action de piègeur de radicaux libres et une stratégie de protection – déprotection d'un groupement protecteur encombrant. L'utilisation de capteurs de radicaux au cours de l'électrogreffage d'un sel de diazonium substitué en position *para* par un groupement donneur (*para*-nitrobenzènediazonium), suivi d'une post-fonctionnalisation par couplage de Sonogashira a permis d'obtenir une surface modifiée par un film organique monocouche conjugué **S1-C**. Une seconde surface modifiée par une couche organique non conjuguée **S1-clic** a été obtenue par réaction de chimie clic (cycloaddition de Huisgen 1,3-dipolaire) sur une monocouche d'alcynes vrais obtenue par la stratégie de protection/déprotection avec des groupements protecteurs TIPS.

Un système réversible monoélectronique correspondant au ferrocène apparaît clairement aux alentours de 0,2 V (vs Fc⁺/Fc) pour la monocouche iodée post-fonctionnalisée, permettant de valider l'approche. L'intégration de la vague d'oxydation du ferrocène nous a permis d'estimer un faible taux de recouvrement de molécules électroactives présentes sur les surfaces modifiées. Ceci est probablement dû au nombre d'étapes successives effectuées, qui dégradent le film organique. Pour ces mêmes raisons, l'effet de la conjugaison de l'espaceur carboné sur la cinétique du transfert électronique du ferrocène pour les surfaces **S1-clic**, **S1-C** et **S1-NC** n'a pas pu être quantifié. Dans le chapitre suivant, nous proposons d'immobiliser les composés aminoferrocènes directement et plus simplement, par oxydation de l'amine.

Chapitre 3

Greffage indirect d'un aminoferrocène conjugué par oxydation intramoléculaire

Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'il était impossible d'isoler les sels de diazonium des composés aminoferrocènes, probablement en raison de la réduction facile des sels de diazonium correspondants en solution par le ferrocène. Pour contourner cette difficulté, nous avons vu qu'il était possible de construire le composé sur la surface par post-fonctionnalisation d'une plateforme iodée par réaction de Sonogashira. Cette approche a permis l'étude de l'impact de la structure de la couche organique déposée à la surface de l'électrode sur les propriétés électrochimiques des groupes ferrocènes de surface. En outre, cette procédure offre l'avantage de permettre l'introduction d'une grande variété de molécules entièrement conjuguées par l'assemblage d'éléments génériques via une triple liaison carbone-carbone, ce qui améliore notablement le transfert électronique. Nous allons étudier à présent l'introduction directe de composés aminoferrocènes par oxydation de la fonction amine primaire. Ce chapitre sera l'occasion d'étudier plus simplement l'impact de la conjugaison au sein de la molécule sur la préparation et le comportement des électrodes modifiées par oxydation de composés aminoferrocènes saturés et insaturés. En particulier, nous montrerons comment le contact électronique entre l'amine et le ferrocène permet de faciliter l'oxydation des amines primaires et comment l'action d'une base organique présente en solution permet d'améliorer le greffage des molécules oxydées à la surface des électrodes. La compréhension des processus électrochimiques en solution sera confortée par des calculs de modélisation moléculaires et des mesures de spectroscopie RPE, tandis que les surfaces carbonées modifiées seront étudiées par AFM et XPS.

1 Impact de la conjugaison de l'espaceur carboné sur l'oxydation du composé aminoferrocène

Le greffage électrochimique de molécules aminées sur des surfaces carbonées ou métalliques est réalisé par attaque du radical aminyle obtenu par déprotonation du radical cation produit par oxydation de l'amine. Le potentiel d'oxydation élevé des amines est la principale limitation à cette procédure, et l'utilisation de médiateurs redox permet dans certains cas de diminuer considérablement la valeur de ce potentiel. Dans un premier temps, le groupe de Christian Amatore a rapporté la possibilité d'avoir un transfert électronique intramoléculaire au sein des composés ferrocifènes.¹⁹⁶ Puis dans un travail plus récent, ces mêmes auteurs ont démontré l'immobilisation d'un composé ferrocifène par oxydation indirecte de l'amine induite par le cation ferrocénium.¹⁹⁷ Les auteurs ont évoqué un transfert électronique intramoléculaire entre l'amine et le cation ferrocénium, rendu possible par la conjugaison au sein de la molécule.

Dans notre cas, les composés aminoferrocènes **1** et **3** ont été préparés afin d'étudier l'impact de la conjugaison sur l'oxydation de l'amine primaire (Figure 1).

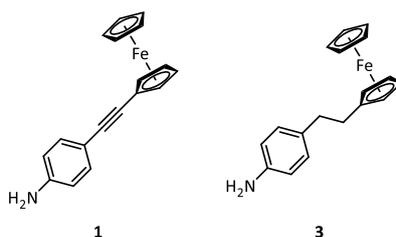


Figure 1: Composés aminoferrocènes **1** et **3**.

1.1 Études théoriques

Un calcul de la fonction de Fukui condensée à un atome (f_{α}) permet d'étudier et de quantifier plus finement les changements de réactivité au niveau des centres atomiques des composés lorsque la densité de charge varie. Cette fonction peut être positive (f_{α}^{+}) ou négative (f_{α}^{-}) selon que la densité de charge localisée sur le centre atomique (α) dans la forme neutre (Q_N : charge atomique neutre) est supérieure ou inférieure à celle du même atome dans la forme oxydée (Q_{N-1}) ou réduite (Q_{N+1}) de la molécule (équation 1).¹⁹⁸ La fonction de Fukui peut être ainsi considérée comme un indicateur local de

¹⁹⁶ E. Hillard, A. Vessières, L. Thouin, G. Jaouen, C. Amatore, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 291–296.

¹⁹⁷ (a) O. Buriez, E. Labbé, P. Pigeon, G. Jaouen, C. Amatore, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *619–620*, 169–175 ; (b) O. Buriez, F. I. Podvorica, A. Galtayries, E. Labbé, S. Top, A. Vessières, G. Jaouen, C. Combellas, C. Amatore, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *699*, 21–27.

¹⁹⁸ (a) A. Moncomble, V. Tognetti, *Bull. Union Profr. Phys. Chim.* **2014**, *108*, 239–254 ; (b) K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer-Verlag: Berlin **1973**, 134.

la réactivité au sein d'une molécule et permet d'apprécier la sélectivité d'une attaque électrophile ou nucléophile au niveau de chaque atome de la molécule.¹⁹⁹

$$f_{\alpha}^{-} = Q_N(\alpha) - Q_{N-1}(\alpha) \quad \text{ou} \quad f_{\alpha}^{+} = Q_{N+1}(\alpha) - Q_N(\alpha) \quad (1)$$

De ce fait, des calculs de modélisation moléculaires ont été effectués par Thomas Cauchy sur les composés **1** et **3** à l'état oxydé (après avoir retiré un électron à la molécule) sans relaxation de la géométrie des molécules. La Figure 2 montre la répartition de la différence de densité électronique (f_{α}^{-}) pour les composés saturé et insaturé, entre le composé neutre et le composé oxydé.

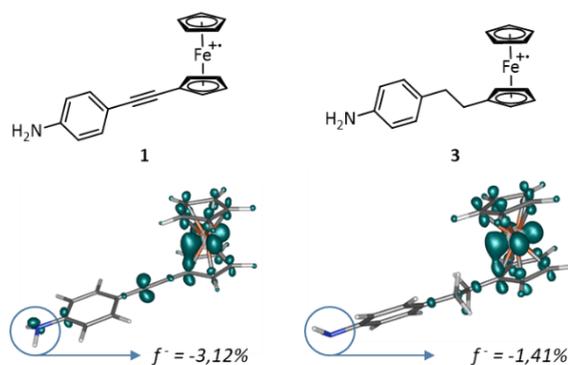


Figure 2: Répartition de la différence de densité électronique (neutre vs oxydé) et calcul de la fonction de Fukui (f^{-}) pour les composés aminoferrocènes **1** et **3** à l'état oxydé.

Après le retrait d'un électron, les représentations de la distribution de charge font apparaître un excès de charge positive sur le groupe ferrocène, en accord avec l'oxydation électrochimique plus facile du ferrocène, comparé à l'amine. Un examen attentif de l'état d'oxydation de l'atome d'azote révèle qu'une fraction plus importante de la charge positive est localisée sur l'amine lorsque les deux noyaux aromatiques sont liés entre eux par une triple liaison. Ces calculs suggèrent que la communication électronique entre les deux groupes oxydables est améliorée lorsque l'espaceur carboné qui les sépare est conjugué.

Dans notre cas, la fonction de Fukui (f^{-}) pour le centre azoté des composés **1** et **3** est respectivement de $-3,12\%$ et $-1,41\%$, impliquant que la densité de charge positive sur l'atome d'azote est doublée lorsque l'espaceur est une triple liaison. Il est à noter qu'une charge positive plus importante sur l'azote augmente d'autant l'acidité des protons de l'amine et facilite ainsi la formation du radical aminyle qui réagit avec la surface.

¹⁹⁹ Y. Li, J. N. S. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7756–7759.

1.2 Études électrochimiques en solution

Dans un premier temps, les dérivés aminoferrocènes ont été étudiés en solution par voltampérométrie cyclique. À ce stade de l'étude, il est important de rappeler que les amines et le ferrocène sont des groupes électro-donneurs, tandis que la triple liaison C-C et le cation ferrocénium sont des groupes électro-attracteurs. Ces propriétés électroniques antagonistes ont un impact sur la valeur des potentiels d'oxydation du ferrocène et de l'amine. Aussi, pour une étude électrochimique complète des dérivés aminoferrocènes sélectionnés, le phényléthynylferrocène **16** a été synthétisé par couplage de Sonogashira entre l'iodobenzène et l'éthynylferrocène (Figure 3).

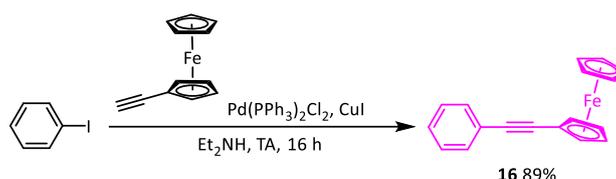


Figure 3: Synthèse d'un ferrocène substitué par l'éthynylbenzène : le phényléthynylferrocène **16**.

Les voltampérogrammes cycliques enregistrés sur une électrode de carbone vitreux dans une solution d'acétonitrile contenant 1 mM des composés **1**, **3** et **16** sont montrés à la Figure 4. Pour des raisons de commodité, les potentiels sont donnés par rapport au couple ferrocénium/ferrocène.

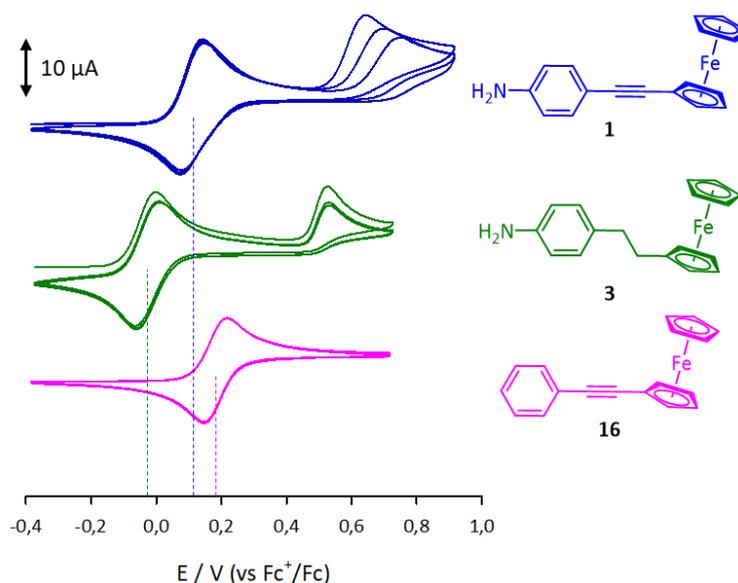


Figure 4: Voltampérogrammes cycliques de **1** (bleu), **3** (vert) et **16** (rose). Solution de 1 mM du composé dans l'acétonitrile + 0,1 M nBu₄NPF₆, sur surface de carbone vitreux, v=100 mV/s.

Les voltampérogrammes cycliques présentés montrent que les composés **1** et **3** conservent les caractéristiques redox du ferrocène et de l'amine avec la présence de systèmes réversible et irréversible monoélectroniques. Cependant, les potentiels auxquels se produisent ces réactions redox changent selon la nature saturée ou insaturée de l'espaceur et ces décalages de potentiel sont

particulièrement instructifs sur la communication électronique entre l'amine et le ferrocène. En effet, lorsque le ferrocène et l'amine sont connectés par un lien saturé, le potentiel formel du ferrocène (E°_{Fc}) est pratiquement indépendant de l'effet électro-donneur de l'amine aromatique ($E^{\circ}_{Fc} = -0,02$ V). À l'inverse, pour les composés **1** et **16**, le potentiel formel du ferrocène est respectivement de +0,11 V et +0,18 V, principalement en raison de l'effet électro-attracteur de la triple liaison C-C. Mais il est intéressant de noter que pour le composé **1**, le potentiel formel du ferrocène est inférieur de 72 mV à celui du composé **16**, en accord avec un effet donneur de l'amine pour le composé ferrocèneamine conjugué. La comparaison des voltampérogrammes cycliques obtenus pour les composés **1** et **16** démontre une communication intramoléculaire entre les deux groupes redox terminaux à travers la conjugaison. Par ailleurs, l'enregistrement de voltampérogrammes cycliques successifs pour le composé **1** montre une rapide diminution de l'intensité du courant d'oxydation de l'amine, en accord avec un blocage partiel de l'électrode par le dépôt d'une couche organique isolante à sa surface. Dans les mêmes conditions, l'analogue saturé **3** montre une meilleure stabilité et, dans ce cas, seule l'addition d'une base organique en solution (la 2,4,6-triméthylpyridine aussi nommée collidine) permet d'obtenir une diminution équivalente du courant d'oxydation de l'amine. Ces résultats sont en parfait accord avec les études théoriques et montrent que la présence de la triple liaison C-C induit un effet électronique à longue distance de l'amine sur le ferrocène et facilite la production du radical aminyle.

1.3 Modification d'une électrode de carbone par oxydation de l'amine induite par le ferrocène

Les études précédentes ont démontré une communication électronique entre l'amine et le ferrocène pour le composé aminoferrocène conjugué. Par analogie avec les travaux réalisés par l'équipe de Christian Amatore²⁰⁰ sur le greffage d'un composé aminoferrocène conjugué par oxydation de l'amine induite par le ferrocène utilisé comme médiateur redox, nous allons à présent nous intéresser à l'impact de la conjugaison sur le greffage de ces composés. En effet, dans le cas du composé **1** un transfert électronique intramoléculaire est suspecté (Figure 5).

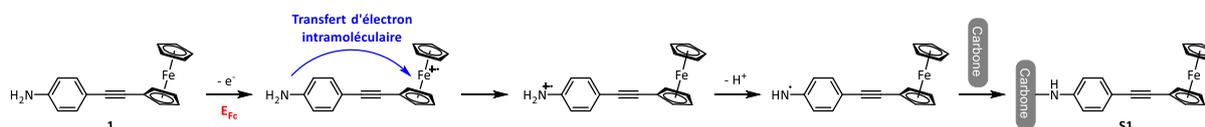


Figure 5: Possibilité d'un transfert électronique intramoléculaire lors de l'oxydation du composé **1**.

²⁰⁰ (a) O. Buriez, E. Labbé, P. Pigeon, G. Jaouen, C. Amatore, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 619–620, 169–175 ; (b) O. Buriez, F. I. Podvorica, A. Galtayries, E. Labbé, S. Top, A. Vessières, G. Jaouen, C. Combellas, C. Amatore, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, 699, 21–27.

Afin de vérifier cette hypothèse, des électrodes de carbone vitreux ont été polarisées à différents potentiels compris entre $-0,3$ V et $+1,1$ V (vs Fc^+/Fc) pendant 5 min dans une solution d'acétonitrile contenant $0,1$ M de nBu_4NPF_6 comme sel de fond et 1 mM des composés **1** ou **3**. Après polarisation, les électrodes ont été nettoyées aux ultrasons dans l'acétonitrile pendant 10 min, puis transférées dans une cellule d'étude contenant uniquement de l'acétonitrile et $0,1$ M de nBu_4NPF_6 pour être étudiées par voltampérométrie cyclique. Lorsqu'un système réversible attribuable au ferrocène immobilisé a été obtenu, l'intégration de la vague d'oxydation a permis de déterminer le taux de recouvrement électrochimique de l'électrode modifiée. La Figure 6 A résume de manière schématisée le déroulement de cette expérience. La Figure 6 B montre la superposition des voltampérogrammes cycliques enregistrés pour les composés **1** et **3** sur des électrodes de carbone fraîchement polies, afin de rappeler les potentiels auxquels les différents processus redox ont lieu. Enfin, la Figure 6 C montre l'évolution du taux de recouvrement obtenu après les microélectrolyses en fonction du potentiel appliqué.

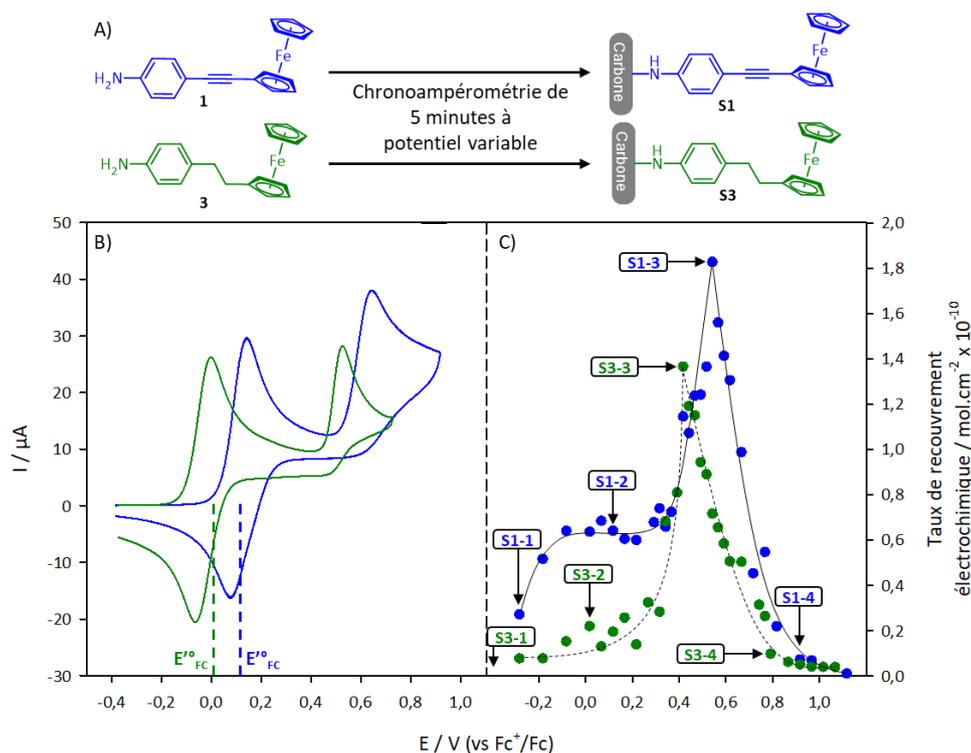


Figure 6: A) Procédure de modification des électrodes de carbone. B) Voltampérogrammes cycliques de **1** (bleu) et **3** (vert), solution de 1 mM du composé dans l'acétonitrile + $0,1$ M nBu_4NPF_6 , sur surface de carbone vitreux, $v=100$ mV/s, cycle n°1. C) Taux de recouvrement électrochimique obtenus pour chaque potentiel imposé.

Pour faciliter la discussion, les voltampérogrammes cycliques correspondants aux électrodes modifiées à $E'_{\text{Fc}} - 0,4$ V (**S1-1** et **S3-1**), à E'_{Fc} (**S1-2** et **S3-2**), à $E'_{\text{Fc}} + 0,4$ V (**S1-3** et **S3-3**) et à $E'_{\text{Fc}} + 0,8$ V (**S1-4** et **S3-4**) sont présentés à la Figure 7. Les surfaces notées **S1** et **S3** correspondent aux électrodes respectivement polarisées en présence des composés **1** et **3**. Ces expériences sont repérées par des flèches à la Figure 6 C.

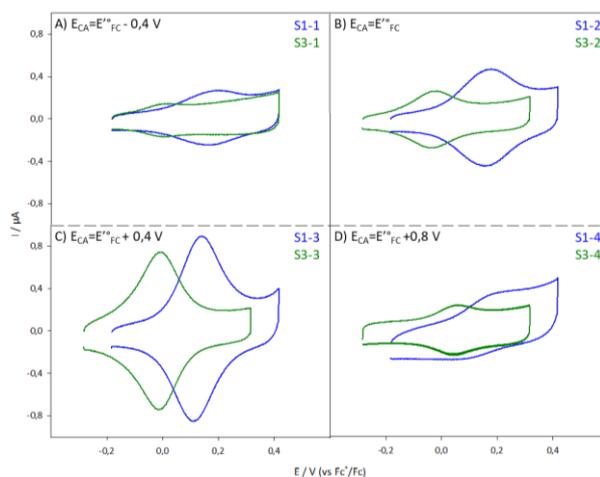


Figure 7: Voltampérogrammes cycliques de **S1** (bleu) et **S3** (vert) après modification à différents potentiels, dans l'acétonitrile + 0,1 M nBu₄NPF₆, sur surface de carbone vitreux, $v=100$ mV/s, cycle n°10.

Lorsque les électrodes sont polarisées à un potentiel inférieur au potentiel formel du ferrocène (**S1-1** et **S3-1**), on remarque un très faible signal réversible attribuable à une physisorption des composés ou à une modification spontanée de la surface par attaque nucléophile de l'amine. Dans chaque cas, le taux de recouvrement est inférieur à $0,3 \cdot 10^{-10}$ mol/cm². Après électrolyses aux potentiels où seul le ferrocène est oxydé, les surfaces **S1-2** et **S3-2** se distinguent. Pour les électrodes de carbone polarisées en présence de la molécule conjuguée **1**, le taux de greffage augmente rapidement et se stabilise vers $0,6 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² pour des potentiels supérieurs au potentiel de seuil de la vague d'oxydation du ferrocène. Pour l'électrode polarisée en présence du composé saturé **3**, un taux de recouvrement résiduel inférieur à $0,2 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² est obtenu dans le même intervalle de potentiel.

Lorsque l'amine commence à être oxydée, le taux de recouvrement augmente rapidement jusqu'à une valeur maximale de $1,8 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² pour la surface **S1-3**, puis chute brusquement lorsque le potentiel appliqué est sensiblement supérieur au potentiel du pic d'oxydation de l'amine sur les voltampérogrammes cycliques. Pour un potentiel appliqué voisin de 1 V (vs Fc⁺/Fc), les voltampérogrammes cycliques enregistrés sur les électrodes **S1-4** et **S3-4** montrent un très faible signal faradique. À noter que pour ces potentiels extrêmes, l'écart en potentiel de pic à pic augmente sensiblement. L'augmentation soudaine des taux de recouvrement lorsque les électrodes sont polarisées aux potentiels de seuils de la vague d'oxydation de l'amine indique que le processus de greffage est plus efficace lorsque la fonction amine est directement oxydée. Cependant, les résultats démontrent que dans le cas du composé insaturé, l'électrode peut être modifiée par simple oxydation du ferrocène. Il est à noter que dans tous les cas où les électrodes sont modifiées, le décalage en potentiel entre les systèmes réversibles pour **S1** et **S3** est le même que celui obtenu lors de l'étude des composés **1** et **3** en solution, ce qui suggère que l'insaturation n'est pas altérée au cours de l'immobilisation. Enfin, la diminution rapide du taux de recouvrement électrochimique aux potentiels

les plus élevés reste encore mal comprise. Cette diminution peut résulter d'une "mauvaise" polymérisation des unités anilines ou de la formation d'une couche organique épaisse qui bloque le transfert électronique à la surface de l'électrode modifiée.²⁰¹

En parallèle de cette étude électrochimique, des surfaces de carbones modifiées ont été étudiées par AFM et par XPS afin de déterminer l'épaisseur et la composition chimique de la couche organique déposée pour les différents potentiels appliqués. Les résultats de ces études sont présentés aux Figures 8 et 9. Les analyses topographiques ont été effectuées sur surfaces de PPF, et les analyses XPS ont été réalisées sur plaques de carbone vitreux préalablement polies et nettoyées aux ultrasons dans l'acétonitrile. Afin d'obtenir des résultats clairs et probants, les surfaces de PPF et de carbone vitreux ont été polarisées pendant 1 heure dans une solution saturée des composés **1** et **3** (5,9 mM dans l'acétonitrile) à trois potentiels différents donnés par rapport au potentiel formel du ferrocène. Dans une première expérience, les surfaces de carbones ont été polarisées à un potentiel auquel les composés **1** et **3** ne sont pas oxydés ($E^{\circ}_{FC} - 0,4$ V) et les surfaces **S1-1** et **S3-1** ont été obtenues. Ces surfaces servent de témoin dans la suite des expériences et sont comparées à des surfaces de carbones polarisées au potentiel formel du ferrocène pour les composés **1** et **3** (**S1-2** et **S3-2**) et à des potentiels supérieurs de 400 mV (**S1-3** et **S3-3**), correspondant approximativement au potentiel de seuil de la vague d'oxydation de l'amine pour les composés **1** et **3**.

La couche organique éventuellement déposée à la surface de chaque plaque de PPF est éliminée en appliquant une force mécanique à l'aide d'une pointe AFM en mode contact. Puis, la région éliminée est imagée par AFM pour déterminer son épaisseur (Figure 8). Le mode opératoire détaillé de cette expérience est décrit dans le chapitre expérimental.

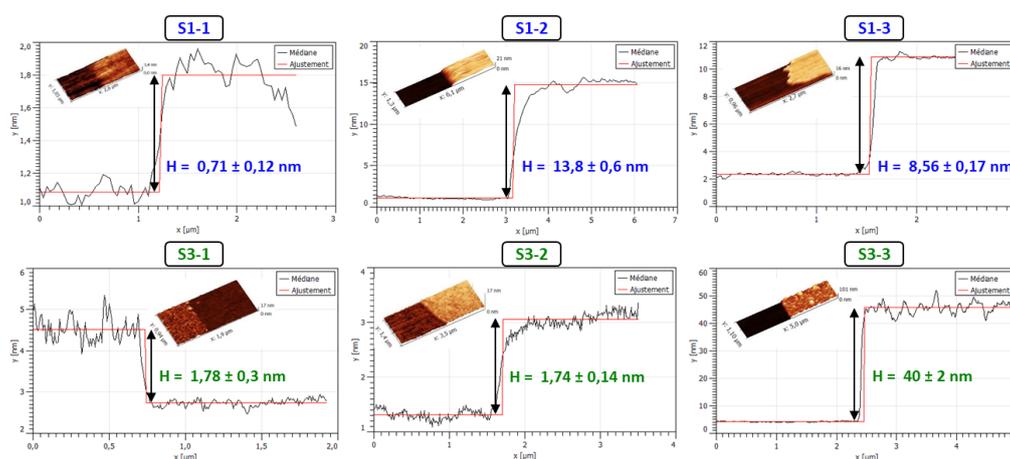


Figure 8: Études AFM de plaques de PPF polarisées à différents potentiels en présence des composés **1** et **3**.

²⁰¹ C. Fave, V. Noel, J. Ghilane, G. Trippé-Allard, H. Randriamahazaka, J. C. Lacroix, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18638–18643.

Les résultats montrent clairement que des multicouches sont obtenues lorsque la plaque de PPF est polarisée au potentiel du ferrocène ou de l'amine en présence de l'aminoferrocène conjugué (Figure 8: **S1-2** et **S1-3**). À l'inverse, en présence de l'aminoferrocène saturé, seule l'oxydation directe de l'amine conduit à l'obtention d'une multicouche (Figure 8: **S3-3**) et dans ce cas, la plaque de PPF polarisée au potentiel du ferrocène est recouverte d'une couche organique de faible épaisseur (Figure 8: **S3-2**), comparable à celles obtenues pour les plaques polarisées à un potentiel inférieur à celui du ferrocène en présence des composés **1** et **3** (Figure 8: **S1-1** et **S3-1**). Il est à noter que l'épaisseur des couches organiques déposées présente une certaine hétérogénéité de surface, comme cela a été rapporté dans les travaux de Christian Amatore pour l'immobilisation d'un composé ferrocifène par oxydation directe ou indirecte de l'amine.²⁰² Malgré cette hétérogénéité, les mesures AFM effectuées sur différentes régions d'une même plaque ont permis d'établir deux comportements très distincts pour, d'une part les surfaces **S1-1**, **S3-1** et **S3-2**, pour lesquelles une couche organique de très faible épaisseur est obtenue, et d'autre part pour les surfaces **S1-2**, **S1-3** et **S3-3**, pour lesquelles des multicouches sont obtenues. Notamment, la comparaison des profils AFM pour les surfaces **S1-2** et **S3-2** montre clairement que la réactivité des composés **1** et **3** est très différente lorsque seul le ferrocène est oxydé. Le cation ferrocénium du composé **1** montre une forte affinité pour la surface de PPF et conduit au dépôt d'une couche organique d'épaisseur comparable à celle déposée en oxydant directement l'amine, tandis que la surface de PPF exposée au cation ferrocénium du composé **3** est identique à celle exposée au composé **3** non oxydé. Ces résultats suggèrent que, pour le cas du composé **1**, l'amine est oxydée indirectement au potentiel du ferrocène par un transfert intramoléculaire de l'amine vers le cation ferrocénium (Figure 5).

Dans un tel mécanisme, le ferrocène est régénéré par l'oxydation indirecte de l'amine. Pour vérifier cette hypothèse, des surfaces de carbone vitreux polarisées dans les mêmes conditions que précédemment ont été étudiées par XPS et la valeur des rapports Fe(III)/Fe(II) a été déterminée dans chaque cas. La Figure 9 montre les spectres XPS des niveaux de cœur Fe 2p_{3/2} du fer pour chaque valeur du potentiel appliqué. Sur les spectres XPS, le pic de photoélectrons autour de 708 eV correspond aux ions Fe(II), tandis que le signal plus large situé vers 711 eV est attribuable au Fe(III) (satellite du pic du Fe(II)). Le rapport de la surface de ces deux contributions XPS donne la valeur du rapport Fe(III)/Fe(II) indiquée sur les spectres XPS.

²⁰² O. Buriez, F. I. Podvorica, A. Galtayries, E. Labbé, S. Top, A. Vessières, G. Jaouen, C. Combellas, C. Amatore, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, 699, 21–27.

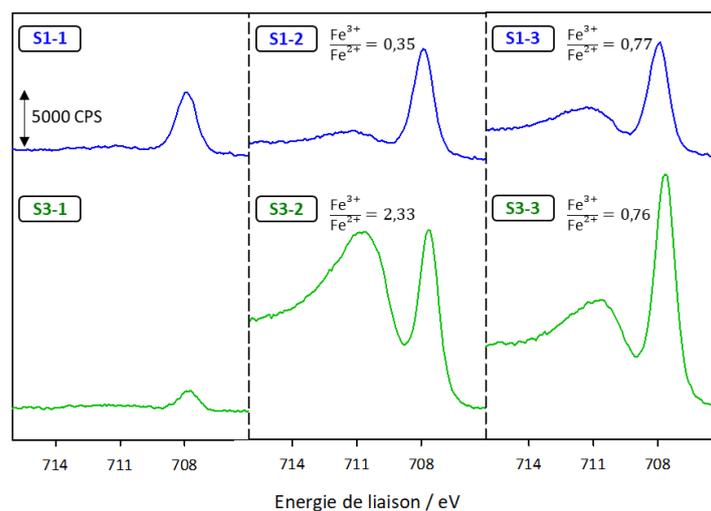


Figure 9: Spectres XPS du fer ($Fe\ 2p_{3/2}$) des surfaces de carbone vitreux modifiées en présence de **1** ou de **3** par chronoampérométrie à différents potentiels.

Lorsque les plaques de carbone sont polarisées à un potentiel inférieur de 400 mV au potentiel formel du ferrocène (surfaces **S1-1** et **S3-1**), les spectres XPS du fer montrent uniquement un pic de photoélectrons à 708 eV attribuable au Fe(II). En revanche, lorsque les plaques sont polarisées au potentiel formel du ferrocène ou à un potentiel supérieur de 400 mV, un pic correspondant au Fe(III) est également présent avec une intensité qui varie selon les conditions et selon la nature saturée ou insaturée du composé présent en solution. Pour les surfaces **S1-3** et **S3-3**, obtenues par polarisation à $E^{\circ}_{FC} + 0,4\ V$, la valeur du rapport Fe(III)/Fe(II) est identique. En revanche, comme cela a été précédemment observé par AFM, les surfaces **S1-2** et **S3-2** donnent des résultats très différents. Lorsque la plaque de carbone est polarisée au potentiel du ferrocène en présence de l'aminoferrocène saturé **3**, le pic du Fe(III) domine, en accord avec la présence en surface d'une espèce aminoferrocénium physisorbée ou immobilisée par addition nucléophile de l'amine. En présence du composé insaturé **1**, et dans les mêmes conditions, la surface **S1-2** obtenue montre une très faible concentration atomique de surface en Fe(III), alors que la plaque de carbone est maintenue au potentiel d'oxydation du ferrocène pendant toute la durée du traitement. Ce résultat est cohérent avec la réduction du cation ferrocénium par l'amine. Cette oxydation indirecte de l'amine pourrait expliquer l'affinité particulière du cation ferrocénium du composé **1** pour la surface de carbone, comme cela a été observé par AFM. Le transfert de charge de l'amine vers le ferrocénium conduit au radical cation, puis après déprotonation, au radical aminyle bien connu pour réagir avec les surfaces carbonées ou conductrices. Dans le cas du composé **1**, cette étape de déprotonation est facilitée par l'effet électro-attracteur de la triple liaison C-C, comme cela a été montré plus haut lors de l'étude par voltampérométrie cyclique des composés en solution.

1.4 Étude du transfert électronique intramolécule entre le ferrocène et l'amine

1.4.1 Oxydation du ferrocène en présence de la 4-(éthynyl)aniline et oxydation de l'éthynylferrocène en présence d'aniline

Afin d'exclure la possibilité d'un transfert intermolécule entre les molécules présentes au sein de la solution, des études ont été effectuées avec des mélanges équimolaires d'1 mM de 4-(éthynyl)aniline, de ferrocène, d'aniline et d'éthynylferrocène. Des voltampérogrammes cycliques des amines ont été enregistrés avant et après ajout du dérivé ferrocène (Figure 10 A et C). Afin de s'assurer que l'électrode n'est pas modifiée par transfert intermolécule, des électrolyses de 5 minutes ont été réalisées au potentiel formel de l'éthynylferrocène et du ferrocène respectivement en présence d'aniline et d'éthynylaniline. Puis, après rinçage aux ultrasons pendant 5 min dans l'acétonitrile, les électrodes ont été étudiées par voltampérométrie cyclique dans 0,1 M KCl en présence du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en quantité équimolaire (Figure 10 B).

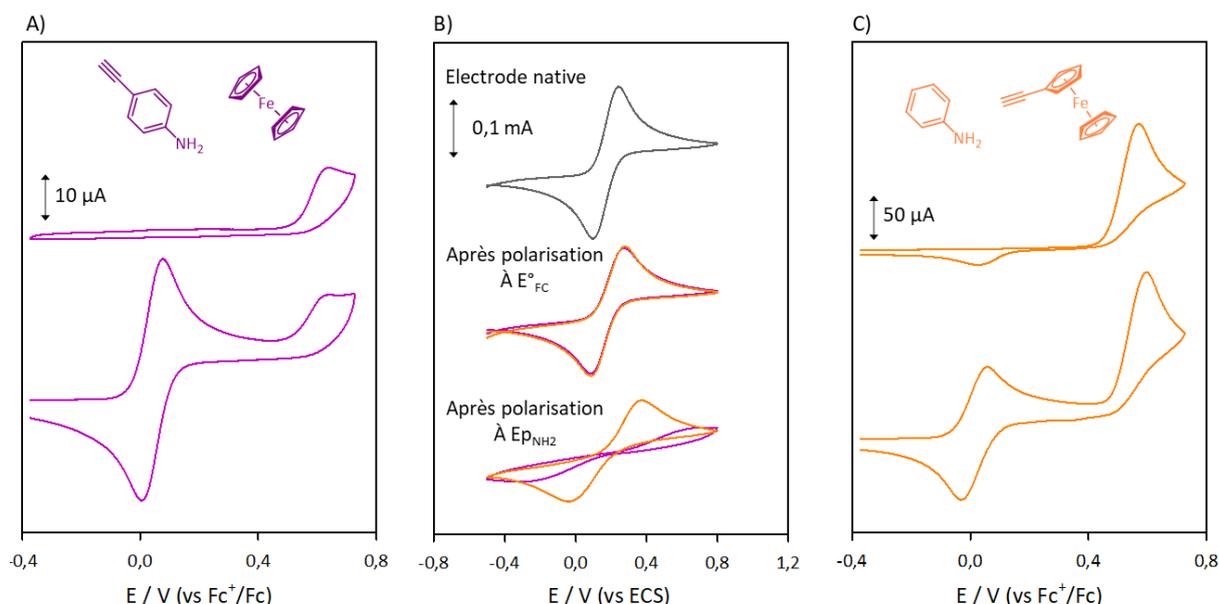


Figure 10: Voltampérogrammes cycliques avant et après ajout de ferrocène en présence d'éthynylaniline A), avant et après ajout d'éthynylferrocène en présence d'aniline C) dans l'acétonitrile + 0,1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, sur électrode de carbone vitreux, $v=100\text{mV/s}$, cycle n°1. B) Voltampérogrammes cycliques du cycle n°1 enregistré à $v=100\text{mV/s}$ dans une solution contenant 5 mM de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ et $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ dans 0,1 M KCl, sur électrodes préalablement électrolysées aux potentiels formel du ferrocène et du pic de l'amine dans les mélanges équimolaires de ferrocène et d'éthynylaniline (courbes violettes) et d'éthynylferrocène et d'aniline (courbes oranges).

Pour une électrode native, le système électrochimique correspondant au couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ présent en solution apparaît clairement à environ 0,2 V (vs ECS). Lorsqu'une électrolyse est effectuée au potentiel formel d'un composé ferrocène ou éthynylferrocène respectivement en présence d'éthynylaniline ou d'aniline, les voltampérogrammes cycliques obtenus en présence du couple Fe(III)/Fe(II) ne varie que très faiblement, prouvant que la surface n'a pas été modifiée. Au contraire, lorsque l'électrode est polarisée aux potentiels du pic des amines dans les mêmes

conditions, la réponse de l'électrode dans la solution de Fe(III)/Fe(II) montre une résistance attribuable au dépôt d'une couche organique sur la surface. Ces résultats montrent qu'il n'existe pas de transfert électronique entre le ferrocénium et l'amine dans ces conditions. Le cation ferrocénium ne joue pas le rôle de médiateur redox dans les mélanges équimolaires étudiés, contrairement à ce qui a été montré préalablement lorsque le ferrocène et l'amine sont liés par une triple liaison C-C. L'ensemble de ces résultats est en faveur d'un transfert électronique intramoléculaire dans le composé **1** et semble dans ce cas exclure un transfert intermoléculaire.

1.4.2 Électrolyse complète de la 4-(ferrocényléthynyl)aniline au potentiel du ferrocène

Afin de déterminer si l'amine du composé aminoferrocène **1** peut être complètement oxydée au potentiel d'oxydation du ferrocène par transfert électronique intramoléculaire, une électrolyse à E'_{FC} de 1 mM du composé **1** dans l'acétonitrile + 0,1 M Bu_4NPF_6 a été réalisée avec une plaque de carbone. Le suivi de la solution au cours de l'électrolyse a été effectuée par voltampérométrie cyclique sur électrode de carbone vitreux fraîchement polie (Figure 11).

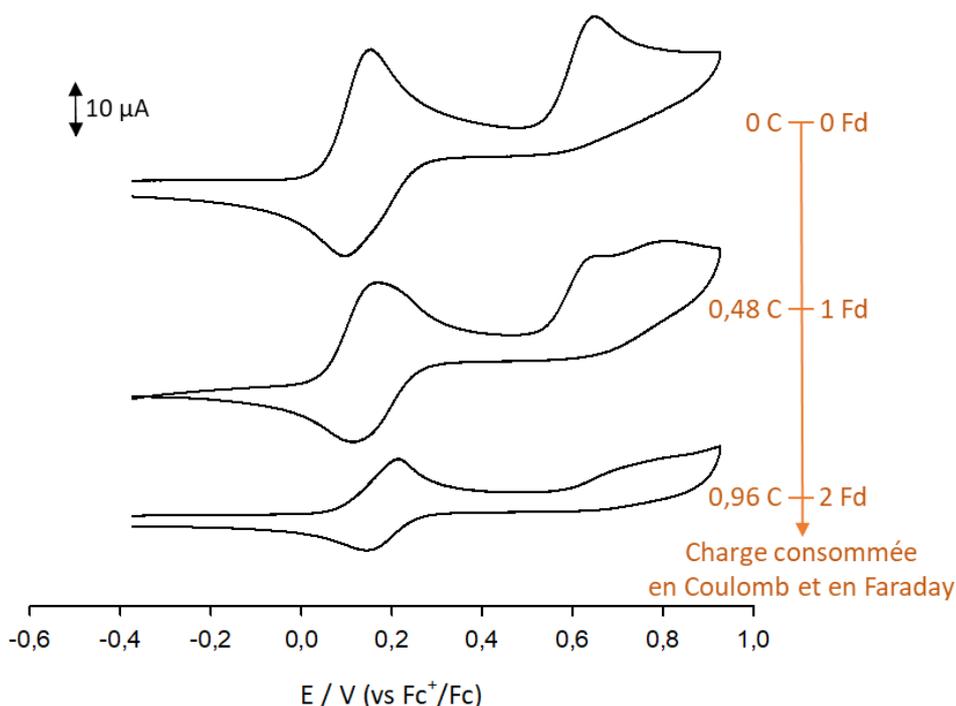


Figure 11: Voltampérogrammes cycliques au cours de l'électrolyse à E'_{FC} de **1** (1 mM) dans l'acétonitrile + 0,1 M nBu_4NPF_6 sur surface de carbone vitreux, $v=100mV/s$, cycle $n^{\circ}1$.

Afin de voir l'évolution de l'amine au cours de l'électrolyse du composé **1**, des voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés à différents stades de l'électrolyse : avant électrolyse ($Q_{consommée}=0$ Farad) et après avoir consommé 1 et 2 Farads. À noter que le nombre de Farads correspond à la charge consommée par mole de molécules. Ainsi, pour 1 Farad consommé chaque molécule se voit retirer un électron et pour 2 Farads, 2 électrons. Pour 5 mL d'une solution de 1mM du composé **1**, 1 Farad est égal à 0,48 Coulomb.

Pour une charge consommée supérieure à 1 Farad, le pic de l'amine diminue en intensité, jusqu'à totalement disparaître lorsque 2 Farads ont été consommés. On remarque également que lorsque 2 Farads sont consommés, le système réversible du ferrocène diminue fortement, confirmant qu'à ce stade de l'électrolyse les deux entités sont oxydées. Ce résultat démontre que l'amine peut être oxydée au potentiel d'oxydation du ferrocène. Cependant, la consommation de 2 Farads nécessite d'effectuer une chronoampérométrie de 10 heures montrant la lenteur de la cinétique de transfert électronique intramoléculaire.

2 Impact de la présence d'une base organique en solution sur l'oxydation de la 4-(ferrocényléthynyl)aniline

Les résultats obtenus dans la première partie de ce travail nous conduisent à postuler une oxydation indirecte de l'amine par le cation ferrocénium lorsque le lien entre ces deux groupes oxydables est insaturé. Toutefois, les études réalisées par voltampérométrie cyclique sur des électrodes de carbone modifiées par oxydation indirecte de l'amine révèlent que cette procédure est moins efficace que l'oxydation directe de l'amine, et des taux de greffage inférieurs à 1.10^{-10} mol/cm² sont obtenus au terme de 5 min de polarisation au potentiel du ferrocène. En outre, la très bonne réversibilité du système du ferrocène visible sur les voltampérogrammes cycliques présentés aux Figures 4 et 6 démontre que ce transfert électronique intramoléculaire est très lent. Une possibilité pour améliorer le greffage des amines par oxydation est d'utiliser une base en solution pour faciliter la production du radical aminyle obtenue par déprotonation du radical cation de l'amine. La collidine est souvent utilisée pour cette application.²⁰³ Ainsi, nous allons dans la deuxième partie de ce travail, étudier l'effet de la collidine sur le greffage indirect de la 4-(ferrocényléthynyl)aniline (composé **1**).

2.1 Étude du greffage électrochimique de la 4-(ferrocényléthynyl)aniline en présence de collidine

Dans un premier temps, nous allons étudier une série d'électrodes de carbone modifiées au potentiel du ferrocène (E'_{FC}) pendant 5 min dans une solution d'acétonitrile contenant 1 mM du composé conjugué **1** avec un nombre d'équivalents de collidine compris entre 0 et 40. Après rinçage aux ultrasons pendant 10 min dans l'acétonitrile, les électrodes sont étudiées par voltampérométrie cyclique dans l'acétonitrile + 0,1 M nBu₄NPF₆ et le taux de greffage est déterminé par intégration des

²⁰³ C. P. Andrieux, I. Gallardo, M. Junca, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 354, 231–241 ; (b) Y.-C. Chung, Y.-J. Tu, S.-H. Lu, W.-C. Hsu, K. Y. Chiu, Y. O. Su, *Org. Lett.* **2011**, 13, 2826–2829.

vagues d'oxydation obtenues. La Figure 12 A résume l'expérience et la Figure 12 B montre l'évolution du taux de greffage avec l'augmentation de la quantité de collidine.

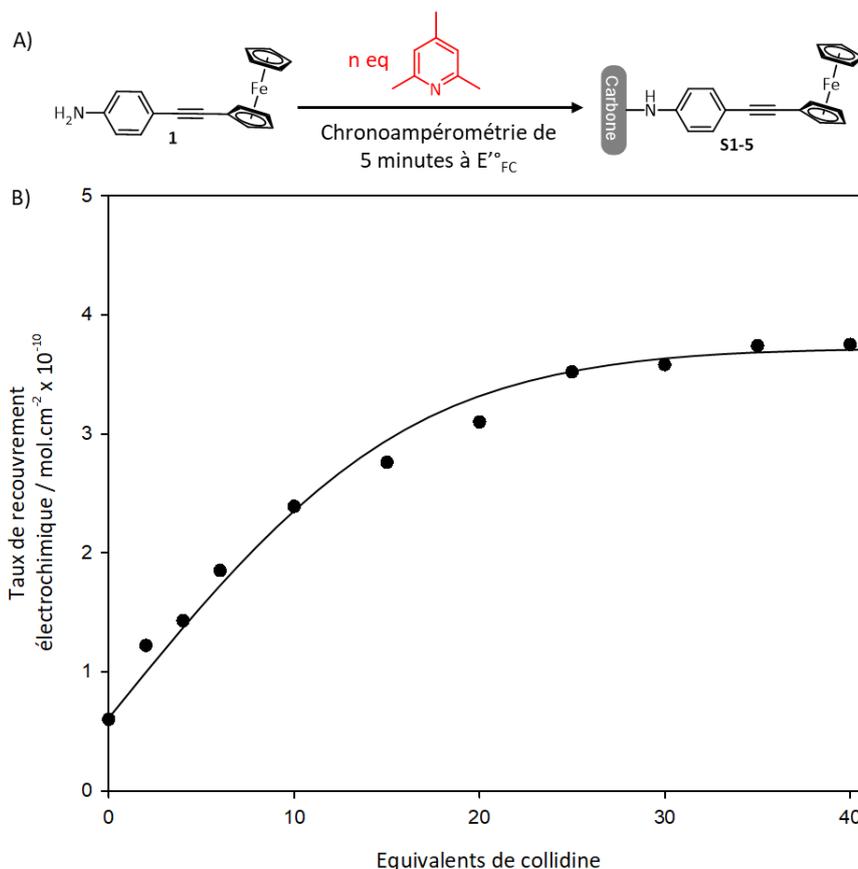


Figure 12: A) Procédure de modification des électrodes de carbone. B) Variation du taux de recouvrement électrochimique avec le nombre d'équivalents de collidine en solution. Expériences réalisées dans l'acétonitrile + 0,1 M nBu_4NPF_6 , sur surface de carbone vitreux, $v = 100mV/s$, cycle n°10.

Comparé au faible taux de recouvrement obtenu en l'absence de base en solution, l'ajout de collidine améliore le greffage du composé **1** sur la surface de carbone. Sur l'intervalle de 0 à 10 équivalents de collidine en solution, le taux de recouvrement augmente quasi linéairement, puis plus progressivement pour des ajouts croissants de base, avant d'atteindre un palier proche de $3,5 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² pour environ 35 équivalents de collidine. Il est à noter que ces valeurs de taux de recouvrement sont déterminées électrochimiquement et doivent être considérées avec précaution. En effet, nous avons vu précédemment qu'une multicouche était obtenue en absence de collidine, malgré le faible taux de recouvrement déterminé par voltampérométrie cyclique. Ceci indique qu'un grand nombre de molécules immobilisées restent "silencieuses", probablement en raison de la structure compacte de la couche organique qui gêne l'accès des groupes redox aux ions de l'électrolyte. Par conséquent, une augmentation du taux de recouvrement électrochimique peut correspondre au dépôt d'une quantité plus importante de molécules immobilisées à la surface de l'électrode, ou à une augmentation de la fraction électroactive des molécules immobilisées.

Pour mieux comprendre l'impact de la collidine en solution sur le greffage, il est important de rappeler le rôle de la base sur la procédure de modification de l'électrode par oxydation des amines. Dans notre cas, pour que l'électrode soit modifiée au potentiel du ferrocène, la combinaison de deux étapes électrochimique et chimique est nécessaire. Dans un premier temps, l'amine doit être oxydée par le cation ferrocénium, puis le radical cation de l'amine doit perdre un proton pour produire le radical aminyle (Figure 13). Or, la cinétique de ces deux réactions n'est pas connue et selon que l'étape limitante de vitesse soit le transfert électronique ou la déprotonation, la concentration en radical cation de l'amine en solution sera très différente. Nous faisons l'hypothèse ici que l'oxydation du ferrocène à l'électrode est très rapide devant les deux autres processus.

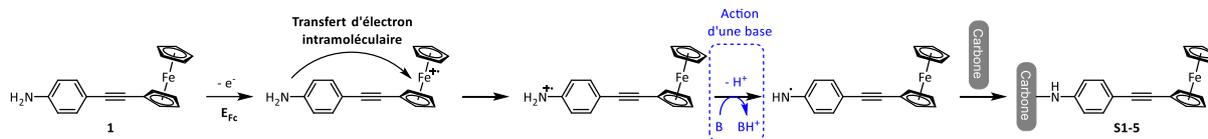


Figure 13: Greffage de l'aminoferrocène **1** par oxydation au potentiel du ferrocène assisté par l'action d'une base.

Si la décharge du cation ferrocénium sur l'amine est très lente devant l'étape de déprotonation du radical cation de l'amine, la concentration en radicaux cations au voisinage de la surface de l'électrode sera très faible et la présence d'une base en solution n'aura que très peu d'effet sur la production de radicaux aminyles et donc sur le greffage. En revanche, si le transfert électronique de l'amine vers le cation ferrocénium est rapide devant l'étape de déprotonation, le radical cation de l'amine va s'accumuler au voisinage de l'électrode et l'ajout d'une base en solution aura un impact sur le greffage.

La Figure 12 B démontre clairement que la présence de quantités croissantes de collidine en solution a un impact sur le taux de recouvrement en molécules électroactives. Cette évolution du taux de greffage est en accord avec un transfert électronique intramoléculaire rapide entre le cation ferrocénium et l'amine. En apparence, ce résultat est en désaccord avec un rapport des courants de pics d'oxydation (I_{pa}) et de réduction (I_{pc}) du ferrocène très proche de 1, enregistré à 100 mV/s sur une électrode de carbone fraîchement polie en l'absence de collidine, tel que déterminé à partir des voltampérogrammes cycliques présentés aux Figures 4 et 6. En effet, ce rapport des courants de pics pour le système réversible du ferrocène enregistré en solution en absence de collidine indique que, dans l'échelle de temps de la voltampérométrie cyclique, le ferrocène n'est pas régénéré par réduction du ferrocénium par l'amine. En revanche, il est remarquable de constater que la valeur de ce rapport augmente en présence de collidine, impliquant que la présence d'une base en solution affecte la cinétique de ce transfert électronique. La Figure 14 présente l'évolution du rapport I_{pa}/I_{pc} pour le système du ferrocène enregistré sur une électrode de carbone fraîchement polie en présence d'ajouts croissants de collidine à une solution d'acétonitrile contenant 1 mM du composé **1**.

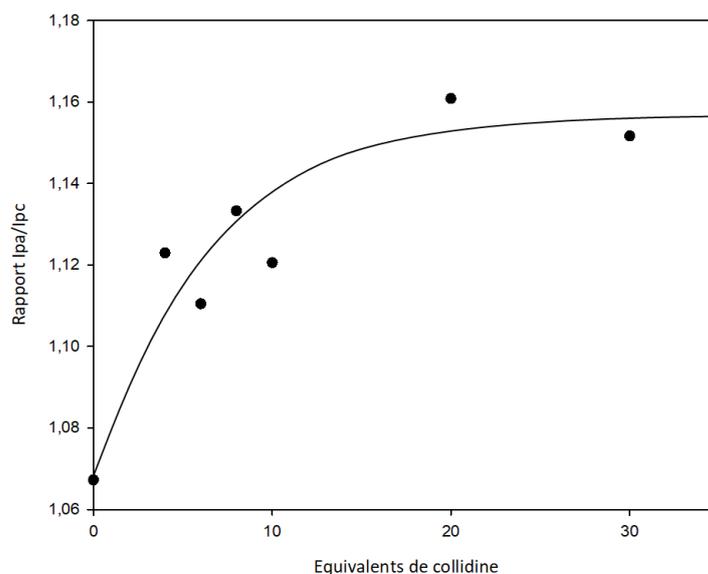


Figure 14: Évolution du rapport I_{pa}/I_{pc} du système réversible du ferrocène après ajout de collidine.

Dans ces conditions, le ferrocène est partiellement régénéré au cours du balayage aller du potentiel et un courant de réduction des cations ferrocénium inférieur au courant d'oxydation du ferrocène est obtenu au balayage retour, impliquant que la cinétique du transfert électronique de l'amine vers le cation ferrocénium augmente pour de plus fortes concentrations en collidine. En première analyse, ce résultat peut s'expliquer par la disparition du radical cation de l'amine, consommé par la collidine, qui déplace ainsi l'équilibre du transfert électronique entre l'amine et le ferrocénium. Mais ce résultat est alors en désaccord avec un transfert électronique intramoléculaire indépendant de la concentration des espèces en solution.

Afin de clarifier le rôle de la base dans l'oxydation du composé **1**, l'expérience précédente est réalisée de façon séquentielle, en introduisant la base en solution après avoir oxydé le ferrocène. Dans cette expérience, une solution d'acétonitrile contenant 1 mM du composé **1** est électrolysée au potentiel du ferrocène sur une plaque de carbone vitreux jusqu'à consommer une charge de 1 Farad, correspondant à la conversion totale du composé ferrocèneamine en ferrocéniumamine, puis 40 équivalents de collidine sont introduits dans la cellule d'électrolyse tout en maintenant le potentiel de l'électrode au potentiel formel du ferrocène. La Figure 15 A montre l'évolution du courant d'électrolyse en fonction de la charge consommée exprimée en Farad.

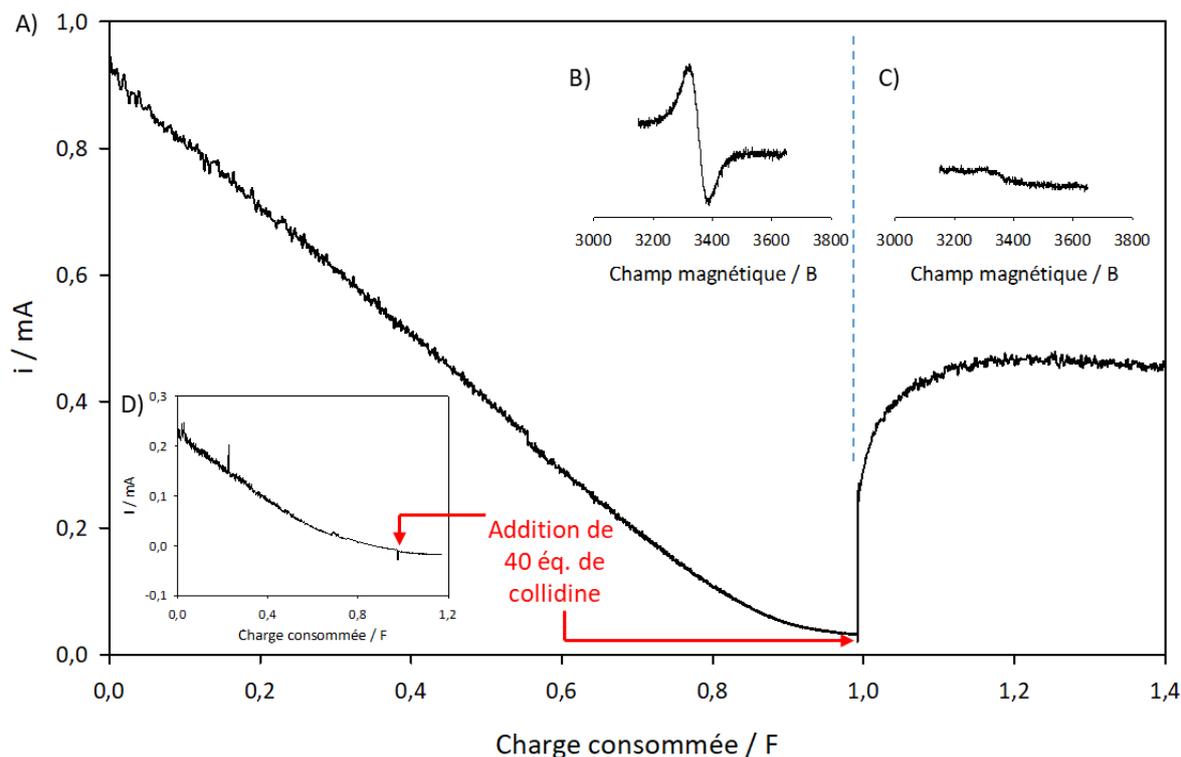


Figure 15: Évolution du courant d'électrolyse sur plaque de carbone vitreux polarisée à E°_{FC} dans une solution d'acétonitrile + 0,1 M nBu_4NPF_6 contenant 1 mM du composé **1**. Après une charge consommée de 1 F, 40 éq. de collidine sont introduit.

Dans un premier temps, le courant d'électrolyse diminue linéairement à mesure que la charge consommée augmente, en accord avec une diminution progressive de la concentration en ferrocène dans la solution. Après avoir consommé 1 Farad, un courant d'électrolyse résiduel est obtenu correspondant à l'oxydation complète du ferrocène en cation ferrocénium, comme le démontre le spectre de résonance paramagnétique électronique (RPE) de la solution d'électrolyse présenté en insert à la Figure 15 B. Après addition d'un excès de collidine (40 équivalents), le courant d'électrolyse enregistré sur la plaque de carbone polarisée au potentiel du ferrocène augmente brutalement et le signal du cation ferrocénium en RPE disparaît (Figure 15 C), en accord avec une rapide régénération du ferrocène par la collidine. Il est à noter que l'ajout de collidine au cours de l'électrolyse du ferrocène n'entraîne aucune régénération (Figure 15 D). Ces résultats suggèrent que la collidine interagit avec l'amine neutre et non pas avec le radical cation de l'amine, comme cela est communément rapporté dans la littérature. Par analogie avec l'électrochimie des dérivés quinones²⁰⁴ et indolines²⁰⁵, une interaction faible par liaison hydrogène entre la base azotée et les protons de l'amine primaire peut être suspectée. En effet, des travaux récents rapportent que l'oxydation des amines primaires peut être facilitée en présence de collidine par une interaction hydrogène de type accepteur qui affaiblit la

²⁰⁴ N. Gupta, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6384–6391.

²⁰⁵ (a) M. P. Rainka, A. Peters, G. Soloveichik, *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 3773–3777 ; (b) A. J. Peters, M. P. Rainka, L. Krishnan, S. Laramie, M. Dodd, J. A. Reimer, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *691*, 57–65.

liaison N-H de l'amine et augmente la densité électronique sur l'azote.²⁰⁶ Dans cette hypothèse, la collidine s'associerait au composé aminoferrocénium par interaction faible, pour favoriser l'oxydation de l'amine par le ferrocénium (Figure 16). Il est à noter toutefois que le radical aminyle n'a pas pu être détecté en solution par mesure RPE, probablement en raison de la faible durée de vie de l'espèce radicalaire.

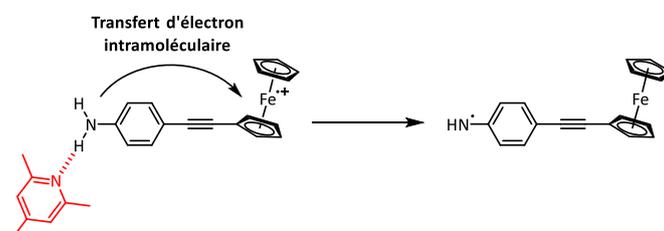


Figure 16: Oxydation de l'amine par le ferrocénium catalysée par une interaction hydrogène entre la collidine et le composé 1.

Le mécanisme proposé est en accord avec des travaux réalisés par l'équipe de Christian Amatore sur des composés hydroxyferrocène.²⁰⁷ Dans cette étude, les auteurs suggèrent que le transfert d'électrons intramoléculaire du phénol vers le cation ferrocénium est beaucoup plus rapide après l'ajout d'une base organique et semble être facilité par la formation d'une liaison hydrogène entre la base et l'alcool (Figure 17).

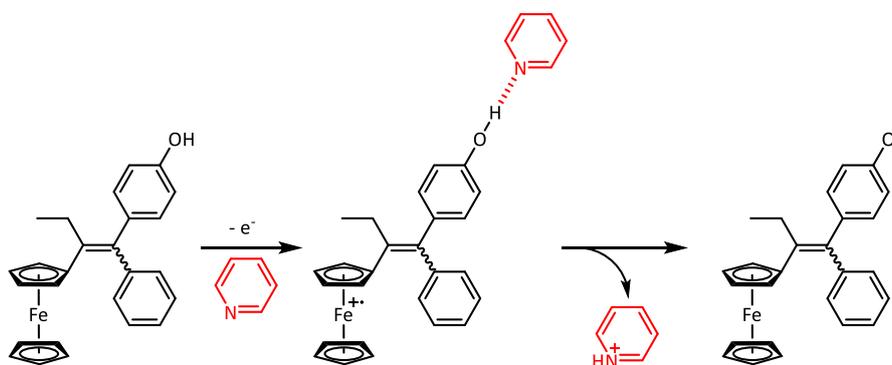


Figure 17: Transfert électronique intramoléculaire d'un composé hydroxyferrocène, du phénol vers le cation ferrocénium après ajout de pyridine, repris de la référence ²¹⁰.

Par analogie, l'ensemble des résultats que nous avons obtenus conduit à reconsidérer le rôle de la collidine dans l'oxydation des amines primaires et une étude plus complète, généralisée à d'autres dérivés anilines, sera présentée au chapitre suivant pour vérifier cette hypothèse.

²⁰⁶ (a) C. P. Andrieux, I. Gallardo, M. Junca, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 354, 231–241 ; (b) Y.-C. Chung, Y.-J. Tu, S.-H. Lu, W.-C. Hsu, K. Y. Chiu, Y. O. Su, *Org. Lett.* **2011**, 13, 2826–2829.

²⁰⁷ E. Hillard, A. Vessières, L. Thouin, G. Jaouen, C. Amatore, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 291–296.

2.2 Étude du greffage spontané du 4-(ferrocéniuméthynyl)aniline en présence de collidine

Au cours de l'expérience précédente, la formation du radical aminyle suspectée après addition d'un excès de collidine à la solution pré-électrolysée n'a pu être observée par RPE. Les mesures RPE ont été effectuées à température ambiante et l'instabilité du radical aminyle dans ces conditions peut expliquer l'absence de signal. Toutefois, afin de conforter cette hypothèse nous proposons de détecter indirectement la présence de radicaux aminyles en solution en plongeant pendant 5 minutes une électrode de carbone vitreux non polarisée dans la solution pré-électrolysée au potentiel du ferrocène avant et après ajout de collidine. Après traitement, les électrodes de carbone sont nettoyées aux ultrasons dans l'acétonitrile pendant 10 minutes, puis étudiées par voltampérométrie cyclique dans une cellule d'étude contenant de l'acétonitrile avec 0,1 M de $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ comme sel de fond, afin de déterminer le taux de recouvrement en molécules à la surface des électrodes (Figure 18 A). Dans ces conditions de modification spontanée, le taux de recouvrement de l'électrode donne une information sur l'évolution du composé aminoferrocénium en solution, en absence et en présence de collidine. Une expérience témoin est réalisée en immergeant une électrode de carbone fraîchement polie, pendant 5 minutes avant électrolyse de la solution. La Figure 18 A décrit l'expérience et la Figure 18 B montre les voltampérogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s dans la cellule d'étude pour les électrodes de carbone plongées dans la solution contenant le composé **1** avant électrolyse (0 F) et après électrolyse en absence (1 F) et en présence de 40 équivalents de collidine (1 F + collidine).

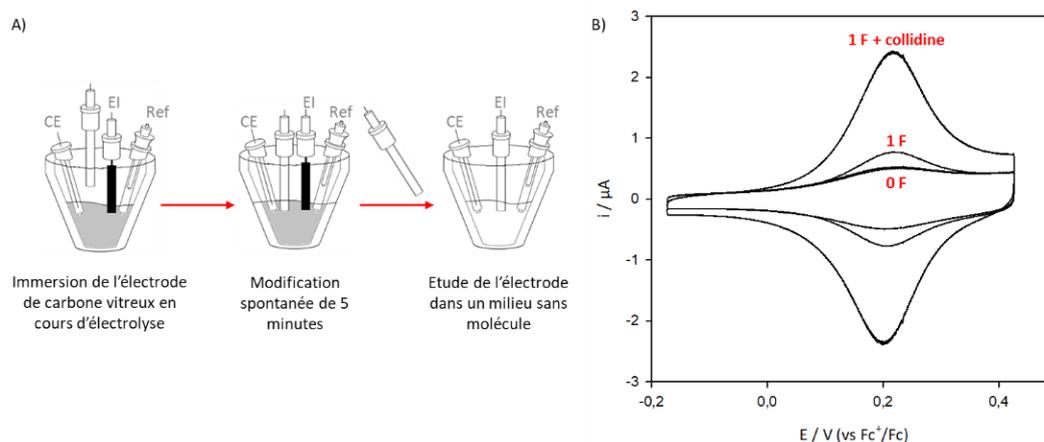


Figure 18: A) Schéma de l'expérience. Une électrode de carbone vitreux est plongée pendant 5 minutes dans la cellule à différentes étapes de l'électrolyse d'une solution de 1 mM de **1** dans l'acétonitrile + 0,1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, sur plaque de carbone vitreux. B) Voltampérogrammes cycliques enregistrés à $v = 100$ mV/s sur électrode de carbone vitreux dans l'acétonitrile + 0,1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ après les différents traitements.

Les voltampérogrammes cycliques obtenus après immersion des électrodes montrent la présence d'un système réversible symétrique avec un faible écart en potentiel de pic à pic (**0F**: $\Delta E_p = 22$ mV, **1F**: $\Delta E_p = 10$ mV et **1F+collidine**: $\Delta E_p = 16$ mV) et dont l'intensité varie selon les conditions, conduisant à des taux de recouvrement très différents (**0F**: $\Gamma = 0,5 \cdot 10^{-10}$ mol/cm², **1F**: $\Gamma = 0,9 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² et **1F+collidine**: $\Gamma = 3,9 \cdot 10^{-10}$). Pour l'électrode immergée avant électrolyse, le

voltampérogramme cyclique enregistré dans la cellule d'étude et le taux de recouvrement électrochimique déterminé sont très proches de ceux obtenus après polarisation de l'électrode pendant 5 minutes à un potentiel où le ferrocène n'est pas oxydé (Figures 6 et 7 A). Comme précédemment, ce taux de recouvrement résiduel peut correspondre à une modification spontanée de l'électrode par attaque nucléophile de l'amine ou aux molécules physisorbées en surface. Après immersion dans la solution électrolysée et en absence de collidine, le taux de recouvrement augmente très légèrement, mais reste très inférieur au taux de recouvrement théorique pour une monocouche complète ($\Gamma_{\text{théorique}} = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$).²⁰⁸ Ce résultat peut s'expliquer par une meilleure physisorption du composé sous sa forme oxydée ou par une très faible concentration en radicaux aminyles résultant d'un transfert électronique intramoléculaire lent de l'amine vers le cation ferrocénium. En revanche, après addition de collidine à la solution électrolysée, le taux de recouvrement pour l'électrode immergée dans ces conditions augmente brutalement et approche la valeur obtenue en polarisant l'électrode pendant 5 minutes au potentiel du ferrocène dans les mêmes conditions (Figure 12 B). Par ailleurs, il est intéressant de noter que le taux de recouvrement obtenu est supérieur à celui déterminé pour l'électrode de carbone modifiée électrochimiquement au potentiel de l'amine en absence de collidine (Figure 7).

Le taux de recouvrement amélioré après polarisation de l'électrode au potentiel du ferrocène en présence de collidine (Figure 12 B), la régénération du courant d'oxydation du ferrocène après ajout de collidine à la solution pré-électrolysée (Figure 15 A), et la disparition du signal du radical cation du ferrocénium en RPE après addition de collidine (Figure 15 C), suggèrent ensemble que la collidine facilite l'oxydation de l'amine par le ferrocénium et conduit à la production spontanée de radicaux aminyles (Figure 16). Il est bien admis dans la littérature que des radicaux aryles peuvent être produits par dédiazotation spontanée des sels de diazonium, mais concernant les amines il s'agit, à notre connaissance, du premier exemple de modification spontanée de surface par attaque de radicaux aminyles.

De la même façon, des plaques de PPF et de carbone vitreux ont été immergées dans une solution d'acétonitrile contenant 1 mM du composé **1** avant et après électrolyse, en absence et en présence de 40 équivalents de collidine. Ces surfaces modifiées spontanément ont été examinées par XPS (Figure 19 A) et par AFM (Figure 19 B).

²⁰⁸ Y. R. Leroux, H. Fei, J.-M. Noël, C. Roux, P. Hapiot, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14039–14041.

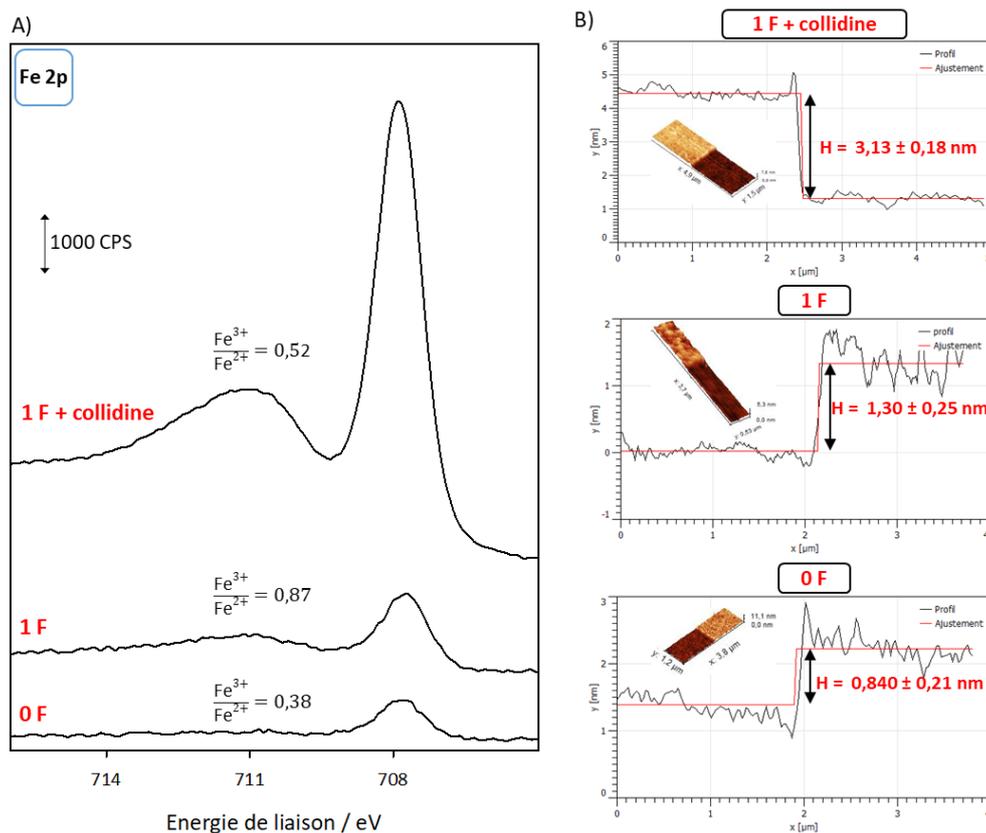


Figure 19: A) Spectres XPS du niveau de cœur Fe $2p_{3/2}$ et B) détermination de l'épaisseur de la couche organique par AFM, pour des surfaces carbonées immergées à différentes étapes de l'électrolyse d'une solution de 1 mM de **1** dans l'acétonitrile + 0,1 M nBu₄NPF₆.

Avant électrolyse, la surface de carbone est modifiée par une couche organique de très faible épaisseur ($0,84 \text{ nm} \pm 0,21 \text{ nm}$) qui contient essentiellement du Fe(II), correspondant au ferrocène sous sa forme réduite. Cette couche, inférieure en épaisseur à la hauteur d'une molécule (1,2 nm), peut être attribuée à des espèces physisorbées en surface. Après électrolyse complète du ferrocène en cation ferrocénium, la surface de carbone immergée pendant 5 minutes est recouverte d'une couche organique riche en Fe(III) et dont l'épaisseur est sensiblement égale à la hauteur d'une molécule. La présence de ferrocène sous sa forme oxydée semble indiquer qu'une fraction des molécules est simplement physisorbée en surface. Après électrolyse et ajout de collidine, la surface de carbone est recouverte d'une couche organique riche en Fe(II) et dont l'épaisseur a augmenté ($3,13 \text{ nm} \pm 0,18 \text{ nm}$). En accord avec les résultats précédents, la composition chimique et les dimensions de la couche organique déposée sur la plaque immergée dans la solution pré-électrolysée et après addition de collidine, indiquent qu'une quantité supplémentaire de molécules a été déposée en surface après régénération du ferrocène et renforcent l'hypothèse d'une production spontanée de radicaux aminyles par action de la collidine sur le composé aminoferrocénium.

3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'oxydation de composés aminoferrocènes et les résultats obtenus ont été appliqués à la modification de surfaces carbonées. Une première partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la communication électronique entre le ferrocène et l'amine selon que l'espaceur carboné qui les sépare est saturé ou insaturé. Des expériences électrochimiques ont montré qu'il était possible d'oxyder l'amine au potentiel du ferrocène lorsque l'espaceur carboné est conjugué. Ce résultat est conforté par des calculs de modélisation moléculaire. L'existence d'un transfert électronique intramoléculaire entre l'amine et le cation ferrocénium a permis de modifier des surfaces de carbone par oxydation indirecte de l'amine induite par le cation ferrocénium, menant à la formation de multicouches démontrées par des mesures AFM.

Dans une deuxième partie du travail, l'effet de la collidine en solution sur cette procédure de modification a été étudié, conduisant à reconsidérer le rôle de cette base azotée dans le mécanisme d'oxydation des amines primaires. Des expériences électrochimiques, couplées à des mesures RPE en solution, suggèrent une interaction possible entre la collidine et la forme neutre de l'amine. Cette hypothèse est en contradiction avec le mécanisme rapporté dans la littérature pour l'oxydation des amines. Les auteurs assument que la collidine joue le rôle d'une base qui déprotone le radical cation de l'amine pour produire un radical aminyle. Ainsi, la collidine est communément utilisée pour faciliter le greffage de surfaces carbonées et conductrices par oxydation électrochimique d'amines. Dans ce chapitre nous proposons un mécanisme alternatif où la collidine joue le rôle d'accepteur dans une interaction hydrogène avec les protons de l'amine et affaiblit la liaison N-H. En présence de collidine, l'amine est plus facile à oxyder et le transfert électronique de l'amine vers le cation ferrocénium devient spontané. Sur la base de ce mécanisme, des surfaces carbonées ont été spontanément modifiées par immersion dans une solution pré-électrolysée d'un composé aminoferrocène conjugué.

Afin de vérifier l'hypothèse d'une interaction faible par liaison hydrogène entre la collidine et une amine primaire aromatique, des expériences complémentaires ont été réalisées et sont rapportées dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Oxydation d'amines primaires aromatiques assistée par une interaction de type liaison hydrogène

Les résultats obtenus au chapitre précédent ont suggéré une interaction de type liaison hydrogène entre la collidine présente en solution et la forme oxydée du composé aminoferrocène **1**. Dans ce composé, la charge qui résulte de la première oxydation est essentiellement localisée sur le ferrocène et le ferrocénium obtenu est relativement stable, démontrant ainsi la faible communication électronique entre le composé métallique et l'amine primaire malgré la présence d'une conjugaison pi étendue au sein de la molécule. En présence de collidine, la régénération rapide du ferrocène a été observée et le produit issu de ce transfert électronique a montré une forte affinité pour les surfaces carbonées. Par analogie avec des travaux de Christian Amatore de 2006, nous avons proposé un mécanisme impliquant le transfert concerté d'un électron au sein de la molécule et d'un proton favorisé par une interaction hydrogène entre la base azotée et l'amine primaire. Cette interaction aurait pour effet d'augmenter la densité électronique sur l'atome d'azote de la molécule en affaiblissant la liaison N-H de l'amine primaire, augmentant du même coup la vitesse du transfert électronique intramoléculaire entre l'amine et le radical cation du ferrocénium. Cependant, même si les valeurs des pKa de l'amine et de la collidine sont défavorables à une déprotonation de l'amine, la présence d'un complexe d'association par liaison hydrogène comme intermédiaire réactionnel est discutable. Ce chapitre a pour objet de clarifier ce point. Pour cela, le comportement électrochimique de dérivés anilines *para*-substitués a été étudié par voltampérométrie cyclique en faisant varier la quantité de bases azotées dans des électrolytes de polarité variée.

1 Introduction

Dans la littérature, l'impact des interactions faibles de type liaison hydrogène sur la valeur des potentiels de réduction et d'oxydation est connu depuis longtemps.²⁰⁹ En effet, puisque les liaisons hydrogène sont essentiellement de nature électrostatique,²¹⁰ les processus de réduction et d'oxydation qui s'accompagnent d'une variation de la charge peuvent avoir un impact sur la force de la liaison hydrogène et inversement, une interaction par liaison hydrogène peut stabiliser l'espèce réduite ou oxydée et avoir un effet sur les potentiels redox (Figure 1).²¹¹

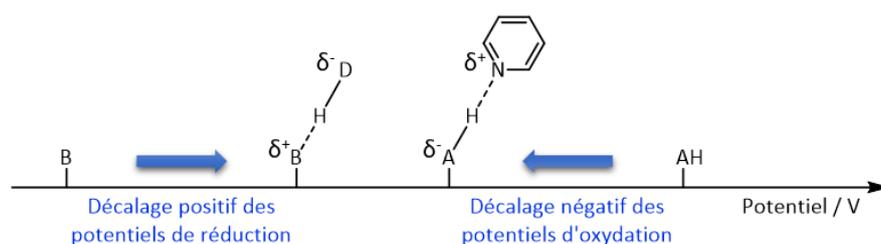


Figure 1: Impact d'une interaction hydrogène sur les potentiels redox pour un donneur d'hydrogène oxydable (A) et un accepteur réductible (B) respectivement en interaction avec la pyridine et un composé acide (DH).

Ces phénomènes sont bien connus en biologie et permettent de comprendre le comportement des protéines redox.²¹² Un exemple bien connu est la stabilisation par liaison hydrogène d'un état redox de la flavine dans les flavoprotéines.²¹³ Cet exemple est le premier cas rapporté d'un fort couplage entre les propriétés redox d'un système organique moléculaire et une interaction hydrogène (Figure 2 A). Dans les années qui ont suivi ce travail, l'équipe de Diane K. Smith a étudié des systèmes naphthalimide et phénanthrènequinone stabilisés à l'état réduit par des agents diamides disubstitués (Figure 2 B et C).²¹⁴ Ces systèmes montrent également des interactions spécifiques avec des dérivés de l'urée et ont été utilisés pour la préparation de capteurs.²¹⁵ Plus récemment les mêmes auteurs ont rapporté un nouvel exemple de relation interdépendante entre propriétés redox et interaction hydrogène basé sur des dérivés nitrobenzène et diarylurée comme accepteur et donneur d'hydrogène (Figure 2 D).²¹⁶

²⁰⁹ M. E. Peover, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4540.

²¹⁰ K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294–300.

²¹¹ D. Kanamori, A. Furukawa, T. Okamura, H. Yamamoto, N. Ueyama, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1453–1459.

²¹² D. B. Goodin, D. E. McRee, *Biochemistry* **1993**, *32*, 3313–3324.

²¹³ E. Breinlinger, A. Niemz, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5379–5380.

²¹⁴ (a) Y. Ge, R. R. Lilienthal, D. K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3976–3977; (b) Y. Ge, L. Miller, T. Ouimet, D. K. Smith, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8831–8838.

²¹⁵ Y. Ge, D. K. Smith, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1860–1865.

²¹⁶ (a) C. Chan-Leonor, S. L. Martin, D. K. Smith, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10817–10822 ; (b) J. Bu, N. D. Lilienthal, J. E. Woods, C. E. Nohrden, K. T. Hoang, D. Truong, D. K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6423–6429.

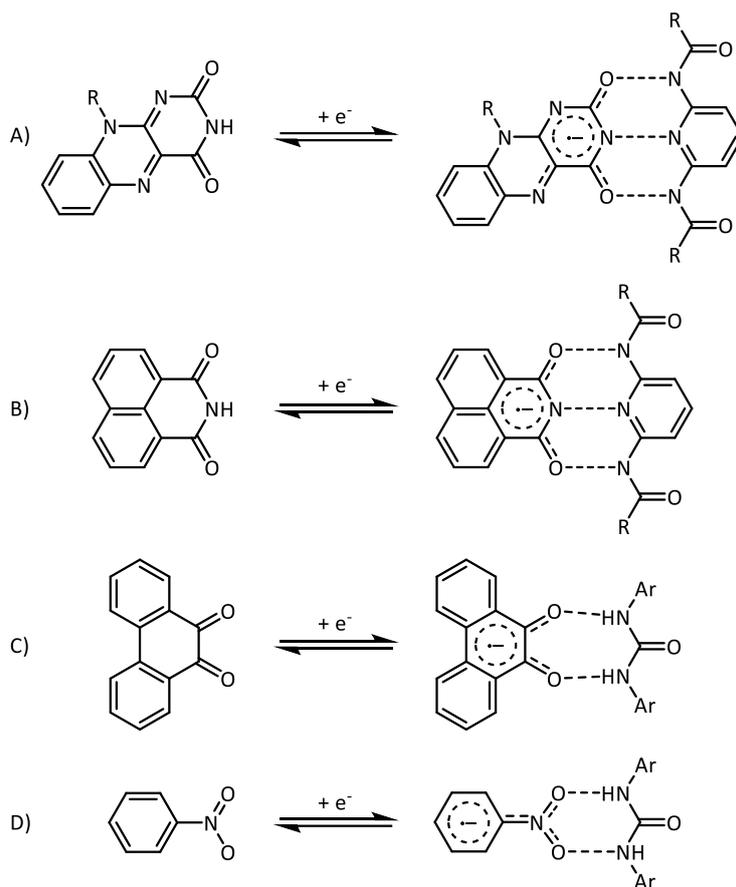


Figure 2: Exemples de stabilisations de composés réduits par liaison hydrogène.

L'impact de l'interaction hydrogène et de la protonation (envisagée comme une forme ultime de l'interaction hydrogène) sur le mécanisme de réduction des quinones ont été étudiés en détail par Henry Linschitz et Neeraj Gupta sur une série de quinones présentées dans la Figure 3 A dans l'ordre croissant de leur pKa de la gauche vers la droite.²¹⁷ Cette étude est réalisée dans des électrolytes organiques et la plupart des résultats sont obtenus dans le benzonitrile. Les valeurs des pKa dans ces milieux ne sont en général pas indiquées dans la littérature et à titre d'exemple le pKa dans l'eau de la forme protonée de la tétraméthylbenzoquinone est donné sur la Figure 3 A. Toutes les quinones étudiées présentent deux systèmes réversibles monoélectroniques correspondant à la formation du monoanion et du dianion, chacune de ces espèces pouvant être protonées (en présence d'un acide fort) ou en interaction hydrogène avec un alcool comme l'éthanol. L'ensemble des espèces ainsi produites est présenté sous la forme d'un schéma carré (Figure 3 B), sans présager de leur évolution en solution. En présence d'éthanol, les auteurs ont observé un décalage des deux systèmes électrochimiques vers les potentiels plus élevés, sans perte de réversibilité pour les deux processus redox. Dans tous les cas, le décalage positif des potentiels de pics augmente avec la basicité de la

²¹⁷ N. Gupta, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6384–6391.

quinone, avec des ajouts croissants d'éthanol et est plus marqué pour le deuxième système réversible, en raison de la charge négative plus importante. Enfin, les décalages en potentiel sont moins marqués à mesure que la polarité du milieu augmente. Sur la base de ces résultats, les auteurs concluent à l'existence d'une interaction hydrogène entre l'éthanol et la quinone, et déterminent la stœchiométrie des complexes d'association à partir de l'importance relative des déplacements des potentiels de pics (valeurs de n et de m sur le Figure 3 A, en correspondance avec le schéma carré présenté à la Figure 3 B. Les valeurs de p et q sont considérées négligeables).

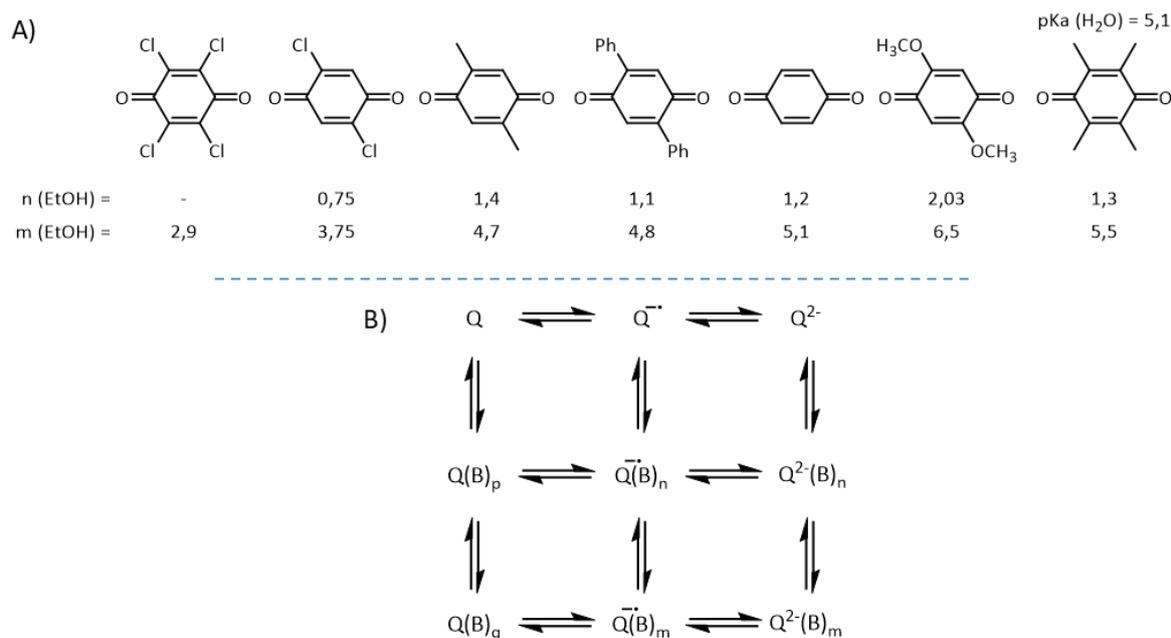


Figure 3: (A) Classement d'une série de quinones en fonction de leur pKa. (B) Schéma carré des espèces produites après formation de liaison hydrogène et réduction.

Si une interaction hydrogène avec un agent donneur d'hydrogène stabilise les espèces chargées négativement et induit une augmentation du potentiel de réduction, le cas symétrique de la stabilisation d'espèces chargées positivement par une interaction avec un agent accepteur d'hydrogène est aussi rapporté dans la littérature (Figure 4). Ainsi, l'équipe de Masaichiro Masui rapporte dès 1982 le comportement électrochimique de composés ayant un proton acide en présence de bases azotées couvrant un large domaine de pKa.²¹⁸ Des études en voltampérométrie cyclique montrent que pour le *para*-fluorophénol (Figure 4 A) et l'acide N-phénylsalicylhydroxamique (Figure 4 B), une vague d'oxydation irréversible est obtenue à des potentiels plus faibles en présence de collidine ou de pyridine dans l'éthanol. Ces nouvelles vagues d'oxydation apparaissent à des potentiels d'autant plus faibles que la base est plus forte et l'intensité des courants d'oxydation correspondants augmente avec des ajouts croissants de bases et se stabilise pour des quantités équimolaires de bases et de

²¹⁸ M. Masui, Y. Kaiho, T. Ueshima, S. Ozaki, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **1982**, 30, 3225–3230.

composés acides. L'étude du comportement anodique de la 4'-méthoxybenzanilide en présence de pyridine dans l'acétonitrile montre un comportement similaire (Figure 4 C).²¹⁹ Dans tous les cas, les changements des propriétés électrochimiques ont été interprétés par la présence d'une interaction hydrogène.

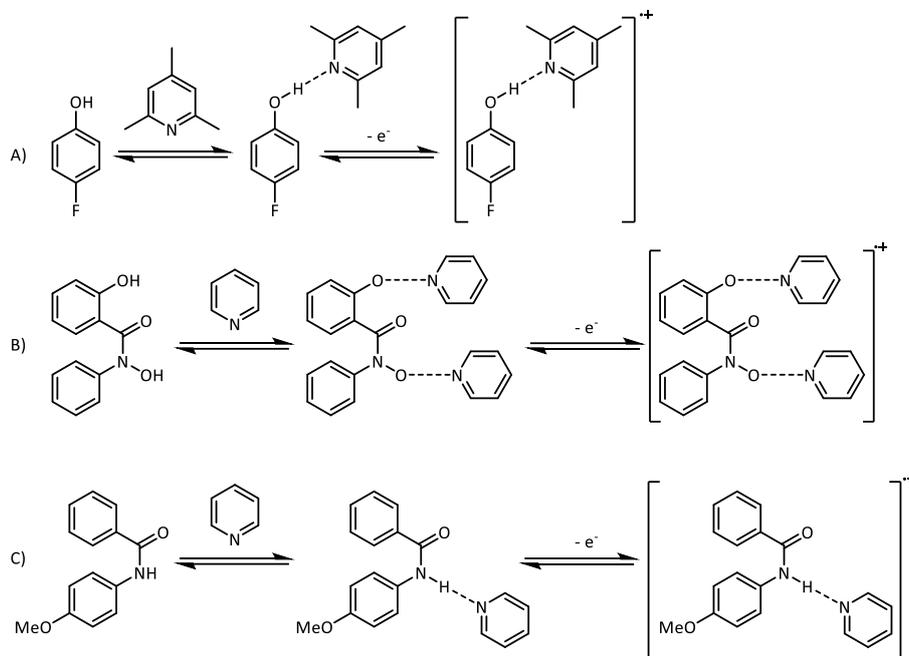


Figure 4: Exemples présentant la stabilisation de composés oxydés par liaison hydrogène.

Plus récemment, le comportement électrochimique d'amines secondaires en milieux aprotiques en présence de bases azotées a été rapporté. Notamment, les travaux d'Yuhlong O. Su rapportent le comportement singulier d'une phénylènediamine dans l'acétonitrile en présence de pyridines (Figure 5).²²⁰

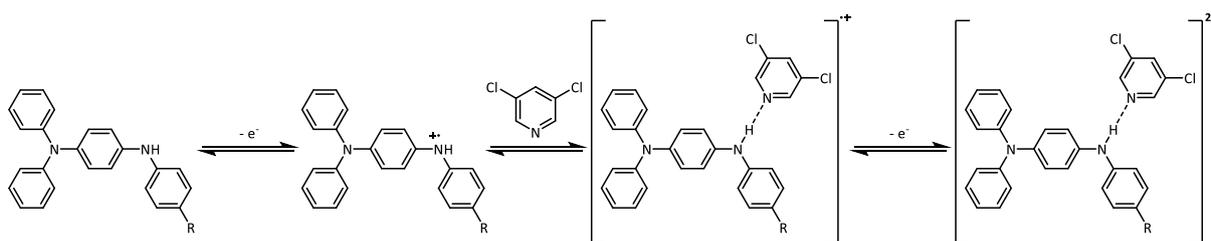


Figure 5: Comportement de phénylènediamine en présence de pyridines.

En l'absence de base azotée dans le milieu, cette amine secondaire présente deux systèmes réversibles monoélectroniques situés à + 0,61 V et + 1,03 V (vs Ag/AgCl), correspondant respectivement à la formation du radical cation et du dication. En présence d'une base azotée faible

²¹⁹ S. Ikenoya, M. Masui, H. Ohmori, H. Sayo, *J Chem Soc Perkin Trans 2* **1974**, 571–576.

²²⁰ Y.-C. Chung, Y.-J. Tu, S.-H. Lu, W.-C. Hsu, K. Y. Chiu, Y. O. Su, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2826–2829.

telle que la 3,5-dichloropyridine ($pK_a = 0,67$), seul le deuxième système réversible se déplace vers les potentiels négatifs. Il est important de noter que la présence d'une base n'affecte pas dans ce cas l'allure des voltampérogrammes cycliques, impliquant que les espèces électrogénérées ne sont pas déprotonées. Le décalage en potentiel augmente lorsque la base est plus forte, et le "second" système est finalement observé avant le "premier" lorsque le cyclage est effectué en présence de collidine ($pK_a = 7,4$). Les auteurs, qui excluent une interaction entre la base azotée et l'amine neutre, concluent à une inversion des processus redox. Mais ce résultat surprenant peut être interprété différemment sur la base des résultats obtenus par l'équipe de Matthew P. Rainka et Andrea J. Peters à partir de l'étude électrochimique de l'indoline (Figure 6).²²¹

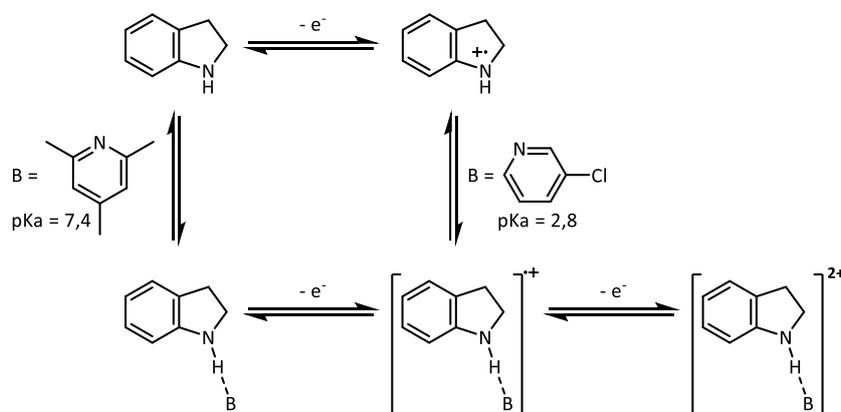


Figure 6: Oxydation d'indoline en présence de collidine ou de 3-chloropyridine.

Le voltampérogramme cyclique de l'indoline dans l'acétonitrile montre une vague d'oxydation monoélectronique irréversible à 0,4 V (vs Ag/AgNO₃). Il est à noter que dans l'intervalle de potentiel étudié, la formation du dication n'est pas observée. Comme dans les autres études, l'ajout d'une base en solution produit un déplacement du potentiel de pic d'oxydation ou l'apparition d'une nouvelle vague à des potentiels plus faibles pour les bases dont le pK_a est supérieur à 4,58. Dans ce cas, les auteurs postulent l'existence d'une interaction hydrogène entre la base azotée et l'amine neutre qui affaiblit la liaison N-H de l'indoline et facilite l'oxydation de l'amine. Au contraire, lorsque le pK_a de la base azotée est inférieur à 4,58, la vague d'oxydation de l'indoline n'est pas déplacée et une deuxième vague d'oxydation est observée à des potentiels supérieurs. Pour le cas de ces bases faibles, les auteurs postulent une interaction hydrogène avec le radical cation de l'amine, permettant son oxydation en dication. Ainsi, dans le cas de la phénylènediamine, l'inversion des potentiels de pic observé en présence des bases azotées les plus fortes pourrait aussi s'interpréter comme un déplacement du premier système réversible produit par une interaction hydrogène avec l'amine neutre.

²²¹ (a) M. P. Rainka, A. Peters, G. Soloveichik, *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 3773–3777 ; (b) A. J. Peters, M. P. Rainka, L. Krishnan, S. Laramie, M. Dodd, J. A. Reimer, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *691*, 57–65.

L'oxydation des amines primaires aromatiques en présence de bases azotées, telles que la collidine, est discutée différemment dans la littérature. Les amines primaires sont notamment très utilisées pour la modification électrochimique de surface et, depuis les travaux de Jean Pinson,²²² les études qui s'y rapportent sont très nombreuses. Le mécanisme proposé implique la perte d'un électron et d'un proton en deux étapes distinctes (Figure 7).²²³ Le greffage de surface par oxydation d'amines primaires est souvent facilité par la présence de collidine en solution.²²⁴ Dans ce cas, la collidine joue le rôle d'une base qui déprotone le radical cation pour générer un radical aminyle qui se greffe sur les surfaces métalliques ou carbonées à proximité desquelles il est électrogénéré.

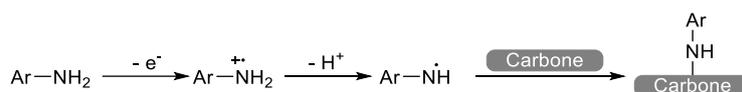


Figure 7: Oxydation et greffage d'amines primaires aromatiques sur surface de carbone.

Cependant, dans un travail récent sur l'oxydation de la 4-aminophenyl-β-D-glucopyranoside dans l'acétonitrile en présence de collidine, Charles Cougnon et Frédéric Gohier rapportent un décalage négatif du potentiel de seuil de la vague d'oxydation de l'amine et une augmentation du courant de pic d'un facteur proche de 2.²²⁵ Par analogie avec les résultats obtenus par l'équipe d'Andrea J. Peters avec l'indoline en présence de la 2,6-lutidine,²²⁶ une interaction entre la collidine et l'amine primaire peut être suspectée. Une interaction similaire a été postulée à la fin du Chapitre 3 et afin de vérifier cette hypothèse, ce chapitre rapporte l'étude électrochimique du comportement anodique d'une série de dérivés aniline *para*-substitués en l'absence et en présence de différents équivalents de bases azotées dans des solvants aprotiques de polarité différente.

²²² B. Barbier, J. Pinson, G. Desarmot, M. Sanchez, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1757–1764.

²²³ A. Adenier, M. M. Chehimi, I. Gallardo, J. Pinson, N. Vilà, *Langmuir* **2004**, *20*, 8243–8253.

²²⁴ (a) C. P. Andrieux, I. Gallardo, M. Junca, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *354*, 231–241 ; (b) O. Buriez, F. I. Podvorica, A. Galtayries, E. Labbé, S. Top, A. Vessières, G. Jaouen, C. Combellas, C. Amatore, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *699*, 21–27.

²²⁵ F. Peigneguy, S. Dabos-Seignon, P. Frère, C. Bressy, F. Gohier, C. Cougnon, *Electrochem. Commun.* **2018**, *93*, 175–179.

²²⁶ A. J. Peters, M. P. Rainka, L. Krishnan, S. Laramie, M. Dodd, J. A. Reimer, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *691*, 57–65.

2 Comportement anodique de la 4-bromoaniline en présence d'ajouts croissants de collidine

La Figure 8 montre les voltampérogrammes cycliques obtenus à 100 mV/s dans l'acétonitrile + 0,1 M Bu_4NPF_6 contenant 1 mM de 4-bromoaniline en l'absence et en présence de différents équivalents de collidine. En absence de base, une vague d'oxydation irréversible est obtenue avec un potentiel de pic à + 0,66 V (vs Fc^+/Fc), correspondant à la formation du radical cation de l'amine. Au balayage retour du potentiel et au deuxième balayage aller, un système réversible centré à + 0,15 V (vs Fc^+/Fc) est obtenu et peut être attribué à la formation d'un produit de couplage.²²⁷ En présence de collidine, une nouvelle vague irréversible est observée à des potentiels inférieurs en plus de la vague d'oxydation initiale et le système réversible attribué au produit de couplage n'est plus obtenu. Pour des ajouts croissants de collidine, l'intensité du courant de pré-pic augmente, tandis que l'intensité de la vague d'oxydation initiale diminue progressivement. Lorsqu'un équivalent de collidine est ajouté en solution, les deux vagues d'oxydation sont encore bien visibles, mais pour des quantités plus importantes, les deux vagues d'oxydation sont plus difficiles à distinguer. Pour deux équivalents de collidine, une seule vague d'oxydation irréversible est observée, dont l'intensité en courant est approximativement doublée, comparé à l'intensité de la vague d'oxydation initiale. Au-delà de deux équivalents de collidine, l'allure du voltampérogramme cyclique reste inchangée et après l'ajout de 5 équivalents, le rapport des intensités des pics d'oxydation est égal à 2,08.

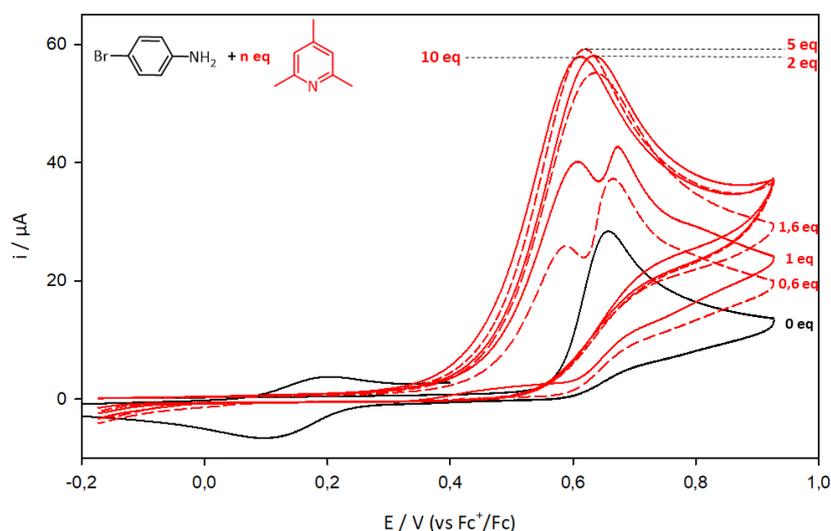


Figure 8: Voltampérogrammes cycliques (cycles n°1) enregistrés à $v=100$ mV/s sur une électrode de carbone vitreux dans une solution de 4-bromoaniline (1 mM) dans l'acétonitrile + 0,1 M nBu_4NPF_6 en absence de collidine (courbe noire) et en présence de différents équivalents de collidine (courbes rouges).

²²⁷ J. Bacon, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6596–6599.

Dans la littérature, des résultats très similaires ont été obtenus dans le cas de l'oxydation de l'acide benzohydroxamique en présence de collidine²²⁸ ou de l'indoline en présence de pyrrolidine.²²⁹ Dans ces deux études, les auteurs ont attribué l'apparition d'une nouvelle vague d'oxydation (à des potentiels inférieurs à la vague d'oxydation initiale) à l'oxydation de la molécule interagissant avec la base azotée par liaison hydrogène. Par analogie, une interaction hydrogène entre la collidine et la 4-bromoaniline peut être suspectée et la nouvelle vague d'oxydation peut correspondre à l'oxydation de l'amine primaire en interaction avec la collidine (Figure 9).

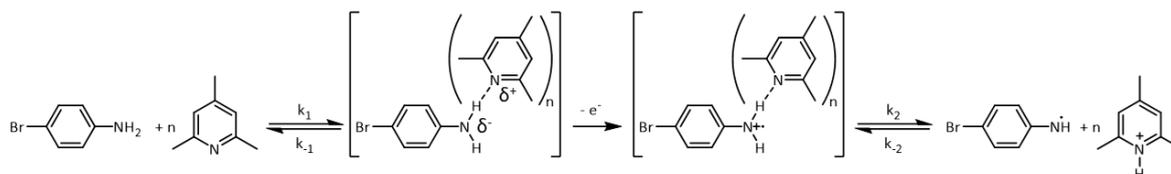


Figure 9: Représentation hypothétique d'une interaction hydrogène entre la collidine et la 4-bromoaniline.

L'absence d'évolution des voltampérogrammes cycliques pour des ajouts de collidine supérieurs à deux équivalents suggère une stœchiométrie de deux collidines par composé aminé dans la Figure 8. En revanche, cette interaction ne permet pas de comprendre l'augmentation du courant de pic en présence de collidine. Une telle augmentation du courant peut être due, soit à un mécanisme ECE (électrochimique-chimique-électrochimique) correspondant à une évolution chimique de l'espèce oxydée impliquant la perte d'un proton qui serait facilitée par la présence de la base, soit à une dismutation de l'espèce radicalaire déprotonée pour redonner l'amine neutre de départ et l'ion nitrénium.²³⁰ Dans tous les cas, la force de la base azotée devrait jouer un rôle important dans l'orientation du processus global d'oxydation, car elle intervient sur l'équilibre acide-base des espèces radicalaires qui évoluent selon des réactions très différentes.²³¹

²²⁸ M. Masui, Y. Kaiho, T. Ueshima, S. Ozaki, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **1982**, 30, 3225–3230.

²²⁹ A. J. Peters, M. P. Rainka, L. Krishnan, S. Laramie, M. Dodd, J. A. Reimer, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, 691, 57–65.

²³⁰ (a) J. Tagushi, S. Ohtsuki, F. Kusu, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 557, 91–97 ; (b) C. P. Andrieux, I. Gallardo, M. Junca, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 354, 231–241.

²³¹ D. Serve, *Electrochim. Acta* **1976**, 21, 1171–1181.

3 Effet de la base azotée sur le potentiel d'oxydation de la 4-bromoaniline

Dans une étude récente, Andrea J. Peters et Matthew P. Rainka ont étudié l'oxydation de l'indoline en présence de différentes bases azotées.²³² Les auteurs ont démontré que plus la base azotée était forte, plus le déplacement de la vague d'oxydation vers les potentiels négatifs était grand. Une variation linéaire du décalage en potentiel de la vague d'oxydation de l'indoline avec le pKa de la base a été observée. Les résultats de cette étude sont montrés en insert à la Figure 10 C. De la même façon, nous avons fait varier la nature de la base azotée afin de voir l'influence du pKa de la base sur le déplacement en potentiel de la vague d'oxydation initiale de la 4-bromoaniline. Dans le paragraphe précédent, nous avons déterminé que pour des excès en collidine supérieurs à deux équivalents par rapport à la 4-bromoaniline, l'allure des voltampérogrammes cycliques n'évoluait plus significativement. Par conséquent, des ajouts de 5 équivalents des différentes bases sélectionnées ont été introduits à des solutions d'acétonitrile contenant 1 mM de 4-bromoaniline + Bu₄NPF₆ 0,1 M, afin d'obtenir un décalage maximal du pic d'oxydation dans chaque cas. Une série de huit bases azotées présentant des pKa compris entre 4,8 pour la quinoléine et 12,5 pour la 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) a été étudiée. La Figure 10 A montre la structure des différentes bases sélectionnées pour cette étude. Il est important de noter que les bases choisies ne sont pas électroactives sur le domaine de potentiel étudié. La Figure 10 B montre deux méthodes de détermination graphique des décalages en potentiel de la vague d'oxydation de la 4-bromoaniline après addition d'un excès de base à partir des voltampérogrammes cycliques (l'exemple est illustré par l'effet de la DBU sur la 4-bromoaniline). Pour cette étude, les décalages en potentiel sont déterminés soit à partir des potentiels de seuils d'oxydation (en vert Figure 10), soit à partir des différences de potentiel mesurées pour un courant correspondant au courant de demi-vague de la 4-bromoaniline en absence de base (en bleu Figure 10). Seule cette dernière méthode a été utilisée par la suite, en raison d'un changement parfois notable de l'allure des courbes, comme le suggèrent Andrea J. Peters et Matthew P. Rainka pour l'étude de l'indoline dans des conditions analogues.²³³ Il est important de noter que si les deux méthodes donnent des valeurs légèrement différentes des déplacements, l'évolution du décalage en fonction du pKa de la base azotée ajoutée est sensiblement la même quelle que soit la méthode utilisée (Figure 10 C). La figure en insert à la Figure 10 C rappelle les résultats obtenus dans la littérature pour le cas de l'indoline.

²³² (a) M. P. Rainka, A. Peters, G. Soloveichik, *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 3773–3777 ; (b) A. J. Peters, M. P. Rainka, L. Krishnan, S. Laramie, M. Dodd, J. A. Reimer, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *691*, 57–65.

²³³ (a) M. P. Rainka, A. Peters, G. Soloveichik, *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 3773–3777 ; (b) A. J. Peters, M. P. Rainka, L. Krishnan, S. Laramie, M. Dodd, J. A. Reimer, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *691*, 57–65.

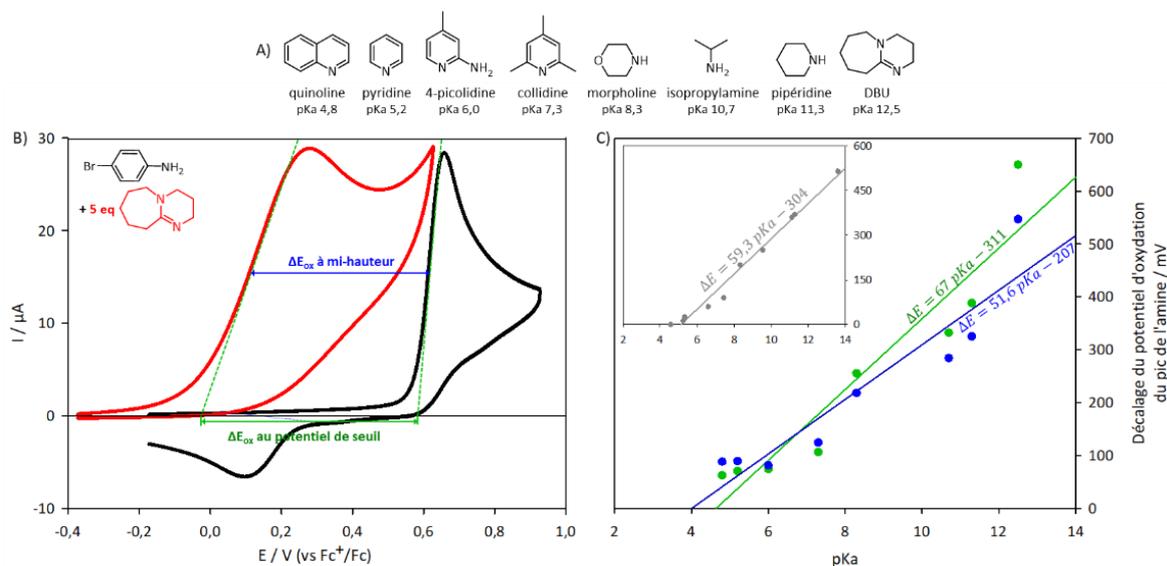


Figure 10: (A) Structures des bases azotées étudiées. (B) Méthodes de détermination du décalage en potentiel de la vague d'oxydation de la 4-bromoaniline (1 mM) à partir des voltampérogrammes cycliques enregistrés à $v=100$ mV/s dans l'acétonitrile + 0,1 M nBu₄NPF₆ sur une électrode de carbone vitreux après ajout de 5 équivalents de DBU. (C) Évolution du déplacement en potentiel du pic d'oxydation de la 4-bromoaniline déterminé par les deux méthodes décrites à la Figure 10 B en fonction du pKa des couples BH⁺/B dans l'eau. Pour comparaison, les résultats obtenus par Andrea J. Peters et Matthew P. Rainka avec l'indoline et issus de la référence²³⁵ (b) sont montrés en insert.

De façon très comparable aux résultats obtenus pour l'indoline, les résultats pour la 4-bromoaniline montrent que le décalage de la vague d'oxydation vers les potentiels négatifs augmente avec le pKa de la base azotée. Malgré une certaine dispersion des résultats, l'importance de ce décalage augmente quasi linéairement avec le pKa et il est remarquable que la vague d'oxydation se déplace d'environ 52 mV à 67 mV par unité de pKa, selon la méthode graphique utilisée pour déterminer les déplacements de potentiel. Cette valeur de la pente est proche de celle attendue pour un comportement nernstien. En théorie, la différence des potentiels standards des deux processus d'oxydation ($E_2^0 - E_1^0$) donne accès au rapport des constantes K_{ox}/K_{red} et peut s'écrire :

$$E_2^0 - E_1^0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{ox}}{K_{red}} \quad (1)$$

Où K_{ox} et K_{red} sont les constantes d'association entre les formes oxydée et réduite du donneur d'hydrogène DH et de l'accepteur A (Figure 11).

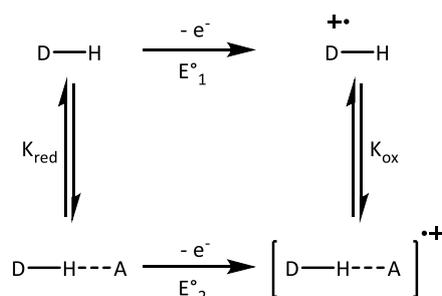


Figure 11: Schéma carré représentant les constantes d'association K_{ox} et K_{red} pour une espèce DH oxydable en interaction hydrogène avec un accepteur A.

Le groupe de Gastone Gilli²³⁴ a relié la constante d'association K_{red} aux constantes d'acidité des couples DH/D^- et AH^+/A tel que :

$$\ln K_{\text{red}} = \ln K_{\text{D-H}\cdots\text{A}} = \ln \frac{K_{(\text{DH}/\text{D}^-)}}{K_{(\text{AH}^+/\text{A})}} \quad (2)$$

Ainsi, à partir des équations (1) et (2), nous obtenons une relation entre le déplacement en potentiel d'un système d'oxydation électrochimique réversible ($\Delta E^\circ = |E_2^\circ - E_1^\circ|$) et le pK_a de la forme protonée de la base qui joue le rôle d'accepteur d'hydrogène (A) :

$$|E_2^\circ - E_1^\circ| = \frac{2,3RT}{F} \text{pK}_a(\text{AH}^+/\text{A}) - \frac{2,3RT}{F} (\text{pK}_a(\text{DH}/\text{D}^-) - \log K_{\text{ox}}) \quad (3)$$

En toute rigueur, cette relation est vérifiée si des systèmes réversibles sont obtenus en voltampérométrie cyclique. Pour les cas des anilines étudiées, des systèmes réversibles n'ont pas pu être obtenus avec les vitesses de balayage du potentiel accessibles avec notre équipement. Toutefois, la Figure 10 C montre que plus la base est forte et plus la forme oxydée est stabilisée, d'où il résulte un décalage plus important du pré-pic d'oxydation. Nous assumons dans la suite de ce chapitre que l'importance du déplacement en potentiel de la vague d'oxydation est en relation avec la force de l'interaction hydrogène.

4 Étude de l'oxydation de différentes anilines para-substituées en présence de collidine

Nous avons montré que la force de la base avait un impact sur l'interaction hydrogène avec la 4-bromoaniline. Nous allons à présent étudier l'impact de l'acidité du dérivé de l'aniline sur la force de cette interaction. Pour cela, l'effet de la collidine sur le comportement anodique de différents dérivés de l'aniline va être étudié par voltampérométrie cyclique. La Figure 13 montre l'effet produit par un groupement électrodonneur ou électroattracteur en position para de l'amine sur l'acidité de l'aniline.

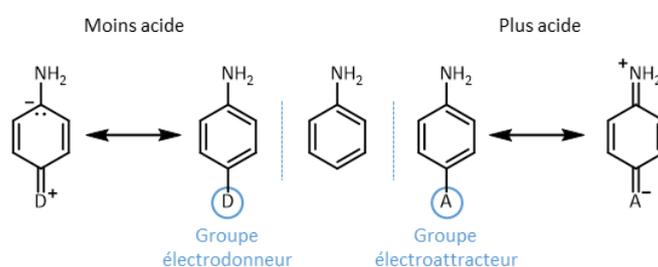


Figure 13: Effet du groupement situé en position para de l'amine sur l'acidité de l'aniline.

²³⁴ P. Gilli, L. Pretto, V. Bertolasi, G. Gilli, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 33–44.

Cet effet peut être quantifié par le coefficient de Hammett et la Figure 14 présente, par ordre croissant de leur acidité, les différents dérivés de l'aniline étudiés.

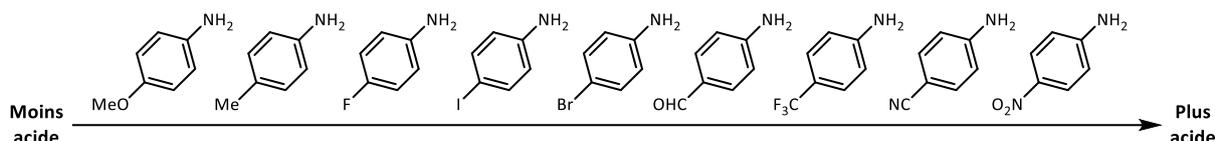


Figure 14: Classification par ordre croissant (de gauche à droite) de l'acidité des dérivés de l'aniline.

La Figure 15 montre le décalage en potentiel de la vague d'oxydation des différents dérivés de l'aniline après ajout de 5 équivalents de collidine dans l'acétonitrile. La figure en insert montre les voltampérogrammes cycliques obtenus avant et après ajout de collidine avec la 4-nitroaniline et la 4-méthoxyaniline.

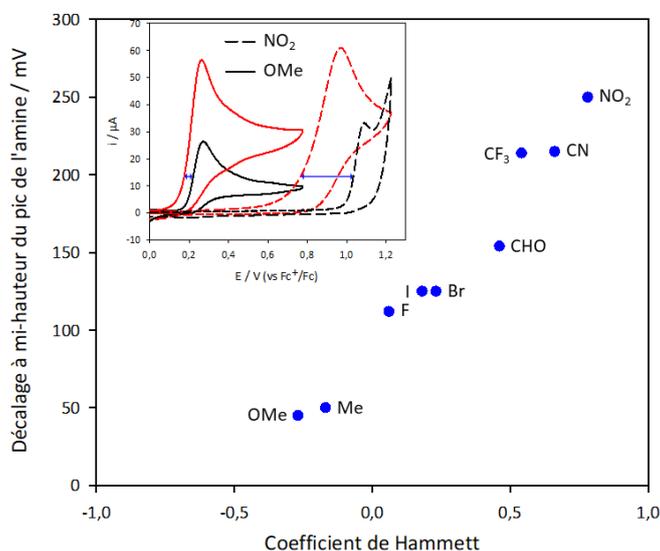


Figure 15: Évolution du décalage en potentiel de la vague d'oxydation des différents dérivés de l'aniline étudiés après ajout de 5 équivalents de collidine en solution en fonction du coefficient de Hammett du substituant situé en position *para*. En insert : voltampérogrammes cycliques de la 4-méthoxyaniline (trait plein) et de la 4-nitroaniline (pointillés) avec (rouge) et sans (noir) ajout de collidine. Conditions : [anilines] = 1mM dans l'acétonitrile + 0,1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$; électrode de travail : carbone vitreux ; $v = 100 \text{ mV/s}$.

Les résultats montrent une évolution quasi linéaire du décalage en potentiel de la vague d'oxydation des dérivés de l'aniline en fonction du coefficient de Hammett du groupement situé en position *para*. Plus le groupement en *para* est électroattracteur, plus la vague d'oxydation du dérivé aniline correspondant est déplacée vers les potentiels négatifs en présence de collidine, en accord avec une exaltation de l'acidité de l'amine primaire. Ainsi pour le cas de la 4-nitroaniline, montré en insert à la Figure 15, un pic d'oxydation à + 1,08 V (vs Fc^+/Fc) est enregistré en absence de collidine, en raison du caractère électrodéficient du noyau aromatique du composé, tandis qu'un décalage de 254 mV de la vague d'oxydation vers les potentiels négatifs est obtenu, en raison de l'augmentation de l'acidité de la 4-nitroaniline. À l'inverse, pour la 4-méthoxyaniline la présence d'un groupement électrodonneur

en position *para* facilite l'oxydation de l'amine en absence de base en solution ($E_p = +0,27$ V vs Fc^+/Fc), mais affaiblit l'interaction hydrogène avec la collidine lorsque celle-ci est présente, produisant un faible déplacement du pic d'oxydation vers les potentiels négatifs ($\Delta E = 47$ mV). En outre, il est intéressant de noter que l'augmentation de l'intensité du courant du pic d'oxydation en présence d'un excès de collidine est plus faible lorsque le pouvoir électroattracteur du substituant en position *para* augmente. Ainsi, comme pour la 4-bromoaniline, l'intensité du courant de pic est doublée pour la 4-méthoxyaniline, tandis que le rapport des courants de pic n'est plus que de 1,8 avec la 4-nitroaniline. Ceci peut s'expliquer par la stabilité du radical cation de l'amine qui décroît rapidement avec la diminution du pouvoir donneur des substituants situés en *para*.²³⁵

5 Effet du solvant

Les résultats précédents ont été obtenus dans l'acétonitrile, mais la nature du milieu et notamment la polarité du solvant doivent avoir un effet sur la force de l'interaction hydrogène, en raison de son caractère essentiellement électrostatique. Ainsi, le diméthylsulfoxyde (DMSO) est bien connu pour affaiblir les liaisons hydrogène en formant de manière compétitive des liaisons hydrogène avec des espèces donneuses d'hydrogène telles que les alcools ou les amines.²³⁶ La capacité d'un solvant à former des liaisons hydrogène est traduite par le paramètre de Hansen.²³⁷ Ainsi, pour étudier l'effet du milieu et vérifier l'hypothèse d'une interaction hydrogène, nous avons étudié le comportement anodique de la 4-bromoaniline avec ou sans collidine dans différents solvants contenant tous 0,1 M de Bu_4NPF_6 comme sel de fond. La Figure 16 présente l'évolution du déplacement vers les potentiels négatifs de la vague d'oxydation de la 4-bromoaniline (1 mM) déterminée par voltampérométrie cyclique à 100 mV/s dans différents électrolytes après ajout de 5 équivalents de collidine. La figure en insert montre les voltampérogrammes cycliques enregistrés en absence et en présence de collidine dans le carbonate de propylène et la pyridine.

²³⁵ D. Serve, *Electrochim. Acta* **1976**, *21*, 1171–1181.

²³⁶ N. Moitessier, P. Englebienne, Y. Chapleur, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6839–6853.

²³⁷ (a) Hansen, C. M. *CRC Press: Hoboken*, **2007**, *2*; (b) Y. Chernyak, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 416–418; (c) S. Park, J. An, I. Jung, R. D. Piner, S. J. An, X. Li, A. Velamakanni, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1593–1597.

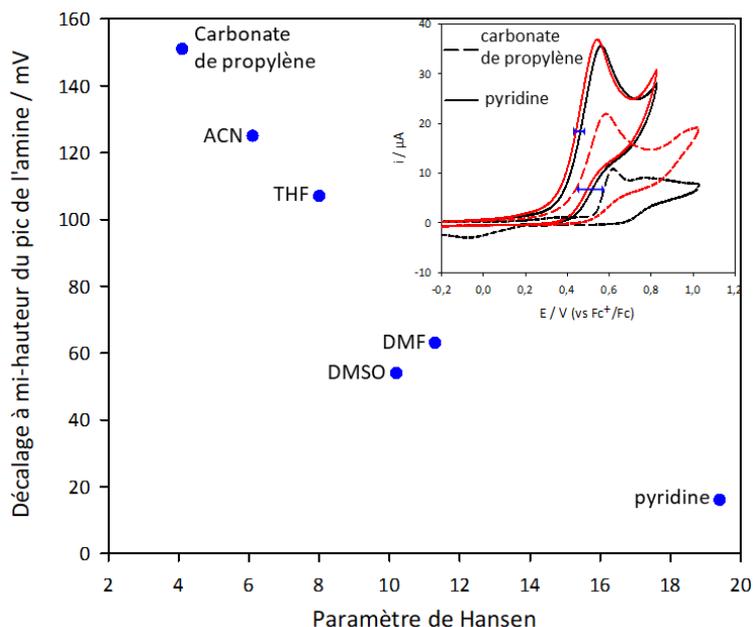


Figure 16: Évolution du décalage en potentiel de la vague d'oxydation de la 4-bromoaniline en fonction du paramètre de Hansen du solvant utilisé. En insert : voltampérogrammes cycliques de la 4-bromoaniline avec (rouge) et sans (noir) ajout de 5 équivalents de collidine dans la pyridine (trait plein) ou dans le carbonate de propylène (pointillés). Conditions : [4-bromoaniline] = 1 mM ; électrolyte : solvant + 0,1 M nBu_4NPF_6 ; électrode de travail : carbone vitreux ; $v = 100$ mV/s.

Les résultats montrent que le déplacement en potentiel de la vague d'oxydation de la 4-bromoaniline diminue après addition de la base lorsque le paramètre de Hansen du solvant augmente, en accord avec la formation compétitive de liaisons hydrogène entre le solvant et l'amine primaire. En effet, plus le paramètre de Hansen du solvant augmente et plus le potentiel de la vague d'oxydation de la 4-bromoaniline enregistrée en absence de collidine se rapproche de celui obtenu en présence de la collidine. Ainsi, dans la pyridine, la vague d'oxydation se déplace de seulement 16 mV après ajout de collidine, en raison du caractère légèrement plus basique de la collidine. Dans ces conditions, seul le carbonate de propylène, qui peut être qualifié de solvant spectateur, permet d'étudier l'interaction de la collidine avec la 4-bromoaniline et de quantifier son effet sur le potentiel d'oxydation. Par ailleurs, dans les solvants qui ont un coefficient de Hansen faible, l'intensité du courant d'oxydation est rapidement doublée après ajout d'un excès de collidine, tandis que l'ajout de collidine ne modifie pratiquement pas l'allure du voltampérogramme cyclique enregistré dans la pyridine. Il est à noter que l'intensité importante du courant d'oxydation enregistré dans la pyridine, comparée à celle enregistrée dans le carbonate de propylène, peut être attribuée à l'addition d'un courant d'oxydation de la pyridine non négligeable dans ces conditions de concentrations. L'ensemble de ces résultats suggèrent que l'interaction hydrogène entre la base présente en solution et le dérivé aniline est à la fois responsable de la diminution du potentiel d'oxydation de l'amine primaire et de l'augmentation de l'intensité du courant de pic.

6 Conclusion

Les résultats obtenus dans cette étude suggèrent que l'oxydation d'une amine primaire peut être assistée par interaction hydrogène avec une base en solution. En effet, après avoir déterminé la quantité de bases nécessaire pour maximiser le déplacement négatif du potentiel d'oxydation de l'amine, nous avons vu que plus la base a un pKa fort, plus il devient facile d'oxyder la molécule. De plus, nous avons vu que le solvant pouvait établir des interactions hydrogène avec l'amine de manière compétitive et diminuer d'autant l'effet de la base azotée introduite. Ainsi, lorsque le solvant a un coefficient de Hansen élevé, l'impact de la base sur l'oxydation de l'amine devient négligeable et un faible décalage du pic d'oxydation de l'amine est constaté. Enfin, une étude a concerné l'impact du substituant présent en position *para* de l'amine aromatique. Ces travaux ont permis de démontrer que lorsque le substituant est électrodonneur, l'impact de la base est très faible tandis que lorsque le substituant est électroattracteur et donc que l'azote est électrodéficient, la formation d'une liaison hydrogène entre la base et l'amine est favorisée menant à une oxydation plus facile de cette dernière.

Chapitre 5

Contrôle du greffage pour une meilleure intégration des molécules dans les supercondensateurs carbonés

L'unité catéchol est caractérisée par un système électrochimique réversible à deux électrons et deux protons en milieu protique. Ce composé a largement été étudié dans la littérature pour des applications stockage de l'énergie afin d'augmenter l'énergie spécifique des électrodes de supercondensateurs par addition d'une contribution faradique à la capacité de double couche des carbones activés. Dans ce chapitre, deux sels de diazonium dérivés du catéchol différemment protégés ont été synthétisés et greffés spontanément sur le carbone activé microporeux Norit-S50 afin d'étudier l'impact du groupement protecteur sur l'intégration des molécules dans la microstructure du carbone et sur les performances électrochimiques d'électrodes de supercondensateur en milieu aqueux (H_2SO_4 1M).

Après une introduction bibliographique sur les dispositifs de stockage de l'énergie et après un bref rappel des notions de charge et d'énergie dans les supercondensateurs, des analyses thermogravimétriques, XPS par adsorption d'azote des poudres de carbone activé modifiées par des unités catéchol sont présentées afin d'étudier l'impact du greffage sur la porosité du carbone. Les électrodes de supercondensateurs préparées à partir des poudres de carbone modifiées sont étudiées par voltampérométrie cyclique pour vérifier la bonne intégration des molécules électroactives au carbone Norit-S50 microporeux. Enfin, des mesures de charge-décharge en mode galvanostatique et une étude en vitesse par voltampérométrie cyclique sont présentées pour étudier l'impact du greffage sur les performances électrochimiques des électrodes de supercondensateur.

1 Introduction

L'intégration des énergies renouvelables comme sources d'énergies primaires pour la production d'électricité impose une bonne maîtrise des flux énergétiques afin de corriger l'intermittence des énergies éolienne et photovoltaïque. Dans ce contexte, le développement de nouveaux dispositifs de stockage de l'électricité est un élément essentiel au succès de cette transition énergétique.²³⁸ Le diagramme de Ragone montré à la Figure 1 permet de comparer les performances des différents dispositifs de stockage en termes de densité d'énergie et de puissance.

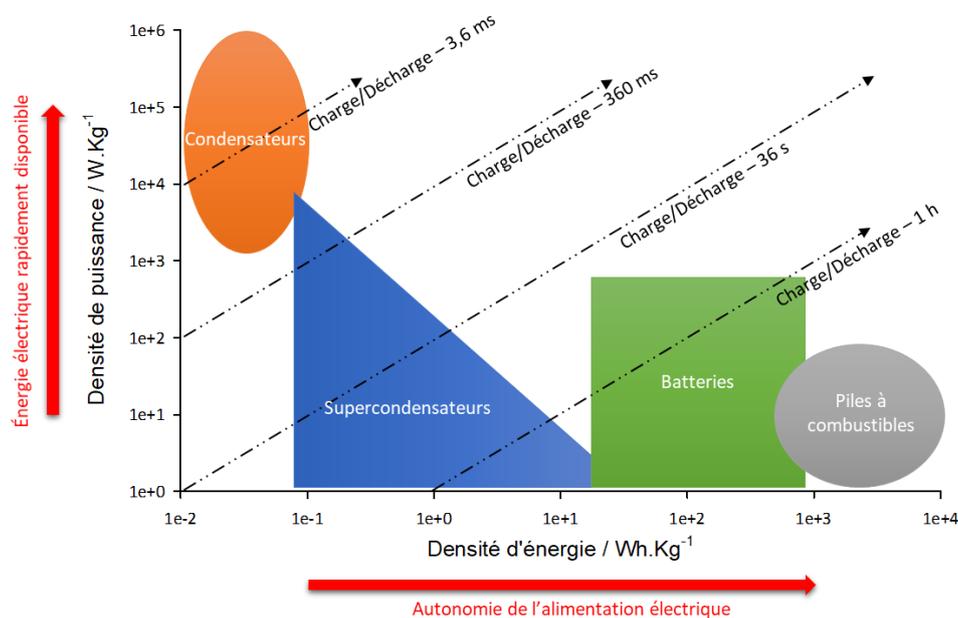


Figure 1: Diagramme de Ragone simplifié.

Parmi les dispositifs de stockage électrochimiques existants, les batteries se caractérisent par une grande densité d'énergie permettant d'assurer l'alimentation d'un système électrique dans la durée, mais souffrent d'une faible puissance. À l'inverse, les condensateurs ont une faible densité d'énergie, mais conservent l'avantage d'une grande puissance liée au stockage purement électrostatique des charges. Dans les supercondensateurs électrochimiques, le stockage électrostatique est maximisé et des performances intermédiaires entre celles des condensateurs diélectriques et des batteries sont obtenues.

Pour cette application, les carbones activés se sont rapidement imposés en raison de leur très grande surface spécifique et de leur faible coût de production. Parallèlement au développement des condensateurs à double couche électrochimique, une nouvelle stratégie consiste à introduire à la

²³⁸ T. Brousse, M. Morcrette, *Actual. Chim.* **2015**, 400–401, 58.

surface du matériau capacitif des fonctions redox qui sont le lieu d'échanges électroniques entre la solution et la surface.²³⁹ La production de réactions faradiques à la surface du matériau est à l'origine d'une capacité qui dépend de la tension appliquée et qui s'ajoute à la capacité de double couche électrochimique. Dans ces dispositifs, des processus purement capacitif et faradique participent ensemble à stocker la charge électrique totale : on parle alors de systèmes hybrides. Les supercondensateurs redox font partie de ces dispositifs hybrides et la contribution faradique au stockage de la charge totale est apportée par l'introduction de sites redox de surface qui peuvent correspondre à la présence d'hétéroatomes dans la structure du carbone, à l'électroactivité d'un film polymère conducteur ou au greffage d'une fonctionnalité chimique appropriée.

Depuis le milieu des années 90, la stratégie du greffage a été abondamment détaillée dans la littérature,²⁴⁰ permettant de doubler les performances des dispositifs.²⁴¹ De cette façon, le carbone et la molécule fonctionnent en tandem et l'énergie des molécules s'ajoute à la puissance du carbone. Cette approche présente une très grande modularité par le choix quasiment illimité de molécules électroactives, par le nombre important de variétés allotropiques du carbone et par le choix des procédures permettant d'incorporer les molécules aux carbones. Les performances de ces dispositifs hybrides carbone/molécules dépendent directement de la procédure utilisée pour incorporer les molécules, du choix de ces dernières et de la texture du carbone. Une sélection appropriée de la molécule permet d'ajuster le poids moléculaire, ainsi que le nombre et le potentiel des électrons échangés au niveau des groupes redox de surface tandis qu'un carbone adapté à la stratégie de greffage permet de conserver une grande surface accessible aux ions de l'électrolyte. Enfin, le choix d'une procédure permettant un greffage robuste améliore la stabilité des électrodes modifiées par l'immobilisation permanente du groupe redox à la surface du carbone, empêchant ainsi la perte de matière active par dissolution dans les électrolytes liquides et réduisant du même coup les phénomènes d'autodécharge spontanée.

Cette approche modulaire permet de construire un matériau hybride sur mesure en fonction de l'application visée. Mais cette extrême souplesse oblige à faire des compromis pour que la combinaison d'une molécule et d'un carbone soit la plus juste possible pour un processus optimale.

²³⁹ (a) K. W. Leitner, B. Gollas, M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 199–204 ; (b) Z. Algharaibeh, X. Liu, P. G. Pickup, *J. Power Sources* **2009**, *187*, 640–643 ; (c) L. Madec, A. Bouvrée, P. Blanchard, C. Cougnon, T. Brousse, B. Lestriez, D. Guyomard, J. Gaubicher, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5379–5386 ; (d) S. Isikli, R. Díaz, *J. Power Sources* **2012**, *206*, 53–58 ; (e) E. Lebègue, T. Brousse, J. Gaubicher, R. Retoux, C. Cougnon, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 8599–8602 ; (f) S. Isikli, M. Lecea, M. Ribagorda, M. C. Carreño, R. Díaz, *Carbon* **2014**, *66*, 654–661.

²⁴⁰ D. Pech, D. Guay, T. Brousse, D. Bélanger, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, A202–A205.

²⁴¹ G. Pognon, C. Cougnon, D. Mayilukila, D. Bélanger, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 3788–3796.

Tout particulièrement pour les dispositifs de stockage "tout organique" où les électrodes positive et négative sont modifiées par des molécules.²⁴² Si des études récentes aident à rationaliser la sélection des molécules et des carbones,²⁴³ l'incorporation de molécules s'accompagne très souvent d'une diminution des performances intrinsèques du carbone, telles que la capacité de double-couche et la résistance au transport des ions dans la microstructure du carbone.²⁴⁴ Ces limitations sont essentiellement dues à l'impact des molécules sur la texture des carbones, conduisant à une diminution importante de la surface électrochimiquement accessible aux ions de l'électrolyte.²⁴⁵ En effet, des travaux récents ont montré que les carbones microporeux étaient particulièrement sensibles au traitement chimique et qu'une faible quantité de molécules suffisait à produire une diminution importante de la surface spécifique par accumulation des molécules à l'entrée des pores.²⁴⁶ Pour contourner les limitations de la stratégie du greffage, des méthodes de greffage non-covalent ont été rapportées dans la littérature pour intégrer les molécules au carbone.²⁴⁷ Plus récemment, une alternative au greffage du carbone a également été proposée avec le greffage d'unités catéchol sur des chaînes polystyrène utilisées comme liant dans la préparation d'électrodes de supercondensateurs.²⁴⁸

Des efforts importants restent donc à faire pour améliorer l'intégration des molécules aux matériaux carbonés afin d'apporter une contribution faradique au stockage, tout en conservant les bonnes propriétés du carbone. Par analogie avec une étude récente,²⁴⁹ nous proposons dans ce chapitre de limiter l'impact de la modification chimique sur la texture du carbone, en contrôlant l'étape du greffage afin d'éviter l'obstruction d'une fraction de la microporosité qui a lieu par le dépôt d'une multicouche. Les carbones ont été modifiés par réaction spontanée avec des sels de diazonium et le

²⁴² (a) Z. Algharaibeh, P. G. Pickup, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 147–149 ; (b) E. Lebègue, T. Brousse, J. Gaubicher, R. Retoux, C. Cougnon, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 8599–8602 ; (c) N. An, Y. An, Z. Hu, B. Guo, Y. Yang, Z. Lei, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 22239–22246 ; (d) X. Su, K.-J. Tan, J. Elbert, C. Rüttiger, M. Gallei, T. F. Jamison, T. A. Hatton, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1272–1283.

²⁴³ (a) S. E. Burkhardt, M. A. Lowe, S. Conte, W. Zhou, H. Qian, G. G. Rodríguez-Calero, J. Gao, R. G. Hennig, H. D. Abruña, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7176–7187 ; (b) C. Benoit, *PhD Thesis*, Angers, **2017**.

²⁴⁴ G. Pognon, C. Cougnon, D. Mayilukila, D. Bélanger, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 3788–3796.

²⁴⁵ A. Grondein, D. Bélanger, *Fuel* **2011**, *90*, 2684–2693.

²⁴⁶ (a) B. D. Assresahegn, T. Brousse, D. Bélanger, *Carbon* **2015**, *92*, 362–381 ; (b) E. Lebègue, C. Benoit, T. Brousse, J. Gaubicher, C. Cougnon, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A2289–A2295 ; (c) T. Brousse, C. Cougnon, D. Bélanger, T. Brousse, C. Cougnon, D. Bélanger, *J. Braz. Chem. Soc.* **2018**, *29*, 989–997.

²⁴⁷ (a) L. Madec, A. Bouvrée, P. Blanchard, C. Cougnon, T. Brousse, B. Lestriez, D. Guyomard, J. Gaubicher, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5379–5386 ; (b) X. Mao, F. Simeon, D. S. Achilleos, G. C. Rutledge, T. Alan Hatton, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13120–13127.

²⁴⁸ C. Benoit, D. Demeter, D. Bélanger, C. Cougnon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *128*, 5404–5407.

²⁴⁹ T. Menanteau, C. Benoît, T. Breton, C. Cougnon, *Electrochem. Commun.* **2016**, *63*, 70–73.

contrôle du greffage a été réalisé par une procédure rapportée par Yann Leroux et Philippe Hapiot.²⁵⁰ Dans cette approche le noyau aromatique du sel de diazonium est substitué par des groupements encombrants pour gêner le couplage des radicaux aryles produit en solution sur les premières molécules greffées. Cette stratégie, initialement proposée par Jean Pinson et ses collaborateurs,²⁵¹ a été généralisée à des molécules fonctionnalisées par l'utilisation de groupements protecteurs chimiquement ou électrochimiquement clivables.¹² L'efficacité de cette stratégie de "protection-déprotection" du sel de diazonium est déterminée par les conditions de l'étape de déprotection. Pour cette application, les groupements silylés faciles à déprotéger sont des groupements protecteurs de choix. Pour vérifier l'efficacité de cette procédure sur le contrôle du greffage, le carbone microporeux Norit-S50 a été modifié par réaction spontanée avec le sel de diazonium de l'aminocatéchol protégé par des groupements silylés.

Avant de présenter et de discuter les résultats obtenus, ce chapitre s'ouvre sur un bref rappel des différents processus de charge dans les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie, afin de familiariser le lecteur avec les profils de charge/décharge correspondants.

2 Les condensateurs à double couche électrochimique et les supercondensateurs redox

Les condensateurs à double couche électrochimique sont des systèmes de stockage de l'énergie électrique dont les performances se situent à la frontière des condensateurs diélectriques et des batteries.²⁵² Dans ces dispositifs, le stockage de la charge électrique est purement électrostatique. La charge injectée par polarisation des électrodes est compensée par une charge "miroir" accumulée en solution par les ions (anions ou cations) de l'électrolyte support.²⁵³ Ces deux plans de charges contraires constituent la double couche électrochimique. Lorsque la charge électrostatique accumulée dans la double couche électrochimique est la seule source de champ électrique, la charge totale (Q) dépend du potentiel de l'électrode (U) (équation 1).

$$Q = C \cdot U \quad (1)$$

²⁵⁰ Y. R. Leroux, H. Fei, J.-M. Noël, C. Roux, P. Hapiot, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14039–14041.

²⁵¹ C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8576–8577.

²⁵² P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854.

²⁵³ D. Cericola, R. Kötz, *Electrochim. Acta* **2012**, *72*, 1–17.

La capacité peut être identifiée à l'efficacité avec laquelle une surface est électrisée. Elle est proportionnelle à la surface d'électrode soumise au champ électrique et augmente lorsque les charges contraires sont plus proches (équation 2).

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{S}{d} \quad (2)$$

C : capacité de l'électrode (F)
 ε : permittivité électrique de l'électrolyte ($F \cdot m^{-1}$)
 ε_0 : permittivité électrique du vide = $8,84 \cdot 10^{-12} F \cdot m^{-1}$
 S : surface d'interaction électrode/électrolyte (m^2)
 d : distance d'approche des charges (m)

La capacité des matériaux d'électrodes couramment utilisés est comprise entre $10 \mu F/cm^2$ et $100 \mu F/cm^2$. Lorsque la surface spécifique du matériau capacitif est très importante, des capacités de plusieurs centaines de farads par gramme peuvent être obtenues dans les électrolytes aqueux.²⁵⁴ La faible distance de séparation des charges dans la double couche électrochimique et la très grande surface spécifique des carbones activés couramment utilisés comme matériaux d'électrodes pour des applications stockage sont à l'origine des supercapacités obtenues. Un supercondensateur électrochimique est constitué de deux condensateurs à double couche électrochimique placés en série et séparés par une membrane imprégnée d'un électrolyte liquide (Figure 2).²⁵⁵

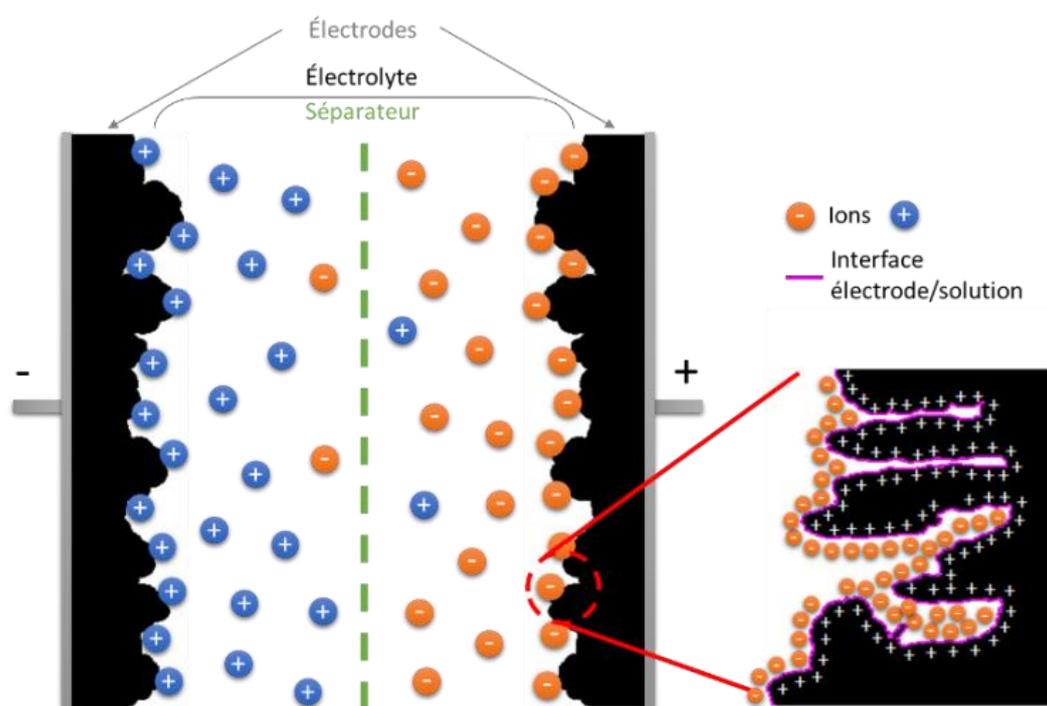


Figure 2: Représentation schématique d'un supercondensateur carboné.

²⁵⁴ (a) W. Xing, S. Z. Qiao, R. G. Ding, F. Li, G. Q. Lu, Z. F. Yan, H. M. Cheng, *Carbon* **2006**, *44*, 216–224 ; (b) E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, *Carbon* **2006**, *44*, 2498–2507 ; (c) H. Yamada, H. Nakamura, F. Nakahara, I. Moriguchi, T. Kudo, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 227–233.

²⁵⁵ J. Zhang, X. S. Zhao, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 818–841.

Le principe de fonctionnement repose sur l'accumulation de charges électriques opposées aux interfaces solide/liquide de chacune des électrodes. La différence de potentiel au niveau de chaque interface solide/liquide correspond au travail à effectuer contre le champ électrique E pour transporter une charge à travers la double couche, et la tension de cellule correspond à la somme des potentiels d'électrodes (Figure 3 A). Au cours de la charge du dispositif, l'accumulation progressive des charges de surface en interaction produit une augmentation continue de l'énergie électrostatique globale. Ces dispositifs sont donc caractérisés par des profils de charge/décharge "triangulaires" et l'énergie délivrée par un supercondensateur (ξ), s'obtient par intégration de la surface sous la courbe de décharge (Figure 3 B). Dans le cas d'un supercondensateur idéal, l'énergie requise pour le charger est égale à l'énergie récupérée lors de la décharge.

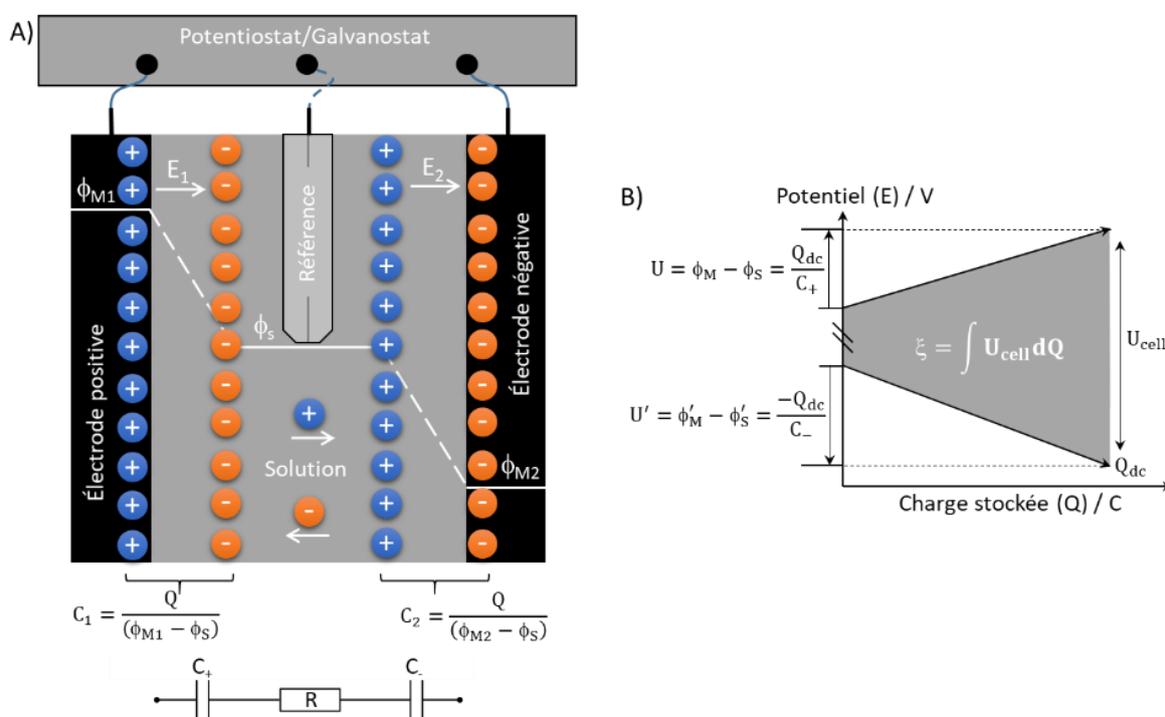


Figure 3: Schéma de fonctionnement d'un condensateur électrochimique.

Le stockage purement électrostatique de la charge électrique permet d'atteindre de très grandes densités de puissance en raison de la bonne réversibilité du processus de stockage en surface, où les électrons de Fermi sont en plus faible interaction coulombienne avec les noyaux des atomes. En revanche, ces dispositifs restent limités en énergie en raison des faibles différences de potentiel accessibles dans les électrolytes liquides.

Afin d'améliorer la densité d'énergie de ces dispositifs tout en conservant la bonne densité de puissance produite par le stockage capacitif de la charge, le greffage de petites molécules électroactives caractérisées par un système électrochimique réversible a été rapporté dans la

littérature.²⁵⁶ Idéalement, la contribution faradique apportée par les molécules s'ajoute au stockage purement capacitif du carbone (Figure 4 A). Deux cas de figure sont à distinguer selon que les réactions redox de surface se produisent sur un intervalle de potentiel étendu ou étroit. Dans le premier cas, le courant faradique s'ajoute au courant capacitif sur un large domaine de potentiel, de telle sorte que l'intensité du courant global varie peu sur cet intervalle de potentiel. Le profil de charge/décharge ressemble alors à celui d'un supercondensateur et une pseudo-capacité quasi indépendante du potentiel sur l'intervalle choisi peut être définie. On parle alors de pseudo-supercapacité et les dispositifs obtenus sont des pseudo-supercondensateurs. Lorsque les molécules sont électroactives à un potentiel bien défini (Figure 4 B), les profils de charge/décharge montrent un palier centré sur la valeur du potentiel auquel la réaction redox de surface procède (Figure 4 C). Dans ce cas, la notion de capacité n'a plus beaucoup de sens et seule la charge spécifique stockée sur un intervalle de potentiel donné décrit correctement le système.²⁵⁷ Les processus de charge électrostatique et faradique ne peuvent plus être confondus dans une pseudo-capacité. Le dispositif ainsi obtenu se comporte comme un supercondensateur ou comme une batterie selon le potentiel considéré. On parle alors de dispositifs hybrides ou quelques fois de supercondensateurs redox dans la communauté du greffage.

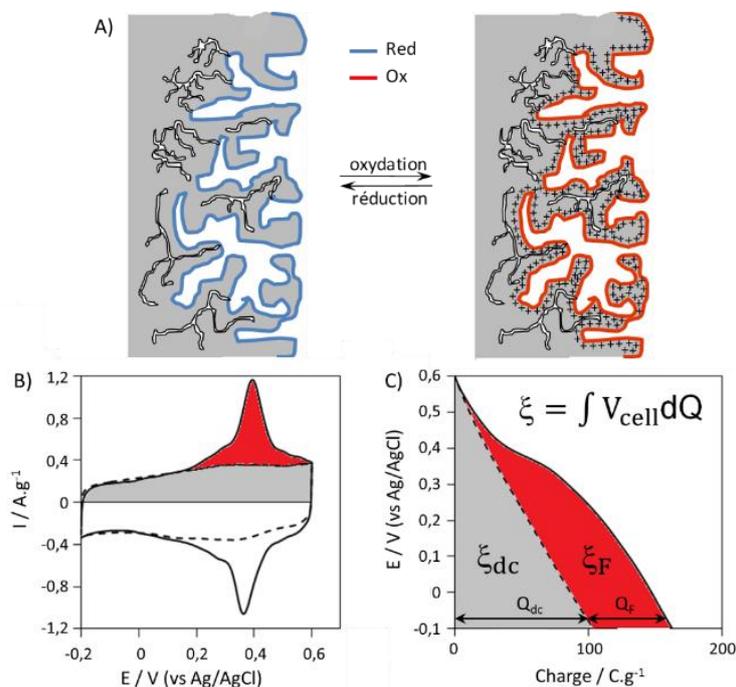


Figure 4: A) Schéma de fonctionnement d'un pseudo-condensateur électrochimique. B) Réponse électrochimique du carbone modifié et impact de l'électroactivité des molécules au cours de la décharge C).

²⁵⁶ (a) T. Brousse, C. Cougnon, D. Bélanger, *J. Braz. Chem. Soc.* **2018**, *00*, 1–9 ; (b) K. W. Leitner, B. Gollas, M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 199–204.

²⁵⁷ T. Brousse, D. Bélanger, J. W. Long, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A5185– A5189.

La stratégie du greffage vise en premier lieu à augmenter la charge spécifique stockée. Mais outre le gain de charge, proportionnel à la surface de l'enveloppe faradique enregistrée en voltampérométrie cyclique, le potentiel auquel les molécules sont électroactives détermine l'énergie des charges stockées. Ainsi, une sélection appropriée des molécules électroactives greffées permet de maximiser l'énergie stockée au sein du système en positionnant leur potentiel formel près de la limite basse ou haute de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte. Ces considérations deviennent importantes dans le cas des dispositifs hybrides où les deux électrodes sont greffées. Dans ces dispositifs, le stockage de la charge aux niveaux des molécules doit idéalement se produire pour des valeurs élevées de la tension de cellule, en raison de l'effet quadratique de la tension de cellule sur l'énergie (Figure 5).

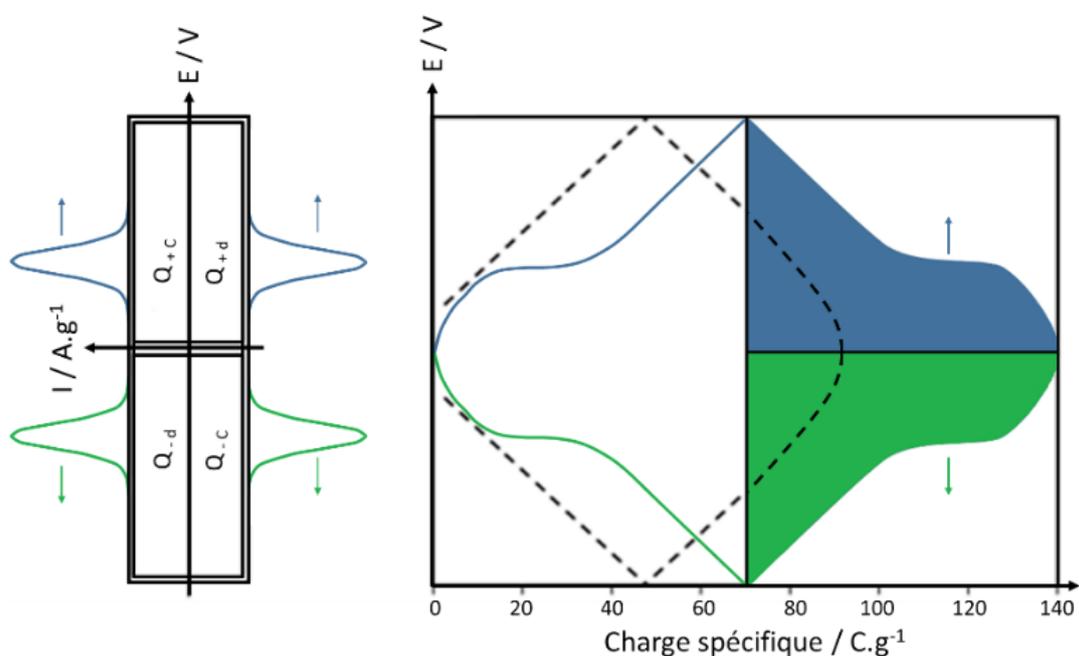


Figure 5: Représentation de la maximisation d'énergie stockée par positionnement des potentiels redox positifs et négatifs aux limites basses et hautes de la fenêtre de stabilité.

Différentes approches ont été développées pour rationaliser la sélection des molécules greffées et prédire la valeur de leur potentiel formel.²⁵⁸ En particulier, l'addition de cycles aromatiques et de groupements électrodonneurs/électroaccepteurs d'électrons ont un impact sur le potentiel formel des molécules redox. Cependant, la préparation des molécules est souvent coûteuse et chronophage. Il est également important de noter que le potentiel formel d'une entité greffée dépend également de la manière dont celle-ci est immobilisée et que des enveloppes faradiques complexes

²⁵⁸ R. B. Araujo, A. Banerjee, P. Panigrahi, L. Yang, M. Strømme, M. Sjödin, C. M. Araujo, R. Ahuja, *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 4430–4454.

sont souvent obtenues en voltampérométrie cyclique pour des carbones activés greffés.²⁵⁹ Dans la littérature, ces multi-pics de courant sont souvent attribués à la présence de sites différemment activés à la surface des carbones poreux. La présence de fonctionnalités chimiques de surfaces ou de défauts structuraux à la surface du carbone est souvent invoquée. En particulier pour l'unité catéchol qui est susceptible de diffuser dans les pores.²⁶⁰ En effet, lorsqu'un carbone poreux est modifié par ce motif organique, deux pics symétriques séparés de 200 mV sont couramment obtenus en voltampérométrie cyclique. Dans ces études, le premier système électrochimique réversible au potentiel le plus bas a été attribué aux molécules introduites dans la surface microporeuse, tandis que le système réversible décalé dans le sens positif correspond à des molécules localisées sur la surface externe. En supposant qu'il soit possible d'introduire sélectivement des molécules sur la surface externe, cette séparation de potentiel formel pourrait constituer une solution simple et universelle à la faible densité énergétique des supercondensateurs, en particulier dans les électrolytes aqueux où la fenêtre de potentiel de stabilité électrochimique est limitée.

3 Résultats et discussion

3.1 Préparation et caractérisation des matériaux composites carbone/molécules

Dans ce travail, le carbone microporeux Norit-S50 a été modifié par réaction spontanée de sels de diazonium de dérivés catéchols protégés par des groupements méthyle ou silylés. L'objectif est de faire varier les dimensions de la molécule à introduire en augmentant la taille des groupements protecteurs et d'évaluer dans chaque cas l'impact du greffage sur la structure microporeuse du carbone. Après déprotection des molécules introduites par oxydation électrochimique des groupements méthoxy ou des éthers silylés, des matériaux composites carbone/catéchol sont obtenus.²⁶¹ Dans la littérature, des travaux récents ont démontré que cette stratégie de protection/déprotection permettait de limiter la modification chimique de surfaces de carbone au dépôt d'une monocouche.²⁶² Dans notre cas, le contrôle du greffage a pour objectif de réduire l'obstruction d'une fraction de la microporosité du carbone pour conserver une plus grande surface électrochimiquement accessible aux ions après modification.

²⁵⁹ G. Pognon, C. Cougnon, D. Mayilukila, D. Bélanger, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 3788–3796.

²⁶⁰ (a) A. S. Kumar, S. Sornambikai, P. Gayathri, J.-M. Zen, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *641*, 131–135 ; (b) A. Senthil Kumar, P. Swetha, *Langmuir* **2010**, *26*, 6874–6877.

²⁶¹ (a) E. Lebègue, T. Brousse, J. Gaubicher, C. Cougnon, *Electrochem. Commun.* **2013**, *34*, 14–17 ; (b) S. A. Trammell, M. Moore, T. L. Schull, N. Lebedev, *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *628*, 125–133.

²⁶² (a) Y. R. Leroux, H. Fei, J.-M. Noël, C. Roux, P. Hapiot, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14039–14041 ; (b) Y. R. Leroux, P. Hapiot, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 489–495.

La Figure 6 résume les procédures de synthèse des molécules et de préparation des poudres de carbone modifiées et présente l'organisation du travail. La synthèse des dérivés du catéchol différemment protégés (composés **17**, **18** et **21**) et le protocole de modification du carbone Norit-S50 sont détaillés au chapitre expérimental.

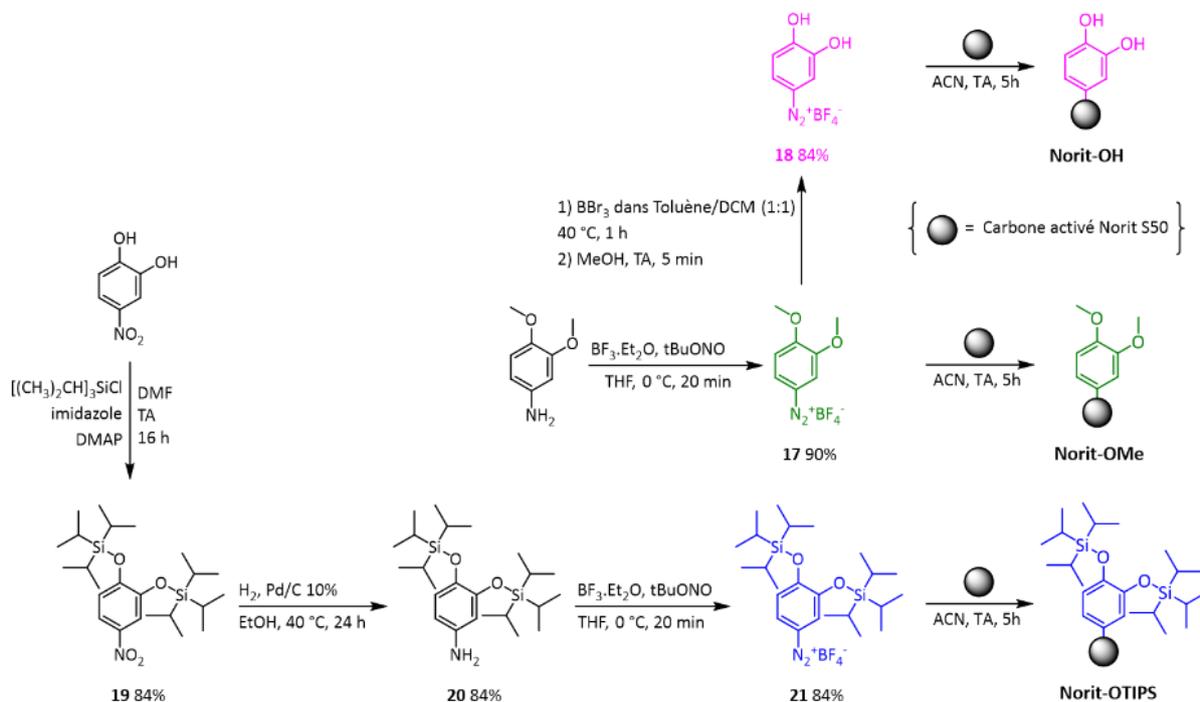


Figure 6: Synthèses des sels de diazonium des composés dérivés du catéchol **17**, **18** et **21** et modification du carbone activé Norit-S50.

Les matériaux composites obtenus par réaction du carbone avec les dérivés protégés du catéchol (Norit-OMe et Norit-OTIPS) sont comparés au matériau carboné Norit-OH préparé par réaction du tétrafluoroborate de 3,4-dihydroxybenzènediazonium. Les carbones modifiés ont été analysés par XPS (Figure 7). Les spectres XPS montrent les pics photoélectroniques des niveaux de cœur C 1s et N 1s des carbones activés non modifié (Figure 7 A), et modifiés avec les composés **18** (Figure 7 B), **17** (Figure 7 C) et **21** (Figure 7 D). Pour le matériau carboné Norit-OTIPS, le spectre XPS du silicium est rapporté.

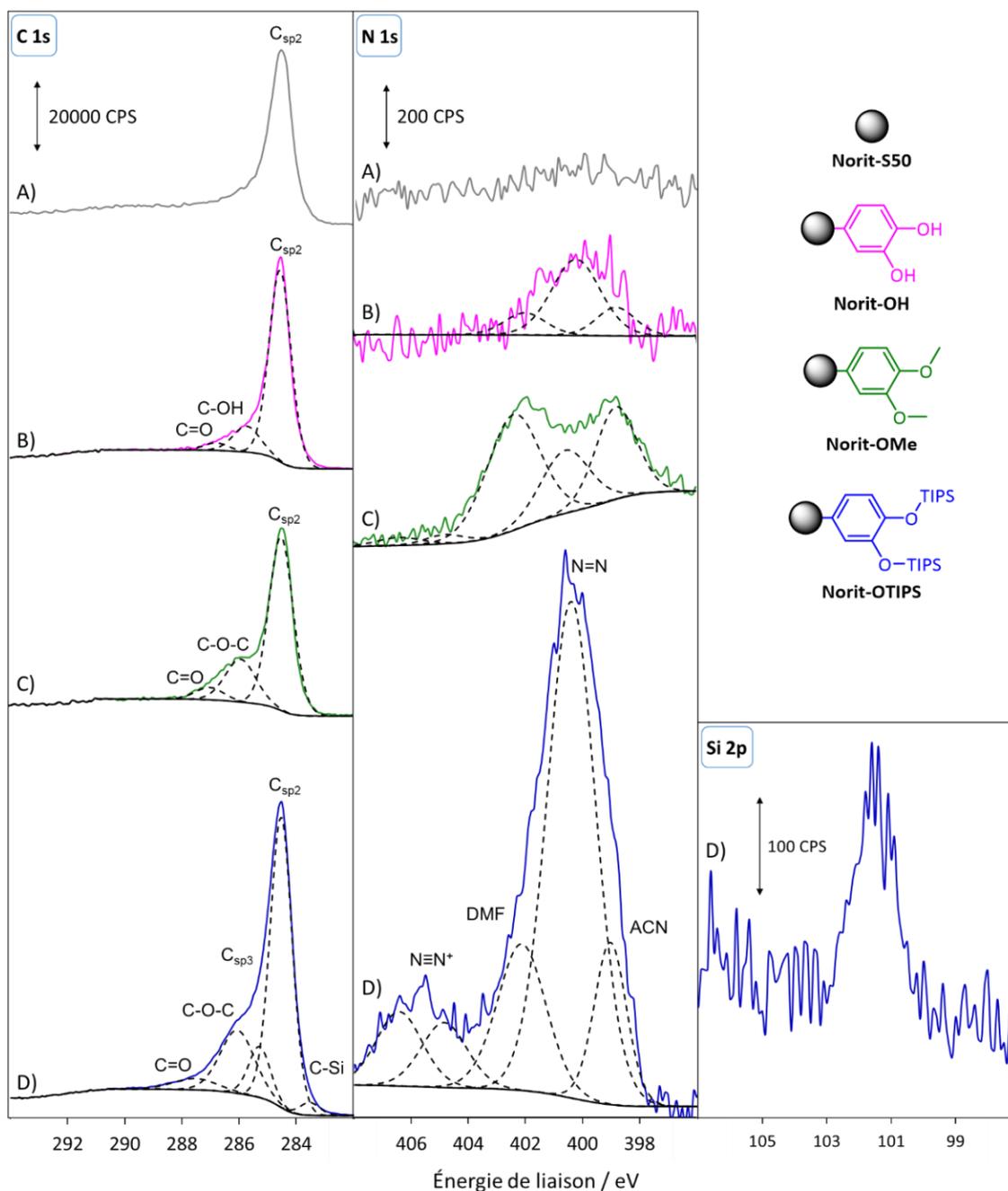


Figure 7: Spectres XPS C 1s, N 1s et Si 2p du carbone activé Norit-S50 natif A), modifié avec 18 B), modifié avec 17 C) et modifié avec 21 D).

Sur les spectres XPS du carbone, on remarque qu'en plus d'un pic principal à 284,5 eV, attribué aux liaisons sp^2 C-C, des pics de photoémission à des énergies de liaison plus élevées sont obtenus. Ces pics correspondent à des atomes de carbone dans des environnements chimiques différents et dont les degrés d'oxydation sont d'autant plus importants que l'énergie de liaison des photoélectrons est plus grande. Pour les carbones Norit-OH et Norit-OMe, les spectres XPS C 1s présentent une bonne corrélation avec deux contributions à environ 286 eV et 287 eV en plus du pic de référence à 284,5 eV. Le pic à 286 eV peut être attribué aux contributions C-OH et C-O-C, selon l'introduction d'unités

catéchol ou diméthoxybenzène.²⁶³ Le pic à 287 eV quant à lui peut provenir de fonctions carbonyles présentes à la surface du carbone activé natif ou de l'oxydation partielle des groupes catéchol.⁹ Pour le carbone Norit-OTIPS, deux contributions supplémentaires ont été obtenues à 283,5 eV et 285,3 eV, qui peuvent être respectivement attribuées aux liaisons C-Si et aux carbones hybridés sp^3 du groupement protecteur silylé.²⁶⁴ Un pic à 101,5 eV dans le spectre XPS du niveau de cœur Si 2p est une preuve supplémentaire de l'introduction d'unités silylées (Figure 7 D).²⁶⁵

Les spectres XPS du niveau de cœur N 1s montrent des contributions en azote sur une large gamme d'énergie de liaison, attribuées à des espèces azotées dans des états d'oxydation variés. Il est à noter que la présence d'émissions de photoélectrons N 1s pour des surfaces carbonées modifiées avec des sels de diazonium qui ne porte aucun substituant contenant de l'azote est fréquemment mentionnée dans la littérature.²⁶⁶ Les auteurs évoquent la formation de ponts azoïques avec la surface par attaque électrophile du sel de diazonium sur le carbone ou sur le noyau phényle des premières molécules greffées.²⁶⁷ Par conséquent, le spectre XPS de l'azote peut apporter des informations précieuses sur la réactivité des sels de diazonium et notamment pour la modification de surfaces carbonées susceptibles de contenir des fonctions oxygénées de surface bien connues pour faciliter la formation de ponts azoïques.²⁸ Par comparaison avec l'absence d'une contribution azotée pour le carbone non modifié, le pic à 400 eV présent sur toutes les poudres modifiées a été attribué à la formation de liaisons azoïques, démontrant que la dédiazotation des sels de diazonium est incomplète dans nos conditions. À 399 eV et 402 eV deux pics supplémentaires ont été détectés, qui peuvent être attribués aux molécules d'acétonitrile et de DMF physisorbées utilisées comme solvants de rinçage.²⁶⁸ Aux plus hautes énergies de liaison, la présence de deux contributions à 404,8 eV et à 406,4 eV avec une aire de pic égale est observée pour le produit Norit-OTIPS et suspecté pour le produit Norit-OMe. Ces pics sont caractéristiques du groupement diazonium.²⁶⁹ Le pic à l'énergie de liaison la plus élevée est attribué par Patricia Finn et William L. Jolly à l'atome d'azote directement lié au groupe phényle dans le sel de diazonium. Ces pics peuvent être attribués à des sels de diazonium fortement

²⁶³ A. Pendashteh, M. F. Mousavi, M. S. Rahmanifar, *Electrochim. Acta* **2013**, *88*, 347–357.

²⁶⁴ M. Andresen, L.-S. Johansson, B. S. Tanem, P. Stenius, *Cellulose* **2006**, *13*, 665–677.

²⁶⁵ Y. R. Leroux, H. Fei, J.-M. Noël, C. Roux, P. Hapiot, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14039–14041.

²⁶⁶ M. Toupin, D. Bélanger, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5394–5401.

²⁶⁷ P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica, S. Verneyre, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4570–4575.

²⁶⁸ L. Madec, K. A. Seid, J.-C. Badot, B. Humbert, P. Moreau, O. Dubrunfaut, B. Lestriez, D. Guyomard, J. Gaubicher, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 22745–22753.

²⁶⁹ (a) P. Brant, R. D. Feltham, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, C53–C57 ; (b) P. Finn, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1434–1435.

physisorbés, formant des complexes avec des structures aromatiques.²⁷⁰ Cette explication est cohérente avec la présence des pics du fluor F 1s et du bore B 1s dans le spectre large XPS du carbone Norit-OTIPS modifié avec le tétrafluoroborate de 3,4-bis(triisopropylsilyloxy)benzènediazonium (Figure 8).

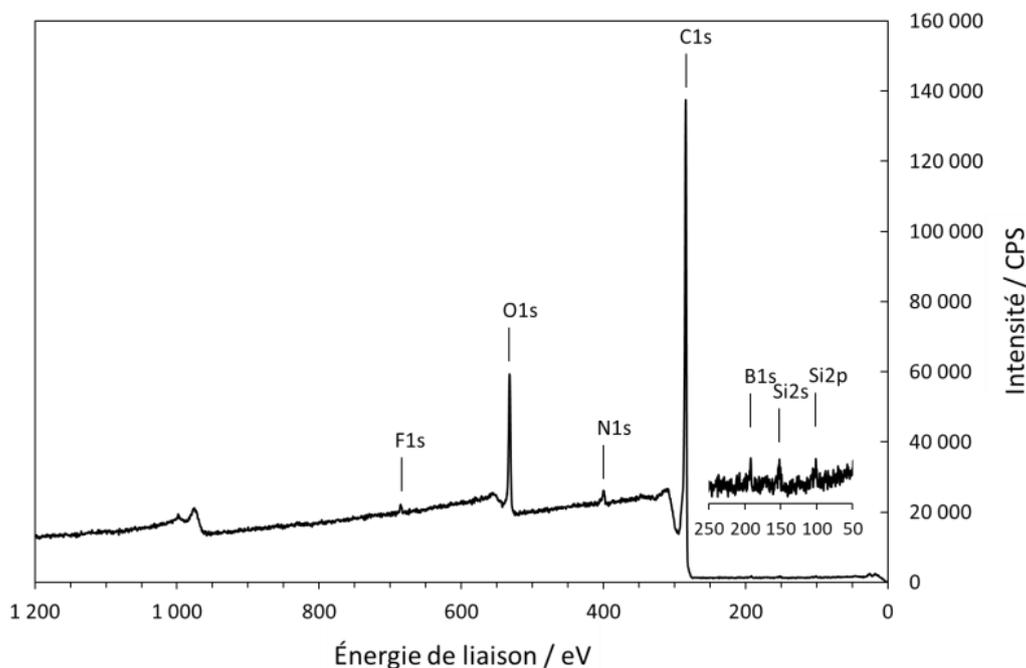


Figure 8: Spectre large XPS du carbone modifié Norit-OTIPS.

Il est important de noter que pour le carbone Norit-OTIPS, les pics N 1s observés sur le spectre XPS de l'azote sont beaucoup plus intenses que ceux obtenus avec les autres carbones modifiés. Notamment, le pic plus intense à 400 eV peut être attribué à une formation plus efficace des liaisons azoïques avec la surface du carbone lorsque celui-ci est modifié par le sel de diazonium silylé **21**. Cependant, cette seule explication ne semble pas suffisante pour rendre compte de ces différences, car l'attaque électrophile des cations diazonium est principalement régie par leurs propriétés électroniques,²⁷¹ qui ne varient pas de manière significative selon que le groupement protecteur présent soit un méthyle ou un TIPS. Puisque les mesures XPS sont sensibles à la composition chimique d'un échantillon sur une faible épaisseur à sa surface, la plus forte intensité des contributions azotées observées peut également s'expliquer par une fraction plus importante de molécules introduites sur la surface externe du carbone activé lorsque celles-ci sont protégées par des groupements silylés encombrants.²⁷²

²⁷⁰ T. M. Bockman, D. Kosynkin, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5811–5820.

²⁷¹ T. Menanteau, M. Dias, E. Levillain, A. J. Downard, T. Breton, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 4423–4429.

²⁷² Y. Xie, P. M. A. Sherwood, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 293–299.

3.2 Comportement électrochimique des électrodes de carbones activés modifiées

Des électrodes de supercondensateurs ont été préparées à partir des carbones activés natifs et fonctionnalisés par ajout d'un carbone de conduction, le noir de carbone, et du polytétrafluoroéthylène (PTFE) comme liant (la procédure est détaillée dans le chapitre expérimental). Après mise en forme, les électrodes ont été étudiées par voltampérométrie cyclique dans un électrolyte aqueux afin d'étudier l'impact du groupement protecteur sur leurs performances. La Figure 9 montre les voltampérogrammes cycliques enregistrés dans H₂SO₄ 1M après modification spontanée du carbone activé avec les composés **17**, **18** et **21**. Il est important de noter qu'avant l'étude, les molécules greffées sont déprotégées électrochimiquement dans H₂SO₄ 1M en enregistrant une série de voltampérogrammes cycliques de 0 V à 0,8 V vs Ag/AgCl à 10 mV/s jusqu'à l'obtention d'une réponse stable. Il a été démontré que dans ces conditions les molécules immobilisées étaient efficacement déprotégées.²⁷³ Ainsi, après déprotection un matériau composite carbone/catéchol est obtenu, quel que soit le sel de diazonium utilisé pour la modification. Néanmoins, les voltampérogrammes cycliques présentés à la Figure 9 montrent que les unités catéchol restaurées après déprotection sont électroactives à des potentiels différents selon le groupement protecteur utilisé.

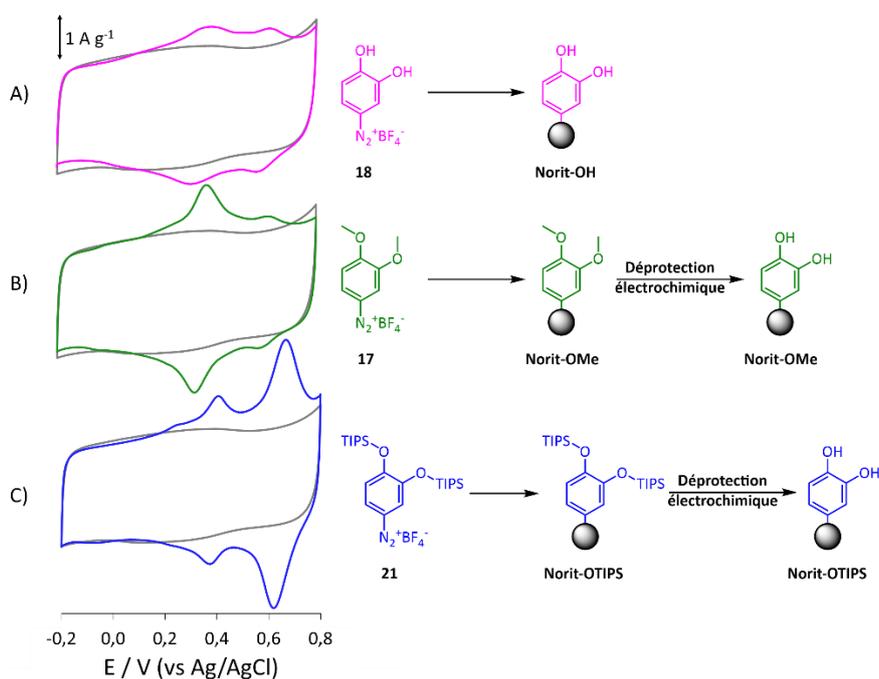


Figure 9: Voltampérogrammes cycliques des électrodes de carbone activé (Norit-S50) natif (gris) et modifié avec **18** A), **17** B) et **21** C). Dans H₂SO₄ 0,1 M, carbone activé non modifié utilisé comme contre-électrode, v=10 mV/s, cycle n°10. Courant normalisé selon la masse de carbone activé (sans liant organique et sans carbone de conduction).

²⁷³ (a) E. Lebègue, T. Brousse, J. Gaubicher, C. Cougnon, *Electrochem. Commun.* **2013**, *34*, 14–17 ; (b) C. Cougnon, E. Lebègue, G. Pognon, *J. Power Sources* **2015**, *274*, 551-559.

Les voltampérogrammes cycliques obtenus montrent deux systèmes réversibles séparés d'environ 300 mV, qui peuvent être attribués à des unités catéchol dans des environnements chimiques différents. Tsutomu Nagaoka et Takashi Yoshino ont également observé une réponse similaire en voltampérométrie cyclique pour un catéchol adsorbé sur une électrode de carbone vitreux anodisée (traitement qui crée une microporosité sur la surface).²⁷⁴ Dans leurs travaux, les auteurs ont conclu que le système réversible localisé au potentiel le plus élevé correspond à des motifs catéchol adsorbés sur la surface externe, tandis que le premier système réversible a été attribué au catéchol capturé dans la porosité. Des résultats similaires ont été obtenus par Annamalai S. Kumar lors du greffage d'unités catéchol sur un carbone activé.²⁷⁵ Enfin, cet auteur a démontré l'attribution des deux systèmes réversibles en encapsulant le catéchol dans un nanotube de carbone.²⁷⁶

Dans notre cas, seul le Norit-OH donne deux systèmes réversibles bien définis avec des intensités quasi égales (Figure 9 A). Pour le Norit-OMe, le premier système réversible domine (Figure 9 B), tandis que pour le Norit-OTIPS le deuxième système réversible contribue davantage à l'enveloppe faradique du voltampérogramme cyclique (Figure 9 C). Il est important de préciser que ces mesures ont été réalisées sur trois électrodes différentes pour chaque poudre et que des résultats similaires ont été obtenus. Par analogie avec les travaux d'Annamalai S. Kumar et de Tsutomu Nagaoka, les deux systèmes réversibles observés peuvent être attribués à la structure poreuse du carbone activé Norit-S50, si l'on suppose que le diamètre des pores est trop faible pour permettre au sel de diazonium **21** protégé par les groupements silylés de diffuser dans la microstructure du carbone lors du greffage. À l'inverse, les sels de diazonium **17** et **18** qui sont plus petits, peuvent diffuser dans la structure poreuse lors de l'étape du greffage. Ainsi, selon les dimensions du sel de diazonium, il pourrait être possible d'orienter la sélectivité du greffage au niveau de la surface interne ou externe du carbone et contrôler ainsi le potentiel auquel sont électroactives les molécules.

Afin de vérifier cette hypothèse, des analyses thermogravimétriques (ATG) sous atmosphère d'azote ont été réalisées sur les poudres de carbones modifiées afin de déterminer les fractions massiques en molécules. Ces données ont ensuite été comparées à la contribution des molécules au stockage de la charge afin de déterminer l'efficacité faradique des molécules dans chaque cas. En effet, selon que les molécules sont introduites dans la porosité du carbone ou greffées sur la surface externe, l'accessibilité des molécules aux ions de l'électrolyte doit être différente, ce qui devrait impacter leur efficacité faradique. Les profils ATG sont présentés à la Figure 10.

²⁷⁴ T. Nagaoka, T. Yoshino, *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 1037–1042.

²⁷⁵ A. S. Kumar, S. Sornambikai, P. Gayathri, J.-M. Zen, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *641*, 131–135.

²⁷⁶ A. Senthil Kumar, P. Swetha, *Langmuir* **2010**, *26*, 6874–6877.

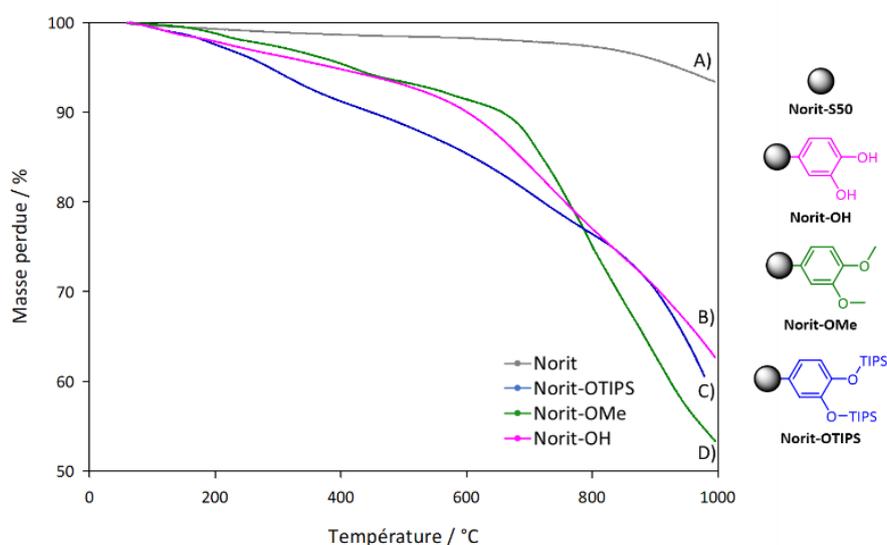


Figure 10: Analyse thermogravimétrique des carbones actifs Norit-S50 natif A), modifié avec 18 B), 21 C) et 17 D) (les courbes et les poudres correspondantes sont identifiées par couleur).

Dans cette étude, le carbone activé est préalablement séché à 60 °C pendant 20 minutes afin d'éliminer des traces de solvant résiduelles. Concernant le carbone activé natif, on peut remarquer que celui-ci commence à se dégrader au-delà de 700 °C. Il est alors possible avec les isothermes des carbones activés modifiées de déterminer, avant dégradation du carbone, le pourcentage massique qui correspond aux molécules greffées (Tableau I). Connaissant la masse moléculaire de l'entité greffée, il est possible de déterminer la quantité de molécules introduite par gramme de carbone activé (Γ_{ATG}).

Tableau I: Calcul du taux de greffage de molécule sur carbone active par analyse thermogravimétrique.

Substrat carboné	Masse perdue à 700 °C / %	Masse molaire de la molécule greffée / g.mol ⁻¹	Taux de molécule par gramme de carbone activé (Γ_{ATG}) / mmol.g ⁻¹
Norit	/	/	/
Norit-OH	13,83	110,11	1,25
Norit-OMe	10,74	138,11	0,78
Norit-OTIPS	16,83	421,2	0,40

Il est important de noter le caractère arbitraire de cette détermination graphique et que les résultats déduits des analyses ATG doivent être discutés avec précaution. Toutefois, il apparaît clairement que la quantité de molécules introduite dans la poudre Norit-OTIPS est plus faible que pour les autres poudres de carbone modifiées, compte tenu de sa masse moléculaire très élevée. Afin de déterminer l'efficacité faradique des molécules, les données ATG sont comparées aux charges faradiques déduites des voltampérogrammes cycliques montrés à la Figure 9. La contribution faradique (Q_F) des molécules au stockage de la charge est obtenue en soustrayant la contribution de la double couche (Q_{dc}) à la charge spécifique totale (Q_T) du carbone activé (Tableau II). L'efficacité faradique des molécules greffées est calculée à partir de l'équation (3).

$$EF (\%) = \frac{Q_F \times 100}{\Gamma_{ATG} \cdot n \cdot F} \quad (3)$$

EF : Efficacité faradique (%)
 Q_F : Contribution faradique (C. g⁻¹)
 Γ_{ATG} : Taux de molécule par gramme de carbone activé (mol.g⁻¹)
 n : nombre d'électrons échangés
 F : Constante de Faraday = 96485,33 C.mol⁻¹

Tableau II: Performances électrochimiques des électrodes calculées à partir des voltampérogrammes cycliques et de l'analyse thermogravimétrique.

Substrat carboné	Q _T / C.g ⁻¹	Q _{dc} / C.g ⁻¹	Q _F / C.g ⁻¹	Γ _{ATG} / mmol.g ⁻¹	Efficacité faradique / %
Norit	114,6	114,6	/	/	/
Norit-OH	127,1	105,8	21,3	1,25	8,8
Norit-OMe	136,4	107,9	28,5	0,78	19,0
Norit-OTIPS	148,9	103,3	45,6	0,40	59,0

Bien que Q_T augmente dans tous les cas après modification, la contribution faradique (Q_F) varie dans l'ordre Norit-OTIPS > Norit-OMe > Norit-OH, tandis que la quantité de molécules déterminée par ATG évolue dans le sens inverse, impliquant une meilleure efficacité faradique pour le carbone activé modifié avec **21**. Il est à noter que la capacité de double couche du carbone activé est faiblement impactée par le greffage, quel que soit le sel de diazonium utilisé. Pour le Norit-OTIPS, une fraction importante des molécules est électroactive et participe au stockage de la charge, tandis que pour le Norit-OH et le Norit-OMe, cette fraction est beaucoup plus faible, impliquant qu'une quantité importante de molécules est inaccessible aux ions de l'électrolyte et peut être considérée comme une masse morte. En bon accord avec la présence d'un système réversible plus intense à environ 0,3 V, ces résultats suggèrent que les molécules sont capturées dans la structure poreuse du carbone activé et restent électrochimiquement «silencieuses» du fait de leur isolement.

L'efficacité faradique des molécules est en effet liée à leur accessibilité aux ions de l'électrolyte. Une mauvaise efficacité faradique traduit un mauvais transport des ions de l'électrolyte liquide vers les molécules capturées dans la structure poreuse du carbone. Pour mieux étudier ces phénomènes de transport, des voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés à différentes vitesses de balayage comprises entre 7 mV/s et 150 mV/s. Lorsque la vitesse de balayage du potentiel diminue, les ions de l'électrolyte ont plus de temps pour pénétrer la microstructure du carbone et la surface électrochimiquement accessible aux ions est plus importante. Or, la charge spécifique totale accumulée en surface dépend de cette accessibilité électrochimique. La Figure 11 montre l'évolution de la charge spécifique totale en fonction de la vitesse de balayage.

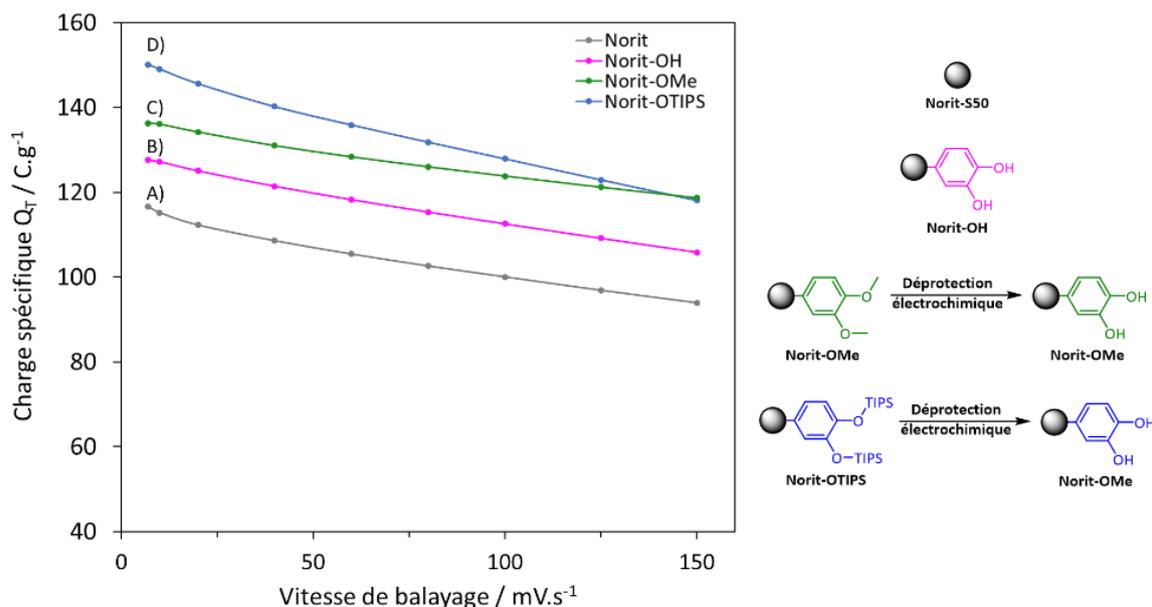


Figure 11: Évolution de la charge spécifique totale en fonction de la vitesse de balayage pour le carbone activé natif A), et modifié avec **18** B), **17** C), et **21** D) (les courbes et les poudres correspondantes sont identifiées par couleur).

Pour le carbone activé non modifié, une augmentation rapide de Q_T est perceptible aux faibles vitesses de balayage (inférieures à 20 mV/s), en raison d'une plus grande accessibilité des ions de l'électrolyte dans la microporosité. Cette augmentation plus rapide de Q_T correspond à l'imprégnation des pores les plus petits par les ions de l'électrolyte dans l'échelle de temps de la voltampérométrie cyclique lorsque la vitesse de balayage est suffisamment lente. Pour les carbones modifiés Norit-OH et Norit-OMe, Q_T est moins influencée par la vitesse de balayage aux faibles vitesses, ce qui indique un moins bon transport des ions dans la microporosité. Avec le Norit-OTIPS, la variation de Q_T avec la vitesse de balayage du potentiel suit la même tendance que pour le carbone activé non modifié, ce qui indique que le transport des ions n'est pas gêné par les molécules introduites. Par analogie, les travaux réalisés par l'équipe de Philippe Hapiot peuvent fournir une explication à cet effet de la vitesse de balayage sur la charge spécifique totale. Comme nous l'avons montré dans les chapitres précédents, les auteurs ont démontré que l'utilisation de sels de diazonium avec des fonctions protégées par des groupements protecteurs de tailles différentes permet de contrôler finement la structure de la couche organique greffée en surface.²⁷⁷ En particulier, l'utilisation de groupement protecteur volumineux tel que le groupement triisopropylsilyle permet le dépôt d'une monocouche et augmente la perméabilité de la couche organique en espaçant les molécules sur la surface, créant des canaux de diffusion dans le film organique après déprotection. Dans notre cas, il est possible que l'utilisation de ce groupement protecteur améliore la pénétrabilité de l'électrolyte dans la structure poreuse du carbone par le dépôt

²⁷⁷ Y. R. Leroux, P. Hapiot, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 489–495.

d'une monocouche qui empêche l'obstruction des micropores qui contribuent le plus efficacement à la capacité de double couche. En outre, les molécules protégées par des groupements TIPS encombrants ont des dimensions proches de celles du diamètre moyen des pores dans le carbone Norit S-50 ($d = 1,15 \text{ nm}$), gênant ainsi leur diffusion et leur capture dans la microporosité du carbone.

Afin de vérifier que la texture du carbone Norit est à l'origine du système multi-pic obtenu en voltampérométrie cyclique, des électrodes de carbones vitreux polie miroir ont été modifiées. Malheureusement, la réponse électrochimique des électrodes de carbone vitreux modifiées spontanément est très peu différente de celle d'une électrode de carbone non modifiée et seules les électrodes modifiées électrochimiquement ont montré un système réversible. Pour cette étude, les électrodes de carbone vitreux ont donc été modifiées par électroréduction dans l'acétonitrile avec 1 mM des molécules **17**, **18** et **21**. Dans tous les cas, les voltampérogrammes cycliques montrés à la Figure 12 présentent un seul système réversible localisé à 0,55 V (vs Ag/AgCl). Ces résultats suggèrent que la porosité du carbone Norit est à l'origine de l'enveloppe faradique complexe obtenue après modification spontanée.

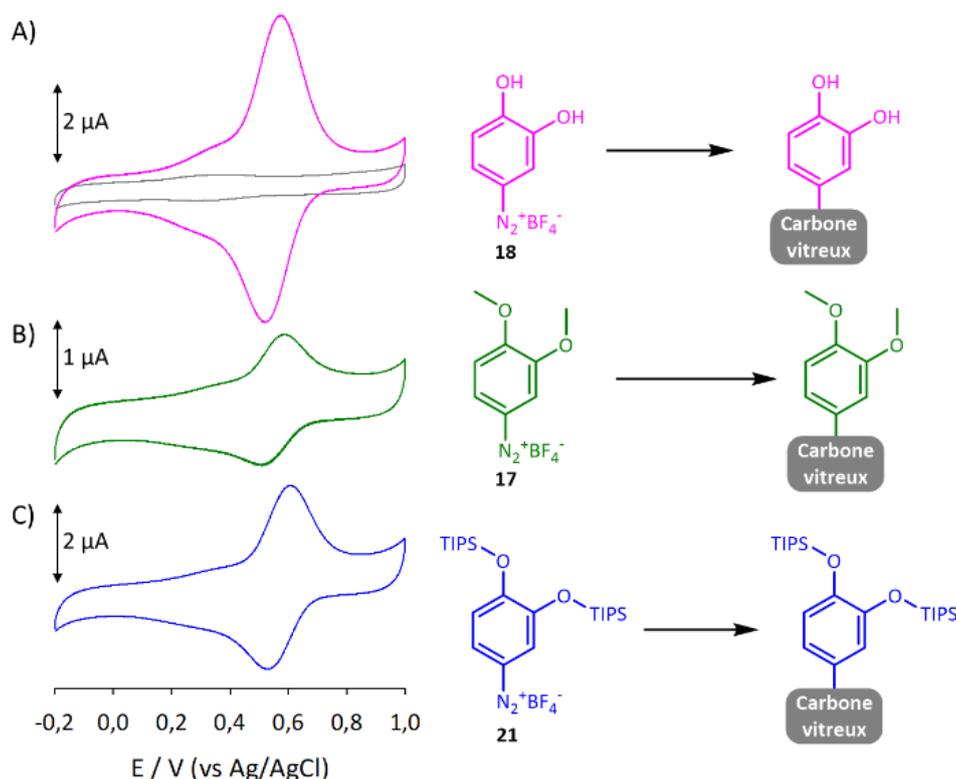


Figure 12: Voltampérogrammes cycliques des électrodes de carbone vitreux non modifiées (gris) et modifié avec **18** A), **17** B) et **21** C) par électrogreffage. Dans H_2SO_4 0,1 M, $v=100 \text{ mV/s}$, cycle n°10.

3.3 Impact du greffage sur la texture du carbone activé

Afin d'étudier l'impact du greffage sur la porosité du carbone activé, des mesures d'adsorption-désorption d'azote ont été réalisées sur le Norit-S50 non modifié et sur les poudres de carbone modifiées Norit-OH, Norit-OMe et Norit-OTIPS (Figure 13).

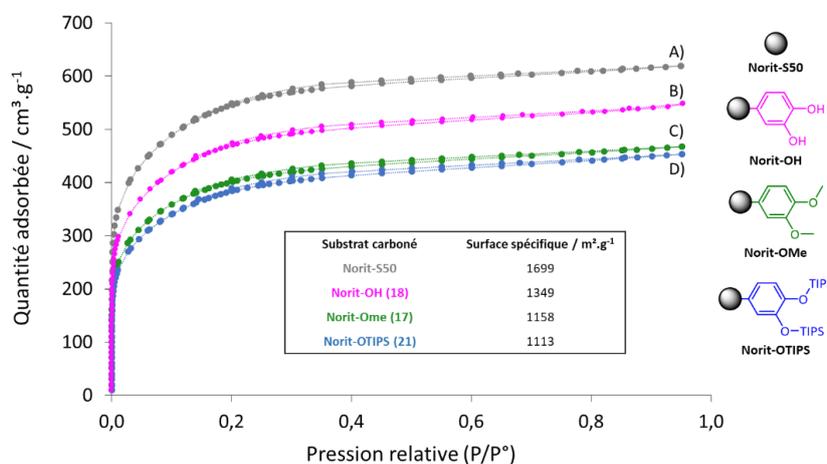


Figure 13: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K pour le carbone activé natif A), et modifié avec **18** B), **17** C) et **21** D). En insert : tableau des surfaces spécifiques des matériaux déterminés par BET.

Lorsque le carbone activé n'est pas modifié, l'isotherme d'adsorption présente une augmentation nette du volume de gaz adsorbé à une pression relative (P/P°) faible suivie d'un plateau pour les valeurs de P/P° plus élevées. L'isotherme de désorption retrace quasiment la même courbe. Ces isothermes d'adsorption et de désorption d'azote se rapprochent d'une isotherme réversible de type I, selon la classification IUPAC, caractéristique d'une structure microporeuse.²⁷⁸ Lorsque le carbone activé est modifié, les isothermes d'adsorption-désorption présentent une diminution nette du volume adsorbé aux faibles pressions relatives. La diminution du volume de gaz adsorbé est de plus en plus grande lorsque la taille de la molécule augmente. En effet, avec le catéchol non protégé **18** la surface spécifique BET chute de 1699 m²/g à 1349 m²/g, tandis qu'avec les groupements protecteurs méthyle (molécule **17**) et triisopropylsilyle (molécule **21**) la surface spécifique est respectivement de 1158 m²/g et 1113 m²/g après modification. Ces résultats démontrent que la surface microporeuse est affectée différemment par le greffage en fonction de la taille des molécules. En particulier, une fraction plus importante des micropores est supprimée à mesure que la taille de la molécule augmente, ce qui implique que le greffage des molécules bloque principalement la microporosité par encombrement stérique. Afin de mieux comprendre l'impact du greffage sur la texture du carbone activé, la distribution de la taille des pores a été déterminée à partir des isothermes d'adsorption-désorption (Figure 14).

²⁷⁸ G. Pognon, T. Brousse, D. Bélanger, *Carbon* **2011**, *49*, 1340–1348.

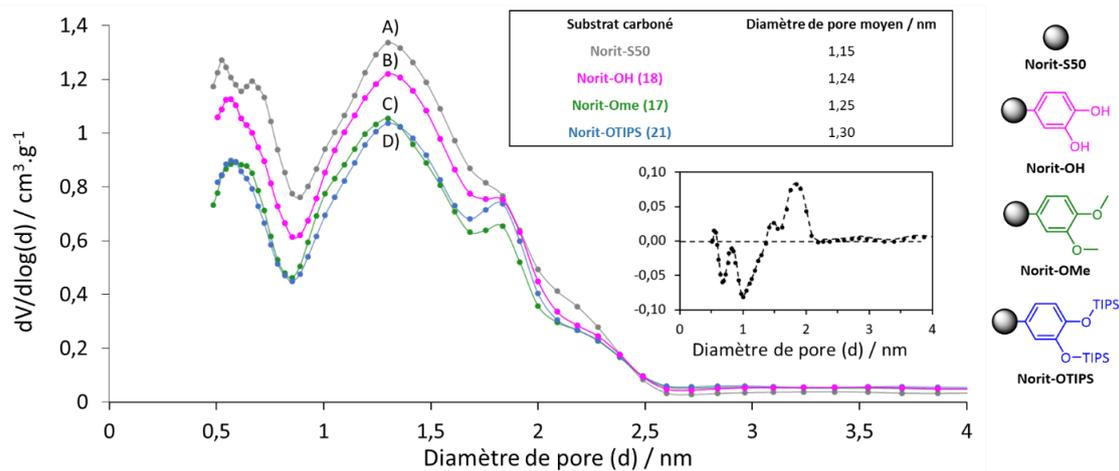


Figure 14: Distribution des diamètres de pore du carbone activé natif A), et modifié avec 18 B), 17 C) et 21 D). En insert : tableau des diamètres de pore moyens des matériaux, et différence d'adsorption entre Norit-OTIPS et Norit-OMe.

Pour le carbone activé natif, la distribution de la taille des pores montre que le carbone Norit est constitué principalement de micropores (< 2 nm) avec une petite fraction de mésopores (entre 2 et 2,5 nm). La Figure 14 montre que la modification chimique impacte essentiellement les micropores, tandis que les mésopores sont très peu sensibles au greffage. Ce résultat est en bon accord avec une étude récente qui montre que le greffage s'accompagne d'une perte rapide du volume microporeux par accumulation des molécules à l'entrée des micropores, tandis que pour les mésopores, un greffage de la surface interne des pores entraîne une diminution plus progressive du volume mésoporeux.²⁷⁹ Par conséquent, les carbones microporeux sont particulièrement sensibles au greffage et une faible quantité de molécules suffit à produire une perte importante de la surface BET par suppression d'une fraction de la microporosité.

Une étude plus fine de l'évolution de la microporosité pour les différents produits carbonés obtenus semble indiquer un impact différent du greffage sur la texture du carbone en fonction de la nature du groupement protecteur utilisé. Afin d'établir un lien entre la texture du carbone et les différentes réponses électrochimiques obtenues en voltampérométrie cyclique, nous avons comparé les distributions de porosité des poudres Norit-OMe et Norit-OTIPS qui montrent respectivement un système réversible principale à environ 0,3 V et 0,6 V. Pour cela, la différence entre les distributions de porosité pour les poudres Norit-OTIPS et Norit-OMe est présentée en insert à la Figure 14. Il apparaît que les pores dont le diamètre est inférieur à 1,35 nm sont plus obstrués par le greffage des molécules protégées par des groupements OTIPS, tandis que l'utilisation de groupements protecteurs OMe bloque plus efficacement les pores de diamètre supérieur à 1,35 nm. Remarquablement, ces variations

²⁷⁹ G. Pognon, T. Brousse, D. Bélanger, *Carbon* **2011**, 49, 1340–1348.

correspondent aux dimensions des molécules, prise égale à la distance interatomique la plus grande entre les groupements protecteurs. Les dimensions des molécules, calculées avec le logiciel Chem3D, sont de 0,59 nm avec les groupements méthyles et 1,2 nm avec les groupements silylés. Pour faciliter la discussion, la Figure 15 montre la distribution de la taille des pores du carbone activé normalisée par rapport à la taille de la molécule protégée avec des groupements TIPS.

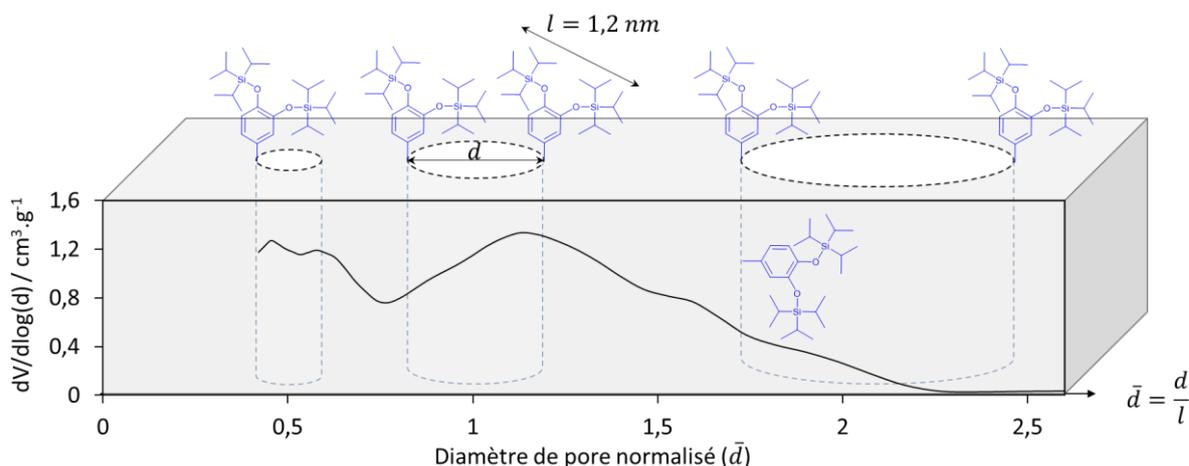


Figure 15: Représentation schématique de l'impact de la taille de la molécule sur la porosité du carbone activé. Dans cette représentation, illustrée avec le carbone activé Norit-S50 modifié par la molécule **21**, la distribution du diamètre de pore normalisée est obtenue en divisant le diamètre de pore (d) par la taille de la molécule (l), qui est la distance interatomique la plus grande entre les deux groupements protecteur déterminé avec le logiciel Chem3D.

La Figure 15 montre que le carbone activé a principalement des pores de diamètres inférieurs à deux fois la taille de la molécule **21**. Pour les pores qui ont un diamètre qui correspond à la taille de la molécule, l'accumulation de celles-ci à l'entrée des pores bloque immédiatement leur accès à l'azote, alors que les pores de diamètre normalisé compris entre 1 et 2 restent accessibles au gaz, mais ne permettent pas la diffusion des molécules au sein de la porosité. En effet, seuls les pores de diamètre normalisé supérieur à 2 sont accessibles aux molécules et peuvent éventuellement être modifiés sur leur surface interne. Une telle représentation permet de rationaliser les résultats et suggère que la porosité du carbone activé doit être adaptée à la taille de la molécule introduite. Avec la poudre de carbone Norit-OTIPS, la modification chimique affecte principalement la surface externe, conduisant à un système électrochimique réversible déplacé vers les potentiels positifs et à une meilleure efficacité faradique des molécules en limitant le phénomène de capture. Avec la poudre de carbone Norit-OMe, une fraction plus importante de la microporosité est impactée par le greffage et une diffusion des molécules dans la porosité du carbone est suspectée, conduisant à un système électrochimique réversible déplacé vers des potentiels plus faibles et à une moins bonne efficacité faradique des molécules. Ainsi, cette stratégie de protection-déprotection offre la possibilité de contrôler le potentiel auquel les molécules sont électroactives, permettant de conférer une énergie plus importante aux charges stockées au niveau des molécules.

3.4 Impact du groupement protecteur sur la densité d'énergie du supercondensateur

Afin d'évaluer le bénéfice apporté par le greffage des molécules sur les performances électrochimiques des électrodes de supercondensateur, des expériences de charge-décharge galvanostatiques ont été réalisées de 0 V à 0,8 V (vs Ag/AgCl) à une vitesse de 1 A/g. La Figure 16 A présente les courbes de décharge obtenues et la Figure 16 B montre l'évolution de la charge spécifique totale Q_T sur les 1100 premiers cycles de charge-décharge.

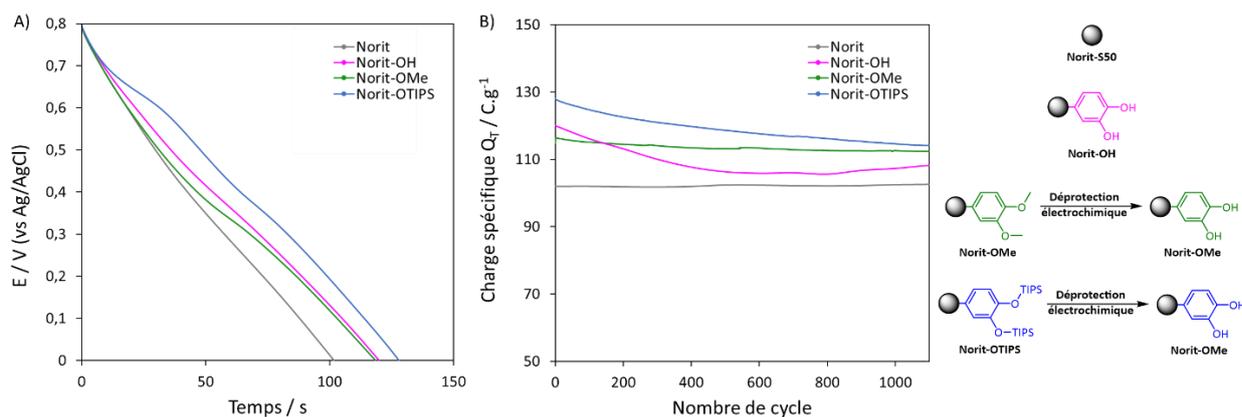


Figure 16: A) Courbe de décharge à 1 A/g d'une électrode de carbone activé natif, et modifié avec 18 ou 17 et 21. B) Évolution de la charge spécifique totale au cours des 1100 premiers cycles de charge/décharge.

Étant donné que la charge spécifique totale correspond au produit du courant moyen I et du temps de charge ou de décharge t , l'augmentation du temps de décharge à courant constant pour les carbones activés modifiés indique une augmentation de la charge spécifique globale. Ainsi, après greffage, un gain de charge spécifique compris entre 20% et 30% est obtenu. Les deux carbones activés Norit-OH et Norit-OMe produisent quasiment la même augmentation de la charge spécifique, tandis qu'une augmentation plus importante est obtenue avec la poudre Norit-OTIPS, en bon accord avec un courant de pic plus important sur le voltampérogramme cyclique montré à la Figure 9. La Figure 16 B montre que, dans tous les cas, la charge spécifique diminue légèrement au cours des premières centaines de cycles de charge/décharge du fait du relargage des molécules simplement physisorbées, puis tend à se stabiliser après 1000 cycles de charge/décharge, indiquant que l'effet bénéfique des groupements catéchol est maintenu même après un cyclage de longue durée. Finalement, la rétention de charge spécifique après 1000 cycles est de 89,4% pour le Norit-OH, 95,4% pour le Norit-OMe et 89,6% pour le Norit-OTIPS. Une moins bonne rétention de la charge pour la poudre Norit-OTIPS peut s'expliquer par un meilleur contact entre les molécules concentrées sur la surface externe du carbone et l'électrolyte support qui favorise leur désorption. Pour la même raison, l'excellente rétention de charge observée avec le Norit-OMe peut être expliquée par une désorption plus faible des molécules introduites dans la microporosité. Sur les courbes de décharge montrées à la Figure 16 A, des changements de pente aux potentiels où sont électroactives les molécules, correspondent à la

contribution faradique des unités catéchol au stockage de la charge. Comme cela a été vu en voltampérométrie cyclique, le potentiel auquel les réactions redox se produisent varie en fonction du sel de diazonium utilisé lors du greffage. Avec les groupements protecteurs méthyles, une contribution des molécules est observée à environ 0,35 V (vs Ag/AgCl), tandis que lors de la décharge du Norit-OTIPS, les unités catéchol sont principalement électroactives vers 0,65 V (vs Ag/AgCl). Pour le Norit-OH, la contribution des molécules est moins bien définie, car les deux systèmes réversibles ont approximativement la même intensité. Dans ce cas, un comportement pseudo-capacitif est observé sans réelle rupture de pente sur la courbe de décharge. En raison de l'effet quadratique du potentiel sur l'énergie de la charge, le changement de potentiel obtenu pour la contribution faradique du stockage a un impact important sur l'énergie délivrée à la décharge (Figure 17).

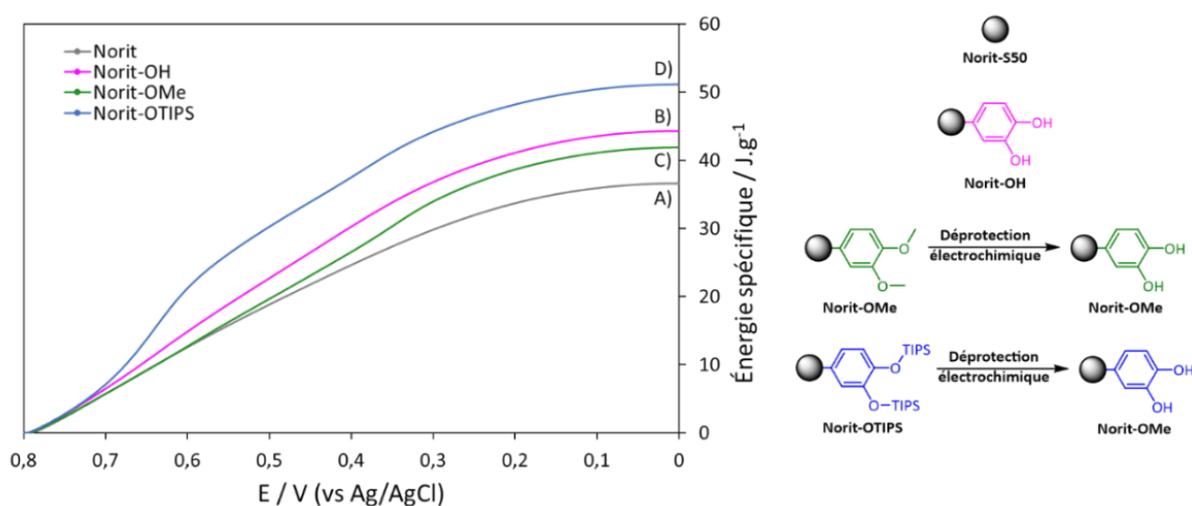


Figure 17: Énergie spécifique délivrée au cours de la décharge à 1 A/g d'un carbone activé Norit-S50 natif A), et modifié avec **18** B), **17** C) et **21** D).

Plus la contribution faradique du stockage se produit à un potentiel élevé, plus la densité d'énergie augmente. Alors que la différence entre les charges spécifiques totales (Q_T) est faible entre le Norit-OTIPS et le Norit-OMe, le gain en énergie est quasiment triplé avec les groupements protecteurs silylés par rapport aux groupements méthyles, passant de 15% à 40%. Ainsi, ces résultats font du composé **21** un bon candidat pour la modification du carbone activé Norit-S50 pour des applications de stockage d'énergie et prouvent que la taille de la molécule greffée doit être adaptée aux propriétés intrinsèques des carbones activés poreux pour maximiser les performances des supercondensateurs.

4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, des sels de diazonium dérivés du catéchol différemment protégés ont été synthétisés et greffés sur le carbone activé Norit-S50 pour réaliser des électrodes de supercondensateur cyclables dans un milieu aqueux (H_2SO_4 0,1 M). Les poudres de carbones modifiées ont été étudiées par XPS et par analyses thermogravimétriques. Après déprotection électrochimique, les voltampérogrammes cycliques montrent deux systèmes électrochimiques réversibles séparés de 300 mV. Les études réalisées montrent que les intensités de ces deux systèmes dépendent du groupement protecteur présent sur l'unité catéchol lors de l'étape de greffage. Le rôle et l'impact de ce groupement protecteur sur le potentiel électroactif du catéchol après déprotection électrochimique ont été étudiés par des techniques électrochimiques et des mesures d'adsorption-désorption d'azote gazeux.

Nous avons ainsi pu montrer que la charge spécifique peut être augmentée en modifiant le carbone activé avec un sel de diazonium dérivé de l'aminocatéchol protégé par un groupement triisopropylsilyle. En effet, avec ce groupement protecteur une fraction importante des molécules est électroactive et participe au stockage de la charge, tandis que le groupement protecteur méthyle entraîne un greffage de molécules "silencieuses" du fait de leur isolement dans la porosité, impliquant une inaccessibilité des molécules greffées aux ions de l'électrolyte.

De plus, en raison de la séparation de potentielle égale à 300 mV entre les deux systèmes réversibles, le gain d'énergie spécifique délivrée pendant la décharge à une vitesse de 1 A/g est quasiment triplé en utilisant le groupement protecteur silylé, comparé au groupement méthylé. Les résultats suggèrent que les systèmes électrochimiques réversibles obtenus en voltampérométrie cyclique sont dues à la texture du carbone activé. La protection de l'unité catéchol avec des groupements triisopropylsilyles semble ne pas permettre la diffusion du sel de diazonium au sein de la microporosité, contrairement au catéchol protégé avec des groupements méthyles qui lui a la possibilité d'accéder à la microporosité.

La stratégie de protection – déprotection présentée dans ce chapitre semble pouvoir offrir la possibilité d'associer une énergie plus importante à la contribution faradique du stockage électrique simplement en accordant la porosité du carbone activé à la taille de la molécule greffée, sans effectuer des synthèses de plusieurs étapes souvent nécessaires pour obtenir une molécule cible.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ce travail de thèse consistait à apporter des éléments de compréhension sur les relations structure-propriétés des couches organiques déposées sur des surfaces carbonées par réduction de sels de diazonium, par oxydation d'amines ou par post-fonctionnalisation d'une plateforme organique chimiquement adressable. Ainsi, des molécules saturées ou conjuguées ont été préparées menant au dépôt de multicouches et monocouches sur des surfaces de carbone vitreux, de PPF ou sur un carbone activé microporeux.

Les chapitres 2 et 3 rassemblent des résultats obtenus avec des surfaces de carbone modifiées par des molécules contenant un groupe ferrocène lié à un phényle par un espaceur carboné saturé ou insaturé. En raison de l'instabilité des sels d'aryldiazonium portant un groupe ferrocène, une première approche a consisté à introduire la molécule sur la surface en deux étapes par post-fonctionnalisation d'une première couche organique chimiquement réactive. Ainsi, des surfaces carbonées modifiées par des unités iodophényle ou éthynylbenzène ont été post-fonctionnalisées par couplage de Sonogashira avec l'éthynylferrocène ou l'iodoferrocène. Dans ce travail, cantonné au chapitre 2, la post-fonctionnalisation de plateformes monocouches et multicouches a permis d'étudier la structure de la couche organique chimiquement adressable sur l'efficacité du couplage de Sonogashira. L'utilisation de deux réactifs de couplage a permis de comparer l'efficacité de la réaction de Sonogashira selon que le catalyseur opère en surface ou en solution. Enfin, une tentative de réduction de l'espaceur éthynyle par hydrogénation de la surface modifiée a permis de discuter de l'effet de la conjugaison sur la communication électronique au sein de la couche organique déposée. Les résultats ont montré que les surfaces halogénées ont pu facilement être post-fonctionnalisées. Une procédure originale a permis de préparer une monocouche iodée. Les résultats obtenus après couplage de Sonogashira de la monocouche iodée ont montré un taux de recouvrement électrochimique très inférieur à celui attendu pour une monocouche de ferrocène et une meilleure communication électronique entre la surface de carbone et les unités ferrocène terminales, comparé à une monocouche éthynylbenzène post-fonctionnalisée par chimie clic avec l'azidométhylferrocène. Toutefois, la valeur de la constante du transfert électronique n'a pas pu être déterminée pour le cas où la molécule est liée à la surface par un lien conjugué, probablement en raison d'un transfert électronique très rapide. Après réduction de la liaison éthynyle par hydrogénation de la monocouche iodée post-fonctionnalisée par réaction de Sonogashira, l'écart en potentiel de pic à pic pour le système du ferrocène suggère que la communication électronique est améliorée par la conjugaison de l'espaceur carboné.

Au chapitre 3, l'unité phényléthynylferrocène a été greffée sur des surfaces carbonées directement par oxydation d'un composé aminé. Les surfaces modifiées obtenues ont été comparées à des surfaces modifiées par oxydation de la 4-(2-ferrocényléthyl)aniline afin d'étudier l'effet de la conjugaison sur l'oxydation des amines et sur le comportement électrochimique des surfaces

modifiées. Nos travaux ont montré qu'il est possible, lorsque la molécule est entièrement conjuguée, d'utiliser le ferrocène comme médiateur redox pour permettre un greffage indirect de l'amine par simple oxydation du ferrocène. Les résultats obtenus suggèrent l'existence d'un transfert électronique intramoléculaire de l'amine vers le cation ferrocénium. Ainsi, cette étude nous a permis de voir l'influence de la saturation de l'espaceur au sein des composés aminoferrocènes grâce à une différence de communication électronique entre les deux entités redox au cours du greffage. Il serait intéressant d'étudier le transfert électronique intramoléculaire avec une double liaison. L'espaceur alors obtenu maintiendrait la conjugaison au sein de la molécule, permettant le greffage du composé par oxydation indirecte de l'amine. Il serait ainsi possible de comparer les communications électroniques existantes selon le type d'espaceur contenu au sein des composés. Une autre perspective à ce travail consisterait à étendre la conjugaison des composés aminoferrocènes afin d'augmenter la distance entre l'amine primaire et l'unité ferrocène, par ajout de blocs éthynylphényle au sein de l'espaceur. Ainsi, une relation entre la vitesse de transfert électronique intramoléculaire et la longueur de la conjugaison pourrait être obtenue.

À la fin du chapitre 3, l'exaltation du transfert électronique intramoléculaire par ajout d'un excès de collidine dans la solution après électrolyse complète du ferrocène en cation ferrocénium nous a amené à reconsidérer le rôle de la base dans l'oxydation des amines primaires. L'existence d'un complexe amine-base formé par liaisons hydrogène a été suspectée. Pour vérifier cette hypothèse, le comportement anodique d'une série de dérivés de l'aniline a été étudié par voltampérométrie cyclique en absence et en présence de bases azotées en solution. L'ensemble de ces résultats sont rapportés au chapitre 4. Au cours de ce travail, la nature et l'effet de la stœchiométrie de la base en solution ont été étudiés, ainsi que l'acidité des dérivés de l'aniline et la nature du solvant. L'existence d'une interaction hydrogène entre l'amine primaire et la base conduit à l'apparition d'une vague d'oxydation de l'amine à des potentiels plus négatifs et le décalage en potentiel obtenu est relié à la force de cette interaction. Les résultats du chapitre 4 permettent de mieux comprendre comment l'emploi combiné d'un médiateur redox, d'un espaceur conjugué et d'une base en solution a rendu possible la production "spontanée" de radicaux aminyles à la fin du chapitre 3. La modification spontanée de surface par attaque radicalaire était jusqu'à aujourd'hui l'apanage des sels de diazonium. Ainsi, ce résultat pourrait être, de la même façon, utilement appliqué à la modification de matériaux difficiles à manipuler comme électrode tels que les poudres de carbones activés.

Les derniers travaux présentés au chapitre 5 de ce mémoire de thèse ont concerné le contrôle du greffage d'un carbone activé microporeux par réaction spontanée de sels de diazonium, afin d'améliorer l'intégration des molécules dans les électrodes de supercondensateurs. Nous avons proposé de contrôler le greffage par la stratégie de protection/déprotection de la molécule à

introduire. Des sels de diazonium de catéchol protégé par des groupes méthoxy ou silylés ont été synthétisés, puis greffés sur le carbone activé Norit-S50. Une poudre de carbone modifiée par des unités catéchol non protégées a servi de matériau témoin. Des électrodes de supercondensateur ont été préparées et testées, après déprotection électrochimique des catéchols, dans un électrolyte aqueux (H_2SO_4 0,1 M). Les résultats montrent que les molécules introduites ont un impact différent sur la texture du carbone et sur les performances électrochimiques des électrodes selon leur dimension, variable suivant le groupement protecteur utilisé. Notamment, les voltampérogrammes cycliques ont montré deux systèmes électrochimiques réversibles séparés de 300 mV, avec une intensité de pic dépendante du groupement protecteur présent sur l'unité catéchol au moment du greffage. Le système électrochimique localisé au potentiel le plus élevé a été attribué aux unités catéchol greffées à l'entrée des pores. Cette situation est favorisée lorsque la molécule protégée par des groupements silylés encombrants a des dimensions supérieures au diamètre moyen des pores du carbone. En outre, l'augmentation de la taille des molécules gêne leur diffusion dans la microstructure du carbone et limite la capture des molécules dans le volume interne du carbone, réduisant d'autant la fraction massique des molécules inaccessibles aux ions de l'électrolyte. Ainsi, nous avons démontré que la charge faradique et l'énergie de cette charge pouvaient être améliorées par l'utilisation de groupements silylés encombrants, en raison de l'efficacité faradique améliorée des unités catéchol greffées et du potentiel plus élevé auquel les molécules contribuent au stockage. La stratégie de protection/déprotection utilisée dans cette étude permet d'associer une énergie plus importante à la contribution faradique du stockage électrique, simplement en accordant les dimensions de la molécule à greffer à la porosité du carbone activé. Une extension de cette étude à d'autres carbones activés présentant des distributions de porosité différentes, et à d'autres groupements protecteurs plus ou moins encombrés est envisageable. Une autre perspective pourrait consister à étudier le greffage sur carbone activé d'une molécule conjuguée telle que le composé aminoferrocène **1** étudié au Chapitre 3, après électrolyse et en présence d'une base organique afin de voir l'impact d'un film organique conjugué sur la contribution faradique de la molécule. Il serait également intéressant de greffer un composé similaire à l'aminoferrocène **1** en remplaçant le ferrocène par le catéchol, unité qui a l'avantage d'échanger deux électrons par molécules ce qui permettrait d'avoir une contribution faradique plus intense.

Partie expérimentale

1 Instrumentation

Melting points were determined on a Stuart SMP30 from room temperature to 350 °C with a ramp of 5 °C per minute.

NMR spectra were recorded with a Bruker AVANCE III 300 (^1H , 300 MHz and ^{13}C , 75 MHz). Chemical shifts are given in ppm (^1H and ^{13}C) and coupling constants J in Hz. Multiplets are given with the following abbreviations: s: singlet, d: doublet, dd: doublet of doublets, dt: doublet of triplets, t: triplet, td: triplet of doublets, q: quartet and br: broad signal. Residual non-deuterated solvent was used as an internal standard.

Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization was performed on MALDI-TOF MS BIFLEX III Bruker Daltonics spectrometer using dithranol, DCTB as matrix.

Cyclic voltammetry studies with glassy carbon (GC) working electrodes obtained from Bioanalytical Systems Inc. (Model MF-2012; diameter 3 mm) were performed using a potentiostat/galvanostat model VSP (from Bio-logic) monitored by ECLab software or with a bipotentiostat from CH Instruments (model 920C). The glassy carbon electrode surface was cleaned by polishing with Buehler 0.04 μm alumina. After each polishing step, the electrode was washed with Nanopure water (18.2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$) by sonication. Acetonitrile solutions (HPLC grade, Carlo Erba) and tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Sigma-Aldrich) were used. Experiments were carried out in a one-compartment cell equipped with GC working and a platinum wire counter electrode. An Ag/AgNO_3 (0.01 M AgNO_3 in CH_3CN) electrode was used as reference for organic analysis and an Ag/AgCl or an ECS electrodes were used as reference for aqueous studies. All potential values given in the text are referred to the ferrocenium/ferrocene system.

XPS analysis, highlighted by Albert Einstein in 1905, is a surface characterization technique that permits to have an information about the composition of a sample by the photoelectronic effect. In fact, when an atom or a molecule absorbs a X-ray photon, it received an energy $h\nu$. At this moment, the electron keep all the energy received from the photon to free itself and acquires kinetic energy (KE). This energy of emitted electron is dependent on the energy of the induced photon ($h\nu$) and the bonding energy (BE) according to the equation (1).

$$KE = h\nu - BE \quad (1)$$

The binding energy (BE) depends both on the element that contained the electron (C, O, N, ...), on the orbital from which the electron is ejected (1s, 2p, ...) or still the chemical environment of the atom that loses the electron (-C=O, -C-OH, ...). It's therefore possible by measuring the kinetic energy of emitted electrons to determine which elements are present on the surface of the material, their chemical state and their environment.

XPS measurements were carried out on glassy carbon sheets from Alfa Aesar performed with a Kratos Axis Ultra spectrometer using a Al K α monochromatic beam working at 1486.6 eV. All spectra were recorded with an angle of 90°, with a lower pressure than 10⁻⁸ mbar, without neutralizer, in the constant energy mode. All high resolution spectra were recorded with a step of 0.1 eV and at a pass energy of 20 eV. Data treatment was performed with CasaXPS software and all spectra were calibrated taking 284.5 eV (graphite like carbon C1s) as a reference binding energy. A Shirley background (a pseudo function of Voigt combining Gauss and Lorentz functions) was used as baseline. For each elements, the sensitivity factor were 10.6 for Fe2p, 3.6 for F1s, 2.81 for O1s, 1.78 for N1s, 1 for C1s, 0.8 for Fe3s and 3.81 for Br3d.

PPF surfaces were used for AFM analysis. This surfaces were prepared by the following steps as described in the literature.²⁸⁰ First, a photoresist film (AZ4620 (Clariant)) was spin-coated on a silicon wafer to protect it. Next, plates (1.5 x 1.5 cm) of silicon wafer were cut by a diamond tip, and were ultrasonically cleaned in successive baths of acetone, methanol, and isopropyl alcohol to remove the protective film, and dried with nitrogen gas. In a second step, a small amount of photoresist film was spin-coated onto the wafer with a fast acceleration rate for 30 seconds at 3500 rpm. The photoresist covered wafer was soft-baked at 100 °C for 6 min and cooled to room temperature prior to application of a second layer of photoresist spin-coated onto the wafer with a fast acceleration rate for 30 seconds at 4500 rpm and with a second soft-baked at 100 °C for 6 min and cooled to room temperature. Then, the photoresist-coated wafers were placed in a furnace within a quartz tube, and a forming gas atmosphere (95% nitrogen, 5% hydrogen) was flowed through the tube during the heating and cooling phases of pyrolysis (flow rate: 0.5 L.min⁻¹). The furnace required several hours (with steps of 1 h each 100 °C) to reach the maximum temperature of 1125 °C where it was maintained for 1 h. After cooling to room temperature, the samples were removed from the furnace and briefly sonicated (3 s) in successive baths of acetone, methanol, and isopropyl alcohol, dried with N₂, and stored under glovebox.

AFM analysis permits to image the surface of a sample with a very high resolution at the nanoscale. Its principle is to approach a lever with a tip on the substrate. Since the distance between the tip and the substrate is very close, the lever will be sensitive to the interaction forces between the atoms. Since these forces depend on the distance between the sample and the tip, the lever will have variations of altitudes. This technique makes it possible to map the forces on the atomic scale. Noted that several AFM modes exist including contact mode and tapping mode. A scratch can be performed

²⁸⁰ P. A. Brooksby, A. J. Downard, *Langmuir* **2004**, *20*, 5038–5045.

on a low roughness substrate such as PPF to determine a deposited organic layer thickness. First, a large force is maintained on the tip (Figure 1, Step 1) in the direction of x. The tip used is a trident, with a larger lever for the one located in the center. Thus, when an analysis is performed with a peripheral tip, the tip of the center has sufficient force to achieve the removal of organic matter. In a second step, another tip is used to analyze the scratch (Figure 1, Step 2) in the direction of y to avoid the movement of removed material that may lead a wrong analysis. It's then possible to determine the thickness (z) of the organic layer on the surface.

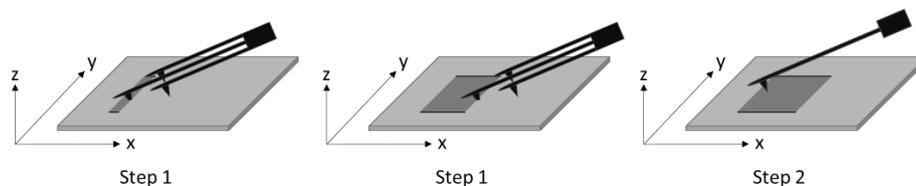


Figure 1: Scratch realization on PPF surface and determination of the thickness of the organic layer.

AFM studies were carried out on PPF using the NanoObserver microscope from CSInstruments. The acquired images were processed with the Gwyddion free SPM data analysis software. A section ($10 \times 10 \mu\text{m}$ for multilayers and $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$ for monolayers) of the organic film was removed by scratching with the AFM tip (silicon cantilever, NSC 12 model, Ultrasharp) using a contact mode. Next, the scratch was imaged using the non-contact tapping mode with another tip (silicon cantilvere NSC 14 model, Ultrasharp) to determine the layer thickness.

Theoretical thickness of organic monolayers were estimated from the molecular sizes corresponding to the largest interatomic distances measured with ChemBio3D Ultra 14.0 software.

Computational calculations: Atomic charge mapping was obtained by Hirshfeld population analysis of density functional electronic charge distributions calculated from the 6-311 + G(2df,2pd) basis set. For all calculations, the Gaussian 09 software (revision A.02) was used. The geometries of molecules were optimized after the charge reorganization following the first one-electron oxidation with the density functional theory (DFT) using the PBE0 hybrid function. Fukui function (f^-) values were deduced to the atomic charge mapping.

Porosity characteristics were calculated from nitrogen sorption isotherms measured at 77 K using a Micromeritics ASAP 2020 porosimeter.

The **specific surface area** was estimated by using BET, while the pore volumes and the pore size distributions were calculated from adsorption isotherms by using the QSDFT method.

Thermogravimetric analysis were performed with TA Instruments Q20 and Q500 respectively. Elemental analyses were performed with a thermo-electron instrument (FLASH 2000, Thermo Scientific).

2 Methods

2.1 Chemical modification of glassy carbon and activated carbon

Before modification, glassy carbon (GC) electrodes were polished using 0.04 μm alumina and next, sonicated in water and finally sonicated in the solvent used for the study or the modification. Glassy carbon working electrodes were electrochemically modified in 1 mM acetonitrile solutions of diazonium salts with 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ by recording ten successive cyclic voltammograms (CVs) from 0.6 V to -0.7 V (*vs* Ag/AgNO₃) at 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. After sonication in acetonitrile and water, modified electrodes were studied by cyclic voltammetry. In aqueous electrolyte, the electrode potential is referred to the Ag/AgCl system.

For the modification of the carbon powder, 400 mg of carbon Norit-S50 (NS) was dispersed in 50 mL of acetonitrile by sonication for 30 min and then n equivalent versus carbon of diazonium salts was added. After stirring at room temperature for 5 hours, the reaction mixture was vacuum filtered on a Teflon filtration membrane (from Sartorius Stedim) having a pore size diameter of 0.2 μm . Carbon products obtained were thoroughly washed twice with acetonitrile (100 mL), DMF (100 mL), methanol (100 mL) and acetone (100 mL), before to be dried overnight at 80°C.

2.2 Preparation of supercapacitors electrodes

Supercapacitor electrodes were prepared by mixing the active material with polytetrafluoroethylene (PTFE, 60 wt% dispersion in water) used as binder and carbon black (superior graphite) used as conducting additive with a ratio of 75:10:15 (wt;wt;wt) in a small volume of ethanol until a homogeneous carbon paste was obtained. The carbon paste was spread to obtain a thin film which was dried at 80 °C for 1 hr. A sample of some milligrams was pressed for 60 s at 1 MPa between two stainless steel grids (80 mesh, 0.127 mm, Alfa Aesar) used as current collector.

2.3 Determination of surface coverage of electroactive molecules

From the electrical charge consumed during the oxidation or the reduction of an attached redox molecule (Q_F), the electrochemical surface coverage can be calculated from the equation (2).

$$\Gamma = \frac{Q_F}{nFS} \quad (2)$$

The electric charge Q_F consumed by molecules can be obtained by subtracting the capacitive charge to the overall charge obtained by integration of the cyclic voltammogram. The number of electrons

consumed per molecule is represented by n and F is the Faraday constant ($F = 96485.34 \text{ C/mol}$). S corresponds to the geometrical surface of the electrode, which is equal to 0.07 cm^2 since analysis were carried out with a vitreous carbon electrode of diameter equal to 3 mm .

2.4 Determination of electron-transfer rate constant

Electrochemical studies carried out with electrodes modified with monolayers can inform us about the kinetic of the electron transfer at the electrode/electrolyte interface using Laviron theory.²⁸¹ Laviron demonstrates that for a quasi-reversible electrochemical reaction without diffusion the following equations (3 and 4) are obtained when the chemical surface modification obeys a Langmuir isotherm:

$$E_a = E'^{\circ} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{(1-\alpha)nFv}{RTK_s'^{\circ}} \quad (3)$$

$$E_c = E'^{\circ} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{\alpha nFv}{RTK_s'^{\circ}} \quad (4)$$

Where α is the transfer coefficient and $K_s'^{\circ}$ is the apparent surface electron-transfer rate constant. The standard formal potential (E'°), corresponds to the average of the anodic and cathodic potentials obtained from a cyclic voltammetry experiment at lower scan rate. For a slow sweep rate ($v < 50 \text{ mV/s}$), the anodic and cathodic peak potentials are quasi-independent of v , whereas for a higher sweep rate, the peak potentials vary linearly with $\ln(v)$. The α value can be determined from the intercept of the straight line fit of the graphs of $E_{c,a} - E'^{\circ} = f(\ln(v))$ with the abscissa as expressed as follows (equation 5):

$$\frac{v_a}{v_c} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (5)$$

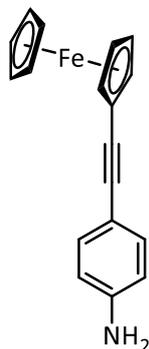
The apparent surface electron-transfer rate constant ($K_s'^{\circ}$) can be obtained from the values of v_a , v_c , and α according to the equation 6:

$$K_s'^{\circ} = \frac{\alpha nFv_c}{RT} = \frac{(1-\alpha)nFv_a}{RT} \quad (6)$$

3 Chemicals and synthesis procedures

All reagents were commercial reagent grade (SIGMA Aldrich, TCI, Acros-Fischer) and were used without further purification. Solvents were dried and purified using standard techniques. Silica gel chromatography was performed with a SIGMA Aldrich Chemistry SiO₂ (pore size 60 \AA , $40\text{-}63 \text{ \mu m}$ technical grades). Flexible plates ALUGRAM® Xtra SIL G UV254 from MACHEREY-NAGEL were used for TLC. Compounds were detected by UV irradiation (Bioblock Scientific).

²⁸¹ E. Laviron, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1979**, *101*, 19–28.

Compound n° 1: 4-(ferrocenylethynyl)aniline

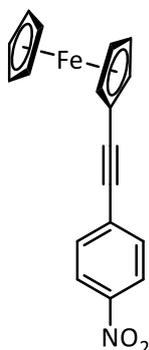
$C_{18}H_{15}FeN$
MW: 301.1700

This product was synthesized in accordance with the procedure described in the literature^[2] from the 4-iodoaniline and the ethynylferrocene by a Sonogashira coupling reaction. Ethynylferrocene (1.0 g, 4.76 mmol, 1 equiv.) with 4-iodoaniline (1.04 g, 4.76 mmol, 1 equiv.) in THF (20 mL) and diisopropylamine (20 mL) was stirred in the presence of $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (167.07 mg, 238 μ mol, 0.05 equiv.) and CuI (45.33 mg, 238 μ mol, 0.05 equiv.) under argon at 50°C for 24h. The catalyst was removed by filtration through a short pad of Celite, and the filtrate was washed with 10 mL of water and extracted with 20 mL of dichloromethane and the organic layer was evaporated under reduced pressure. The residue was purified on column chromatography (petroleum ether/dichloromethane, 1:1) to afford 336 mg (23 %) of product as an orange solid. MP: 199 - 200 °C.

1H NMR ($CDCl_3$): 7.29 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 6.62 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 4.46 (t, 2H, $J = 1.8$ Hz), 4.23 (s, 5H), 3.78 (br. s, 2H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$): 146.3, 132.9, 114.9, 113.5, 86.3, 85.7, 71.3, 70.0, 68.6, 66.3.

HRMS (EI) calculated for $C_{18}H_{15}FeN$ $[M]^+$: 301.0554, found: 301.0557.

Compound n° 2: 4-(2-ferrocenylethyl)nitrobenzene

$C_{18}H_{13}FeNO_2$
MW: 331.1520

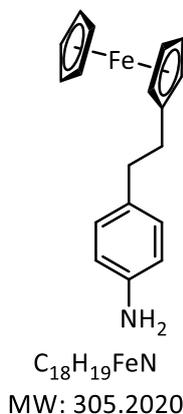
Ethynylferrocene (300 mg, 1.43 mmol) with 1-iodo-4-nitrobenzene (356 mg, 1.43 mmol) in THF (20 mL) and diisopropylamine (20 mL) was stirred in the presence of $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (50 mg, 71 μ mol) and CuI (14 mg, 71 μ mol) under argon at 50°C for 48h. The catalyst was removed by filtration through a short pad of Celite, and the filtrate was washed with 10 mL of water and extracted with 20 mL of dichloromethane and the organic phase was evaporated under vacuum. The residue as a red oil was purified by column chromatography on silica gel using petroleum ether and dichloromethane (7:3) to afford 468 mg (78 %) of product as a red solid.

MP: 210 - 211 °C.

1H NMR ($CDCl_3$): 8.19 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz), 7.60 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz), 4.55 (s, 2H), 4.32 (s, 2H), 4.26 (s, 5H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$): 146.5, 131.9, 131.2, 123.8, 95.4, 84.6, 71.9, 70.3, 69.7, 63.8.

HRMS (FAB+) calculated for $C_{18}H_{15}FeN$ $[M]^+$: 331.0296, found: 331.0289.

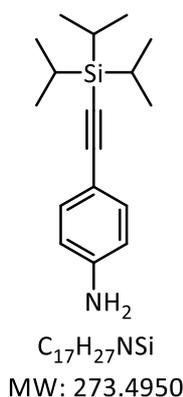
Compound n° 3: 4-(2-ferrocenylethyl)aniline

4-(2-ferrocenylethyl)nitrobenzene (300 mg, 0.9 mmol) in methanol (50 mL) was stirred in the presence of Pd/C 10% (96 mg, 0.9 mmol) under H_2 at room temperature for 24h. The catalyst was removed by filtration through a short pad of Celite, and the filtrate was concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel using dichloromethane to afford 183 mg (66 %) of product as a yellow solid. MP: 156 - 157 °C.

1H NMR ($CDCl_3$): 6.98 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 6.64 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 4.07 (m, 9H), 3.56 (br. s, 2H), 2.71 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 2.59 (d, 2H, $J = 9.2$ Hz).

^{13}C NMR ($CDCl_3$): 144.3, 132.4, 129.2, 115.3, 88.8, 68.5, 68.1, 67.1, 36.7, 32.1.

HRMS (EI) calculated for $C_{18}H_{19}FeN$ $[M]^+$: 305.0867, found: 305.0857.

Compound n° 6: 4-((triisopropylsilyl)ethynyl)aniline²⁸²

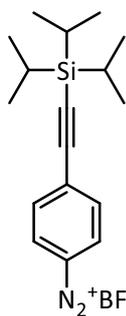
A mixture of 4-iodoaniline (2.18 g, 9.97 mmol, 1 equiv.), $Pd(OAc)_2$ (44.76 mg, 0.2 mmol, 0.02 equiv.), CuI (19 mg, 0.01 mmol, 0.01 equiv.), PPh_3 (104.6 mg, 0.4 mmol, 0.04 equiv.) in 25 mL of triethylamine was stirred under argon at room temperature. Then, (triisopropylsilyl)acetylene (2.46 mL, 10.97 mmol, 1.10 equiv.) was added dropwise. The mixture was stirred during 16 hours. After adding cyclohexane (20 mL), the catalyst was removed by filtration through a short pad of Celite, and the filtrate was washed with water (2x10 mL) and extracted with dichloromethane (20 mL) and finally the organic phase layers were dried with anhydrous $MgSO_4$, concentrated under reduced pressure and purified by chromatography on silica gel using petroleum ether/dichloromethane (6:4) as eluent to obtain 3.56 g (94 %) of the desired compound as a light brown solid. MP: 35 -36 °C.

1H NMR ($CDCl_3$): 7.28 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 6.58 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 3.78 (br. s, 2H), 1.11 (s, 21H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$): 146.8, 133.5, 114.6, 113.1, 108.0, 87.6, 18.8, 11.5.

HRMS (ESI) calculated for $C_{17}H_{27}NSi$ $[M+H^+]^+$: 274.4950, found: 274.2390.

²⁸² D. Marinelli, F. Fasano, B. Najjari, N. Demitri, D. Bonifazi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5503–5519.

Compound n° 7: 4-((triisopropylsilyl)ethynyl)benzenediazonium tetrafluoroborate²⁸³

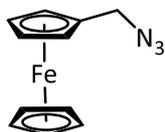
$C_{17}H_{25}BF_4N_2Si$
MW: 372.2896

Boron trifluoride etherate (0.52 mL, 4.39 mmol, 1.5 equiv.) was added to a solution of 4-((triisopropylsilyl)ethynyl)aniline (1 g, 3.66 mmol, 1 equiv.) in 30 mL of THF at an ice bath temperature. After 5 min stirring, tert-butyl nitrite (0.68 mL, 5.48 mmol, 1.2 equiv.) was added drop wise at 0°C. After 15 min stirring, the precipitated was filtered and washed with diethyl ether to afford the diazonium salt in 82 % yield as a beige solid.

MP: 124 – 125 °C.

NMR ¹H (CDCl₃): 8.41 (d, 2H, *J* = 8.92 Hz), 7.90 (d, 2H, *J* = 8.92 Hz), 1.16 (m, 21H).

NMR ¹³C ((CD₃)₂CO): 136.4, 135.1, 134.0, 115.0, 105.2, 105.1, 18.8, 11.8.

Compound n° 8: Azidomethylferrocene²⁸⁴

$C_{11}H_{11}FeN_3$
MW: 241.0750

A solution of ferrocenemethanol (50 mg, 0.23 mmol, 1 equiv.) and sodium azide (90 mg, 1.39 mmol, 6 equiv.) in glacial acetic acid (3 mL) was stirred at 50 °C for 3 hours. The reaction mixture was diluted in CH₂Cl₂ (50 mL) and the organic phase was washed with a saturated solution of NaHCO₃ (3 x 50 mL), dried with Na₂SO₄, filtered and evaporated under vacuum. The crude mixture was purified via chromatography on silica gel using ethyl acetate/cyclohexane (1:25) as eluent to afford 44 mg (79 %) of product as a dark red solid. MP: 42 – 43 °C.

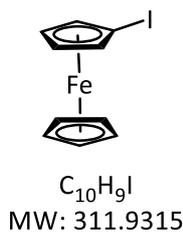
NMR ¹H (CDCl₃): 4.23 (m, 2H), 4.19 (m, 2H), 4.16 (s, 5H), 4.11 (s, 2H).

NMR ¹³C (CDCl₃): 82.2, 68.8, 68.6, 51.0.

HRMS (FAB+) calculated for C₁₁H₁₁FeN₃ [M]⁺: 241.0302, found: 241.0302.

²⁸³ Y. R. Leroux, H. Fei, J.-M. Noël, C. Roux, P. Hapiot, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14039–14041.

²⁸⁴ J. M. Casas-Solvas, A. Vargas-Berenguel, L. F. Capitán-Vallvey, F. Santoyo-González, *Organic Letters* **2004**, *6*, 3687–3690.

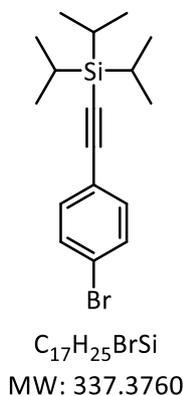
Compound n° 9: Iodoferrocene²⁸⁵

To a stirred, cooled (-78 °C) solution of ferrocene (1.86 g, 10.0 mmol, 1 equiv.) and t-BuOK (112 mg, 1.0 mmol, 0.1 equiv.) in THF (90 mL) was added t-BuLi (10.5 mL of a 1.9 M in pentane solution, 20.0 mmol, 2 equiv.) over 20 min. The reaction was stirred for 1 h at -78 °C and subsequently treated with a solution of I₂ (5.08 g, 20.0 mmol, 2 equiv.) in THF (40 mL). The mixture was stirred overnight at room temperature before addition of an aqueous saturated solution of Na₂S₂O₃ (20 mL) and extraction with ethyl acetate (3 × 100 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude residue was taken up in pentane (180 mL) and repeatedly washed with a saturated aqueous solution of FeCl₃ until the aqueous layer no longer took on the blue-green color of ferrocenium. The organic layer was dried over MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. Purification by flash chromatography on silica gel using petroleum ether gave 1.29 g (40 %) of product as a brown solid. MP: 48 – 49 °C.

¹H NMR (CDCl₃): 4.41 (t, 2H, *J* = 1.8 Hz), 4.19 (s, 5H), 4.15 (t, 2H, *J* = 1.8 Hz).

¹³C NMR (CDCl₃): 74.6, 71.1, 68.9, 39.8.

HRMS (APCI) calculated for C₁₀H₉I [M]⁺: 311.9098, found: 311.9084.

Compound n° 10: ((4-bromophenyl)ethynyl)triisopropylsilane²⁸⁶

A mixture of 1-bromo-4-iodobenzene (2.82 g, 9.97 mmol, 1 equiv.), Pd(OAc)₂ (44.76 mg, 0.2 mmol, 0.02 equiv.), CuI (19 mg, 0.01 mmol, 0.01 equiv.), PPh₃ (104.6 mg, 0.4 mmol, 0.04 equiv.) in 25 mL of triethylamine was stirred under argon at room temperature. Then, (triisopropylsilyl)acetylene (2.46 mL, 10.97 mmol, 1.10 equiv.) was added dropwise. The mixture was stirred during 16 hours. After an adding of cyclohexane (20 mL), the catalyst was removed by filtration through a short pad of Celite, and the filtrate was washed with water (2 x 10 mL) and extracted with dichloromethane (20 mL) and finally the organic phase layers were dried with anhydrous MgSO₄, concentrated under reduced pressure and purified by chromatography on silica gel using petroleum ether as eluent to obtain 3.20 g (95 %) of desired compound as a uncolored liquid.

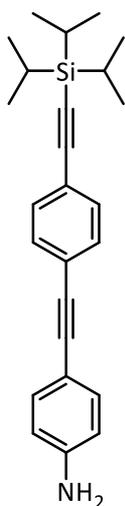
¹H NMR (CDCl₃): 7.50-7.28 (m, 4H), 1.11 (s, 21H).

¹³C NMR (CDCl₃): 133.5, 131.4, 122.5, 122.5, 105.8, 92.1, 18.7, 11.3.

HRMS (ESI) calculated for C₁₇H₂₅BrSi [M]⁺: 336.0909, found: 335.9758.

²⁸⁵ P. Srinivas, S. Prabhakar, F. Chevallier, E. Nassar, W. Erb, V. Dorcet, V. Jouikov, P. R. Krishna, F. Mongin, *New Journal of Chemistry* **2016**, *40*, 9441–9447.

²⁸⁶ D. Marinelli, F. Fasano, B. Najjari, N. Demitri, D. Bonifazi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5503–5519.

Compound n° 11: 4-(2-(4-(2-(triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)aniline²⁸⁷

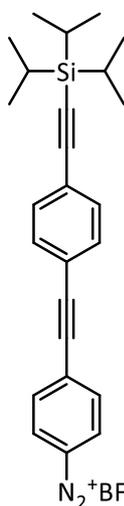
$C_{25}H_{31}NSi$
MW: 373.6150

A mixture of ((4-bromophenyl)ethynyl)triisopropylsilane (1.5 g, 4.45 mmol, 1 equiv.), Pd(OAc)₂ (20 mg, 0.09 mmol, 0.02 equiv.), CuI (9 mg, 0.04 mmol, 0.01 equiv.), PPh₃ (47 mg, 0.18 mmol, 0.04 equiv.) in 25 mL of triethylamine was stirred under argon. Then, 4-ethynylaniline (520 mg, 4.45 mmol, 1 equiv.) was added dropwise. The mixture was stirred at 40 °C during 24 hours. After an adding of cyclohexane (20 mL), the catalyst was removed by filtration through a short pad of Celite, and the filtrate was washed with water (2 x 10 mL) and extracted with dichloromethane (20 mL) and finally the organic phase layers were dried with anhydrous MgSO₄, concentrated under reduced pressure and purified by chromatography on silica gel using dichloromethane as eluent to obtain 1.43 g (86 %) of desired compound as an orange liquid.

¹H NMR (CDCl₃): 7.42 (s, 4H), 7.33 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 6.64 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 3.83 (br. s, 2H), 1.13 (s, 21H).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): 133.5, 131.4, 122.5, 122.5, 105.8, 92.1, 18.7, 11.3.

HRMS (ESI+) calculated for C₂₅H₃₁NSi [M]⁺: 373.2226, found: 373.2224.

Compound n° 12: 4-(2-(4-(2-(triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)benzenediazonium tetrafluoroborate

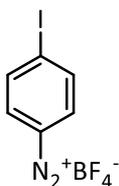
$C_{25}H_{29}BF_4N_2Si$
MW: 472.4096

Boron trifluoride etherate (0.12 mL, 1 mmol, 1.5 equiv.) was added to a solution of 4-(2-(4-(2-(triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)aniline (250 mg, 0.67 mmol, 1 equiv.) in 30 mL of THF at an ice bath temperature. After 5 min stirring, tert-butyl nitrite (0.1 mL, 0.8 mmol, 1.2 equiv.) was added drop wise at 0°C. After 15 min stirring, the solution was concentrated under reduced pressure and the precipitated was filtered and washed with diethyl ether to afford the diazonium salt in 97 % yield as a yellow powder. MP: 117 – 118 °C.

NMR ¹H ((CD₃)₂CO): 8.91 (d, 2H, *J* = 9.1 Hz), 8.21 (d, 2H, *J* = 9.1 Hz), 7.69 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 7.62 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 1.15 (d, 21H, *J* = 2.3 Hz).

NMR ¹³C ((CD₃)₂CO): 136.9, 134.8, 134.1, 133.3, 133.1, 126.1, 122.0, 114.6, 107.2, 100.8, 94.7, 89.9, 19.0, 12.0.

²⁸⁷ J. Liang, R. E. G. Smith, A. Vezzoli, L. Xie, D. C. Milan, R. Davidson, A. Beeby, P. J. Low, S. J. Higgins, B. Mao, et al., *Electrochim. Acta* **2016**, 220, 436–443.

Compound n° 13: p-Iodobenzenediazonium tetrafluoroborate

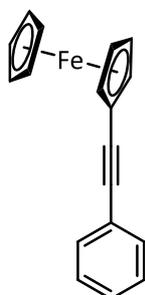
$C_6H_4BF_4IN_2$
MW: 317.8201

Boron trifluoride etherate (6.85 mmol, 1.5 equiv.) was added to a solution of 4-iodoaniline (4.57 mmol, 1 equiv.) in 20 mL of THF at an ice bath temperature. After 5 min stirring, tert-butyl nitrite (5.48 mmol, 1.2 equiv.) was added drop wise at 0°C. After 15 min stirring, the precipitated was filtered and washed with diethyl ether to afford the diazonium salt in 90 % yield as a beige solid. MP: 125 - 126 °C.

NMR 1H ($(CD_3)_2SO$): 8.43 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 8.35 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz).

NMR ^{13}C ($(CD_3)_2SO$): 140.2, 132.9, 115.2, 113.7.

HRMS (FAB+) calculated for $C_6H_4IN_2^+$ $[M]^+$: 230.9414, found: 230.9421.

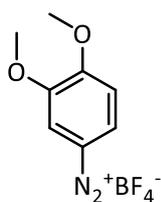
Compound n° 16: Ferrocenylphenylacetylene²⁸⁸

$C_{18}H_{14}Fe$
MW: 286.1550

The complex $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (72 mg, 0.1 mmol), CuI (21 mg, 0.1 mmol), and iodobenzene (2.10 g, 10 mmol) were suspended in diethylamine (50 mL) and carefully degassed by several vacuum-argon cycles. To the resulting clear solution was added ethynylferrocene (2.11 g, 10 mmol), and the mixture was stirred at room temperature for 16 h. Excess amine was evaporated under reduced pressure, and the solid residue was chromatographed on a silica column using diethyl ether in cyclohexane (1:5) as the eluent. Evaporation of the first colored band afforded 2.55 g (89 %) of the product as a brown solid. MP: 126-127 °C.

1H NMR ($CDCl_3$): 7.46-7.51 (m, 2H), 7.27-7.35 (m, 3H), 4.50 (t, 2H), 4.24 (s, 5H), 4.23 (t, 2H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$): 131.4, 128.3, 127.6, 123.9, 88.3, 85.7, 71.4, 69.9, 68.8, 65.2.

Compound n° 17: 3,4-dimethoxybenzenediazonium tetrafluoroborate²⁸⁹

$C_8H_9BF_4N_2O_2$
MW: 251.9756

Boron trifluoride etherate (9.79 mmol, 1.5 equiv.) was added to a solution of 3,4-dimethoxyaniline (6.53 mmol, 1 equiv.) in 20 mL of THF at an ice bath temperature. After 5 min stirring, tert-butyl nitrite (7.83 mmol, 1.2 equiv.) was added drop wise at 0°C. After 15 min stirring, the precipitated was filtered and washed with diethyl ether to afford the diazonium salt in 90% yield as a black powder. MP: 123 - 124 °C.

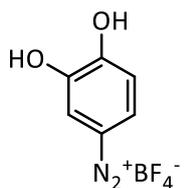
NMR 1H ($(CD_3)_2CO$): 8.55 (dd, 1H, $J = 9.1, 2.5$ Hz), 8.22 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz), 7.56 (d, 1H, $J = 9.0$), 4.17 (s, 3H), 3.99 (s, 3H).

NMR ^{13}C ($(CD_3)_2CO$): 161.7, 151.2, 131.9, 114.4, 113.4, 103.2, 57.8, 57.3.

HRMS (FD+) calculated for $C_8H_9N_2O_2$ $[M+H]^+$: 165.0653, found: 165.0664.

²⁸⁸ M. Rosenblum, N. Brawn, J. Papenmeier, M. Applebaum, *Journal of Organometallic Chemistry* **1966**, 6, 173–180.

²⁸⁹ N. H. Nguyen, C. Cougnon, F. Gohier, *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, 74, 3955–3957.

Compound n° 18: 3,4-dihydroxybenzenediazonium tetrafluoroborate²⁹⁰

$C_6H_5BF_4N_2O_2$
MW: 223.9216

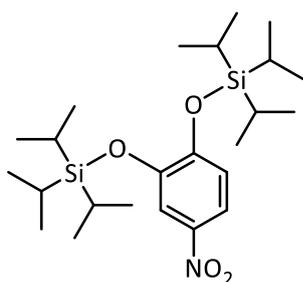
3,4-dimethoxybenzenediazonium tetrafluoroborate (1 mmol, 1 equiv.) was dissolved in 3 mL of toluene under argon atmosphere. Then 1 M boron tribromide in dichloromethane (3 mmol, 3 equiv.) was slowly added at room temperature to the solution and the mixture was stirred for 1 hour at 40 °C. After cooling, methanol (1 mL) was added. After 5 minutes stirring, the mixture was concentrated under reduced pressure to give a dark residue, which was recrystallized from methanol/ether. The product was obtained in 84 % yield as a brown solid.

MP: 130 - 131 °C.

NMR ¹H (D₂O): 8.06 (dd, 1H, *J* = 9.0, 2.6 Hz), 7.79 (d, 1H, *J* = 2.6 Hz), 7.18 (d, 1H, *J* = 9.0 Hz).

NMR ¹³C ((CD₃)₂CO): 161.9, 148.9, 130.7, 118.9, 117.3, 100.1.

HRMS (FD+) calculated for C₆H₅N₂O₂ [M+H]⁺: 136.0273, found: 136.0267.

Compound n° 19: 3,4-bis((triisopropylsilyl)oxy)nitrobenzene

$C_{24}H_{45}O_4Si_2$
MW: 467.7970

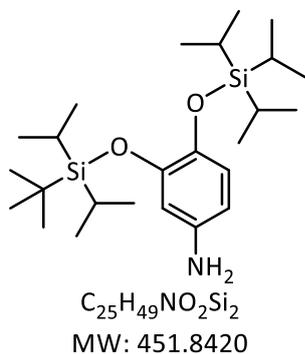
A solution of 4-nitrocatechol (1.16 g, 7.48 mmol, 1 equiv.), triisopropylchlorosilane (4 mL, 18.67 mmol, 2.5 equiv.), imidazole (1.3 g, 19.10 mmol, 2.5 equiv.) and dimethylaminopyridine (82 mg, 0.67 mmol, 0.1 equiv.) in DMF (35 mL) was stirred at room temperature for 16 h. The reaction solution was poured into water (50 mL) and extracted with ethyl acetate (2 x 50 mL). The organic layers were combined and washed with water (2 x 50 mL), dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated under reduced pressure to give a yellow oil. The crude reaction mixture was purified with chromatography on silica gel using petroleum ether/dichloromethane (1:1) as eluent to afford 3.03 g (87 %) of product as a pale yellow solid.

MP: 54 – 55 °C.

NMR ¹H (CDCl₃): 7.74 (dd, 2H, *J* = 6.5, 2.6 Hz), 6.86 (d, 1H, *J* = 9.5 Hz), 1.34 (dsept, 6H, *J* = 14.4, 7.0, 3.9 Hz), 1.13 (d, 18H, *J* = 2.4 Hz), 1.11 (d, 18H, *J* = 2.3 Hz).

NMR ¹³C (CDCl₃): 153.8, 147.1, 141.3, 118.9, 117.5, 115.1, 18.0, 18.0, 13.3, 13.1.

²⁹⁰ N. H. Nguyen, C. Cougnon, F. Gohier, *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74*, 3955–3957.

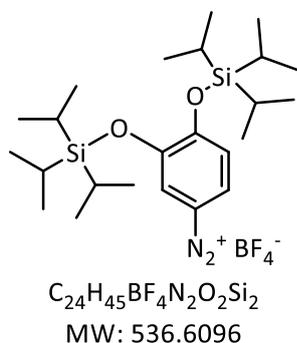
Compound n° 20: 3,4-bis((triisopropylsilyl)oxy)aniline

A suspension of 3,4-bis((triisopropylsilyl)oxy)nitrobenzene (1.5 g, 3.21 mmol, 1 equiv.) and 10% palladium on activated carbon (35 mg, 0.3 mmol, 0.1 equiv.) in ethanol (55 mL) was evacuated and flushed with hydrogen gas (1 atm). The suspension was stirred under an atmosphere of hydrogen gas for at 40 °C during 16 hours. The reaction mixture was then evacuated, flushed with argon and then filtered through celite (50 g) with ethanol (200 mL). The filtrate was concentrated under reduced pressure and the resulting crude oil was purified on column chromatography using dichloromethane as eluent to afford 1.10 g (78 %) of product as a brown solid. MP: 62 – 63 °C.

NMR 1H ($CDCl_3$): 6.62 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 6.24 (d, 1H, $J = 2.7$ Hz), 6.12 (dd, 1H, $J = 8.4, 2.8$ Hz), 3.30 (br. s, 2H), 1.27 (m, 6H), 1.11 (m, 36H).

NMR ^{13}C ($CDCl_3$): 147.4, 140.0, 120.3, 108.5, 107.8, 18.1, 13.3.

HRMS (ESI+) calculated for $C_{25}H_{49}NO_2Si_2$ $[M+H]^+$: 451.3302, found: 451.3308.

Compound n° 21: 3,4-bis((triisopropylsilyl)oxy)benzenediazonium tetrafluoroborate

Boron trifluoride etherate (0.2 mL, 1.71 mmol, 1.5 equiv.) was added to a solution of 3,4-dimethoxyaniline (500 mg, 1.14 mmol, 1 equiv.) in 30 mL of THF at an ice bath temperature. After 5 min stirring, tert-butyl nitrite (0.16 mL, 1.37 mmol, 1.2 equiv.) was added drop wise at 0°C. After 15 min stirring, the precipitated was filtered off and washed with diethyl ether to afford the diazonium salt in 68 % yield as a black oil.

NMR 1H ($(CD_3)_2CO$): 7.45 (d, 1H, $J = 9.0$ Hz), 6.96 (d, 1H, $J = 9.0$ Hz), 6.13 (s, 1H), 1.42 (dsept, 6H, $J = 14.0, 6.6$ Hz), 1.31 (m, 36H).

NMR ^{13}C ($CDCl_3$): 162.4, 145.8, 130.9, 120.3, 118.4, 99.2, 17.2, 11.7.

Articles publiés

Article n°1 :

**A generic monolayer platform for the functionalization of surfaces through
Sonogashira coupling**

Ewen Touzé, Frédéric Gohier, Sylvie Dabos-Seignon, Tony Breton, Charles Cougnon*

Synthetic Metals **2018**, *Just Accepted*.

A generic monolayer platform for the functionalization of surfaces through Sonogashira coupling.

Ewen Touzé, Frédéric Gohier, Sylvie Dabos-Seignon, Tony Breton and Charles Cougnon*

Laboratoire MOLTECH-Anjou, Université d'Angers, UMR CNRS 6200, 2 bd Lavoisier, 49045 ANGERS cedex, France.

charles.cougnon@univ-angers.fr, Fax: +33 (0)2 41 73 54 05

RECEIVED DATE (to be automatically inserted after your manuscript is accepted if required according to the journal that you are submitting your paper to)

ARTICLE INFO

Keywords:
Diazonium salts
Modified electrode
Monolayer
Sonogashira coupling
Ferrocene
Carbon

ABSTRACT

Different modified glassy carbon electrodes prepared by electroreduction of diazonium salts were post-functionalized by Sonogashira cross-coupling reactions with ferrocenyl moieties to elucidate how the packing of ferrocene redox centers are impacted by the structure of the chemically addressable underlying layers. Herein, the reactivity of iodophenyl and ethynylphenyl-terminated carbon electrodes towards the Sonogashira coupling with ethynylferrocene and iodoferrocene was examined and multilayer and monolayer underlying chemically addressable platforms were compared. The modified electrodes were examined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis and atomic force microscopy (AFM) experiments were achieved to ascertain if multi or monolayers were obtained. After Sonogashira cross-coupling with the redox-active subunits, the modified electrodes were examined by cyclic voltammetry. A novel strategy to prepare an iodophenyl monolayer reactive platform suitable for post-functionalization by Sonogashira reaction is presented, providing a facile and efficient route to attach a molecule on surface in a fully conjugated fashion.

1. Introduction

Chemically modified surfaces have been attracting increasing attention over the two past decades due to their potential in many applications in areas such as energy [1], corrosion protection [2], sensing [3], molecular electronics [4], antifouling coatings [5] and in the health field for both efficient diagnostic tools and screening new drugs [6]. Nevertheless, direct grafting of surfaces by electrochemical or spontaneous procedures is not always possible and strategies based on the post-functionalization of surfaces are sometimes unavoidable due to low reactivity of surfaces such as diamond, or because of undesirable side reactions between the anchoring functional group and the reactive “head-group” introduced on the surface [7]. To this end, a two-step approach is commonly used, consisting to graft a first functional group onto the surface, which is further employed to attach the desirable functionality. Ideally, following the preparation of the chemically addressable surface, smooth chemical conditions and rapid quantitative coupling reactions are needed for complete coverage of the substrate with the desirable functionality. By combining diazonium grafting and coupling reaction, such as peptide coupling, copper-catalyzed ligation of azides and alkynes or thiol-ene click chemistry, stable and densely functionalized chemical assemblies can be obtained [8-10]. However, these procedures ruin the molecular conjugation due to the formation of a saturated link between the addressable functionality and the terminal “head-group”. It was recognized that molecules can be attached to the surface in a fully conjugated fashion by coupling reactions such as Pd-catalyzed Suzuki, Stille and Sonogashira cross-coupling reactions [11-17], resulting in an improved electronic communication between the substrate and the “head-group”. Unfortunately, diazonium chemistry for the preparation of the chemically addressable surface most often

produced multilayers with ill-defined structure and complex molecular connectivity that ruins the electronic properties of the modified surface [18,19]. As such, the development of new methods for the production of robust and well-defined modified electrodes are challenging for molecular electronic applications and this interest is further enhanced by the possibility of building monolayer platform for the post-functionalization.

In the present work, two recent procedures of building monolayers were tested for the post-functionalization by Sonogashira coupling. An iodophenyl monolayer was obtained from a nitro-terminated monolayer deposited onto the surface of a carbon electrode by using a radical scavenger such as the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), as it was previously reported [20], and a terminal alkyne monolayer was prepared by using the protection/deprotection strategy published by P. Hapiot and Y. Leroux [21]. The iodophenyl and ethynylphenyl-tethered monolayers were reacted with ethynylferrocene and iodoferrocene, respectively, to attach the ferrocenyl group with continuous conjugation and rigid structure along with the chemically addressable surface through the formation of an ethynyl bridge between the aromatic rings. Results were compared to the reactivity of an iodophenyl multilayer decorated carbon electrode obtained by electroreduction of the iodophenyldiazonium salt. This latter modified electrode serves as a reactive surface test to evaluate the impact of the structure of the underlying addressable surface on the packing of redox active ferrocene subunits after coupling. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), AFM experiments and electrochemical techniques were used to analyse the derivatized surfaces. Results demonstrated that the Sonogashira coupling occurs only with the iodophenyl-modified electrodes and that an iodophenyl monolayer is obtained with the sequential procedure starting from the electroreduction of 4-nitrobenzenediazonium salt in the presence of DPPH, following by multistep chemical transformations of nitro groups into iodines.

2. Experimental

2.1 Reagents, solvents and surfaces.

Boron trifluoride etherate ($\geq 46\%$ BF₃ basis), 4-iodoaniline (98%), t-BuLi (1.9 M in pentane), tert-butyl nitrite (90%), ethynylferrocene (97%), ferrocenemethanol (97%), MgSO₄ (98%), ferrocene (98%), FeCl₃ (97%), Pd(OAc)₂ (98%), Pyrrolidine (99.5%), 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate (97%) were purchased from Aldrich. Sodium azide (99%), t-BuOK (98%), CuI (98%) and PPh₃ (99%) was received from ACROS, PdCl₂ (99.9%) was received from STREM, triisopropylsilylacetylene (97%) and Na₂SO₄ (99%) were purchased from Alfa Aesar and 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) were purchased from SIGMA. Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Aldrich) and acetonitrile (HPLC grade, Carlo Erba) were used as received for electrochemical studies. Triethylamine (99.5%) from Aldrich, Tetrahydrofuran (THF, HPLC grade), diethyl ether (Analysis grade), ethyl acetate (Reagent grade), Dichloromethane (DCM, HPLC grade), cyclohexane (Reagent grade), petroleum ether (Reagent grade), dichloromethane (DCM, Reagent grade) from Carlo Erba and glacial acetic acid (Reagent grade) from Fischer were used for chemical reactions or sonication steps before analysis. (CD₃)₂SO (99.9%) and CDCl₃ (99.8%) from Aldrich were used for NMR analysis.

Glassy carbon (GC) electrodes from Bioanalytical Systems Inc. (model MF-2012; 3 mm in diameter) were used for cyclic voltammetry. GC sheets from Alfa Aesar were used for XPS and pyrolyzed photoresist film (PPF), prepared according to a published procedure [22], was used for atomic force microscopy (AFM).

2.2 Synthesis of aryldiazonium salts

4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate was commercially available and used as received.

Synthesis of 4-iodobenzenediazonium tetrafluoroborate. Boron trifluoride etherate (6.85 mmol, 1.5 equiv.) was added to a solution of 4-iodoaniline (4.57 mmol, 1 equiv.) in 20 mL of THF at an ice bath temperature. After 5 min stirring, tert-butyl nitrite (5.48 mmol, 1.2 equiv.) was added drop wise at 0°C. After 15 min stirring, the precipitated was filtered and washed with diethyl ether to afford the diazonium salt in 90% yield as a beige solid. ¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO): δ (ppm) = 8.43 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 8.35 (d, 2H, J = 9.0 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂SO): δ (ppm) = 140.2, 132.9, 115.2, 113.7. MP: 125 - 126°C.

Synthesis of 4-((triisopropylsilyl)ethynyl)aniline and 4-((triisopropylsilyl)ethynyl)benzenediazonium tetrafluoroborate [21,23]. First, 4-((triisopropylsilyl)ethynyl)aniline was obtained under argon atmosphere by dropwise addition of triisopropylsilylacetylene (2.46 mL, 10.97 mmol, 1.10 equiv.) in a mixture of 4-iodoaniline (2.18 g, 9.97 mmol, 1 equiv.), Pd(OAc)₂ (44.76 mg, 0.2 mmol, 0.02 equiv.), CuI (19 mg, 0.01 mmol, 0.01 equiv.), PPh₃ (104.6 mg, 0.4 mmol, 0.04 equiv.) in 25 mL of triethylamine at room temperature. Then, stirring for 16 h, cyclohexane (20 mL) was added and the catalyst was removed by filtration through a short pad of Celite. The filtrate was washed with water (2 x 10 mL) and extracted with DCM (20 mL) and finally the organic phase layers were dried with anhydrous MgSO₄, concentrated under reduced pressure and purified by chromatography on silica gel using petroleum ether/dichloromethane (6:4, v/v) as eluent to obtain 4-

((triisopropylsilyl)ethynyl)aniline in 94% yield as a light brown solid. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.28 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 6.58 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 3.78 (br. s, 2H), 1.11 (s, 21H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 146.8, 133.5, 114.6, 113.1, 108.0, 87.6, 18.8, 11.5. MP: 35 - 36°C.

To prepare 4-((triisopropylsilyl)ethynyl)benzenediazonium tetrafluoroborate, boron trifluoride etherate (0.52 mL, 4.39 mmol, 1.5 equiv.) was added to a solution of 4-((triisopropylsilyl)ethynyl)aniline (1 g, 3.66 mmol, 1 equiv.) in THF (30 mL) at an ice bath temperature. After 5 min stirring, tert-butyl nitrite (0.68 mL, 5.48 mmol, 1.2 equiv.) was added drop wise at 0°C. After 15 min stirring, the precipitated was filtered and washed with diethyl ether to afford the diazonium salt in 82 % yield as a beige solid. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.41 (d, 2H, J = 8.92 Hz), 7.90 (d, 2H, J = 8.92 Hz), 1.16 (m, 21H). ^{13}C NMR (100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ (ppm) = 136.4, 135.1, 134.0, 115.0, 105.2, 105.1, 18.8, 11.8. MP: 124 - 125°C.

2.3 Synthesis of ferrocenyl coupling partners

Ethynylferrocene was commercially available and used as received.

Synthesis of azidomethylferrocene [24]. A solution of ferrocenemethanol (50 mg, 0.23 mmol) and sodium azide (90 mg, 1.39 mmol, 6 equiv.) in glacial acetic acid (3 mL) was stirred at 50 °C for 3 h. The reaction mixture was diluted in CH_2Cl_2 (50 mL) and the organic phase was washed with a saturated solution of NaHCO_3 (3 x 50 mL), dried with Na_2SO_4 , filtered and evaporated under vacuum. The crude was purified via SiO_2 chromatography using ethyl acetate/cyclohexane (1:25 v/v) as eluent to afford the azidomethylferrocene in 79% yield as a dark red solid.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.23 (m, 2H), 4.19 (m, 2H), 4.16 (s, 5H), 4.11 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 82.2, 68.8, 68.6, 51.0. MP: 42 - 43°C.

Synthesis of iodoferrocene [25]. A 1.9 M solution of t-BuLi in pentane (10.5 mL, 20.0 mmol, 2 equiv.) was gradually added to a cooled (-78 °C) solution of THF (90 mL) containing ferrocene (1.86 g, 10.0 mmol, 1 equiv.) and t-BuOK (112 mg, 1.0 mmol, 0.1 equiv.). The reaction was stirred for 1 h at -78 °C and subsequently treated with a solution of I_2 (5.08 g, 20.0 mmol, 2 equiv.) in THF (40 mL). The mixture was stirred overnight at room temperature before addition of an aqueous saturated solution of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (20 mL) and extraction with ethyl acetate (3 x 100 mL). The combined organic layers were dried over MgSO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. The crude residue was taken up in pentane (180 mL) and repeatedly washed with a saturated aqueous solution of FeCl_3 until the blue-green color of ferrocenium in the aqueous phase disappears. The organic layer was dried over MgSO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. Purification by flash chromatography on silica gel using petroleum ether affords the iodoferrocene in 40% yield as a brown solid.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.41 (t, 2H, J = 1.8 Hz), 4.19 (s, 5H), 4.15 (t, 2H, J = 1.8 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 74.6, 71.1, 68.9, 39.8. MP: 48 - 49°C.

2.4 Preparation of the addressable modified electrodes

Before modification, glassy carbon electrodes were polished using 0.04 μm alumina from Buehler and sonicated in water and acetonitrile for 5 min.

Iodophenyl functionalized carbon electrodes. A glassy carbon electrode was modified by recording 10 CVs from 0.2 V to -0.7 V vs. Ag/AgNO_3 at 50 mV/s in a 1 mM 4-iodobenzenediazonium tetrafluoroborate solution in acetonitrile + 0.1 M Bu_4NPF_6 . To obtain a iodophenyl monolayer, a glassy carbon electrode was first modified by recording 2 CVs from 0.4 V to -0.7 V vs. Ag/AgNO_3 at 50 mV/s in a 1 mM 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate solution in acetonitrile + 0.1 M Bu_4NPF_6 in the presence of 2 mM DPPH as radical scavenger, according to a previously published procedure [20]. Next, the nitrophenyl moieties attached to the surface were transformed into iodophenyl by a multistep procedure combining an electrochemical reduction of the nitro into amine by recording 3 CVs from 0V to -1 V vs. Ag/AgNO_3 at 50 mV/s in 0.1 M H_2SO_4 at 50 mV/s and a Sandmeyer reaction to convert the phenylamine-tethered surface into iodophenyl-tethered surface. For this latter chemical transformation, the amine-terminated electrode was dipped in a Schlenk containing acetonitrile (1 mL) with p-toluenesulfonic acid (0.3 mmol). After cooling the mixture to 0°C, NaNO_2 (0.2 mmol) and KI (0.25 mmol) were successively added for generating in situ the diazonium salt on surface and substituted the diazonium group by iodine. After 20 min stirring at 0°C, the mixture progressively return at ambient temperature. Then, the modified electrode was removed from the mixture and successively sonicated in water and acetonitrile for 5 min, before drying at 70°C for 30 min.

Ethynylbenzene functionalized carbon electrodes. A glassy carbon electrode was modified by recording 10 CVs from 0 V to -0.7 V vs. Ag/AgNO_3 at 100 mV/s in a 1 mM 4-((triisopropylsilyl)ethynyl)benzenediazonium tetrafluoroborate solution in acetonitrile + 0.1 M Bu_4NPF_6 . After 5 min sonication in acetonitrile, the modified electrode was immersed in a 0.01 M tetrabutylammonium fluoride (TBAF) solution in THF for 20 min to remove the silyl groups and obtained an ethynylphenyl-terminated carbon electrode.

2.5 Protocol for the Sonogashira cross-coupling reaction on the modified electrodes

Before to be engaged in Sonogashira cross-coupling reactions, the modified carbon electrodes were sonicated in THF for 5 min. All Sonogashira cross-coupling reactions were achieved in a Schlenk under argon inert atmosphere with a “copper-free” protocol to avoid the formation of diacetylenes compounds resulting to a competitive oxidative coupling of acetylenes catalyzed by copper ions [21,26]. The modified carbon electrodes were introduced in a Schlenk containing 0.24 mmol of the ferrocenyl coupling partner (ethynylferrocene or iodoferrocene) in a THF-water mixture (10 mL, 2:5 v/v) in the presence of PdCl₂ (24 μmol, 0.1 equiv.) as catalyst and pyrrolidine (0.82 mL, 10 mmol) as base. After heating for 24 h at 50°C, the carbon electrodes were successively washed by sonication in THF, DCM and acetonitrile for 5 min before studied.

2.6 Electrochemical study and surface characterization of post-functionalized carbon electrodes

Electrochemical measurements were achieved at room temperature in a three-electrode cell containing acetonitrile + 0.1 M nBu₄NPF₆. The counter electrode was a platinum wire and the working electrode was a GC or a PPF electrode depending on the experiment. All potential values were referred to the Ag/AgNO₃ system. For cyclic voltammetry in 0.1 M H₂SO₄, the Ag/AgCl reference electrode was used. A bipotentiostat from CH Instruments (model 920C) was used. For the surface characterization experiments, carbon electrodes were sonicated for 5 min in acetonitrile before analysis. XPS measurements were performed with a Kratos Axis Ultra spectrometer using a Al Kα monochromatic beam working at 1486.6 eV. All spectra were recorded with an angle of 90°, with a lower pressure than 10⁻⁸ mbar, without neutralizer, in the constant energy mode with a step of 0.1 eV at a pass energy of 20 eV. Data treatment was performed with CasaXPS software, using a Shirley background as baseline, and all spectra were calibrated taking 284.5 eV (graphite like carbon) as a reference binding energy. AFM studies were carried out using the NanoObserver microscope from CSInstruments in tapping mode. The acquired images were processed with the Gwyddion free SPM data analysis software. The thickness of the deposited layer on PPF was evaluated from the profile obtained by scratching the surface with the AFM tip in contact mode.

3. Results and discussion

3.1 Electrografting of a glassy carbon electrode by reduction of 4-iodobenzene diazonium salt for post-functionalization by the Sonogashira cross-coupling reaction

A popular strategy for electrode modification is the arylation of conducting surfaces by electroreduction of diazonium salts, producing strong C-C bonds between the aryl groups and the surface to furnish robust and permanent modified electrodes [27]. The main advantage of this method is that a wide variety of functionalities can be introduced on conducting surfaces, offering potentiality for building complex surfaces by post-functionalization. Unfortunately, diazonium chemistry for the preparation of chemically addressable surfaces most often produced multilayers with ill-defined molecular connectivity, because of the high reactivity of the electrogenerated aryl radical and the possibility of electrophilic attack of the diazonium salt on the first attached molecules, resulting in a mixture of C-C and azo bonds [28]. However, post-functionalization of surfaces to achieved tailor-made materials requires a well-ordered and organized chemically addressable monolayer, so that the preparation of monolayers by diazonium chemistry remains challenging. In particular for molecules with extended conjugation for which the bonding situation is crucial to the electronic communication through the organic layer. A popular approach for building electrode-organic assemblies with extended conjugated framework is to engage iodophenyl attached groups in Pd-catalyzed cross-coupling reactions, such as Sonogashira coupling [29].

In the Figure 1, a glassy carbon surface is modified by reduction of a 1 mM solution of 4-iodobenzediazonium salt in acetonitrile + 0.1 M Bu₄NPF₆ without taking special precautions to control the layer structure. In such conditions, a compact and uniform film having a “polyiodophenyl” structure is expected (Figure 1a). The depth-profiling carried out on a modified PPF surface by scratching a small section of the attached film with an AFM tip demonstrates that an organic layer with as thickness of 4.84 nm ± 0.44 nm is obtained (Figure 1b), in good accordance with results previously reported by M. Mayor [16].

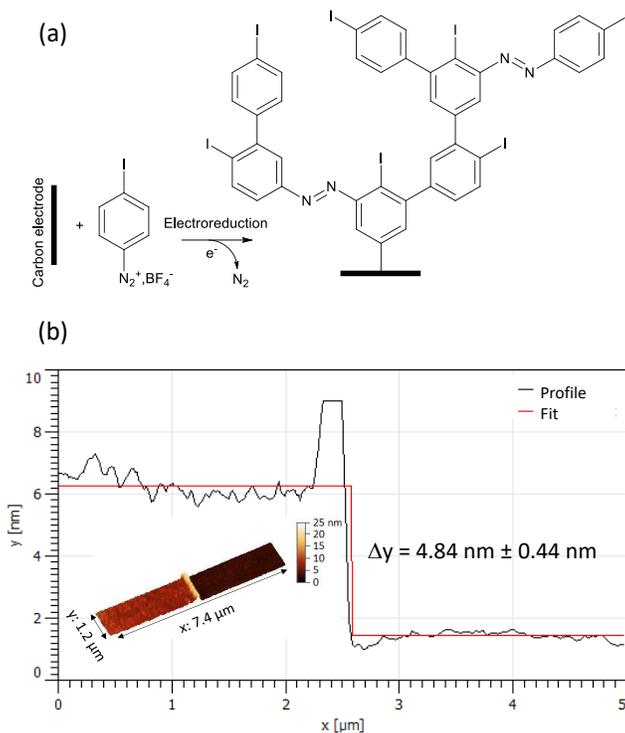


Figure 1: (a) Hypothetized complex molecular connectivity for a multilayer typically obtained by diazonium reduction. (b) Depth profiling achieved by AFM on a PPF surface modified by electrochemical reduction of a 1 mM 4-iodobenzene diazonium tetrafluoroborate solution in acetonitrile + 0.1 M Bu₄NPF₆.

When such carbon-iodophenyl assembly undergoes a Sonogashira coupling reaction with ethynylferrocene, a “mirror-image” cyclic voltammogram (CV) is obtained in acetonitrile, demonstrating that the Sonogashira reaction occurs in our conditions (Figure 2). By integrating the area under the CV recorded at 100 mV/s, a surface coverage of 2.9×10^{-10} mol/cm² is determined, suggesting that only the aryl iodides exposed at the top of the underlying chemically addressable iodophenyl multilayer are accessible to form C-C bond in the Sonogashira cross-coupling reaction, resulting in a ferrocene-tethered surface spaced from the electrode surface by a distance approximately equal to the thickness of the multilayer (Figure 2a). Note that all the CVs showed in this work, as well as all the surface coverages, were only for the tenth CV where the response of the modified electrode stabilizes. To both improve the connectivity between the underlying layer and the ferrocene subunits and reduce the distance between the redox groups and the electrode surface, monolayers were prepared for the Sonogashira coupling.

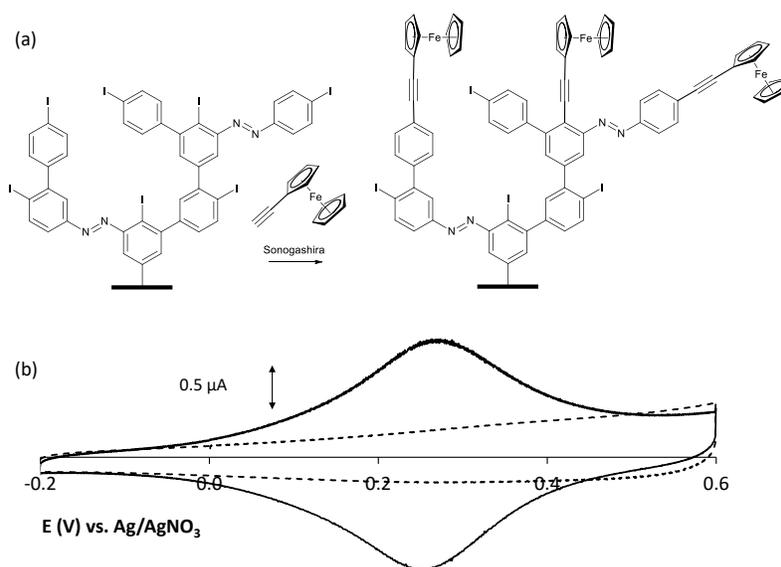


Figure 2: (a) Hypothetized top layer of ferrocenyl moieties by post-functionalization of a chemically addressable multilayer. (b) CVs recorded at 100 mV/s in acetonitrile + 0.1 M Bu₄NPF₆ on a iodomultilayer-modified GC electrode after Sonogashira coupling with ethynylferrocene (solid line) and unmodified GC electrode (dotted line).

3.2 Preparation of a terminal-alkyne-monolayer platform for the Sonogashira cross-coupling reaction

A very popular and efficient method to obtain monolayers by diazonium chemistry is to use bulky substituents on the phenyl ring to avoid the radical attack on the first grafted molecules [30]. An elegant alternative of this strategy is to use bulky protecting groups to reduce the surface modification to the formation of a monolayer deposit. Next, the desirable functionality is restored by deprotection [21,31,32]. Similarly to the work of Y. Leroux and P. Hapiot, an ethynylbenzenediazonium salt protected with a cumbersome triisopropylsilyl (TIPS) group is reduced on a glassy carbon electrode and after deprotection by TBAF treatment, an ethynylphenyl monolayer is obtained (Figure 3a). At different stages of the modification procedure, the organic layer was studied by XPS to ensure that its chemical composition is in accordance with the expected structures. Figure 3b presents the Si2p core level XPS spectra for a modified glassy carbon sheet before and after deprotection, compared to the unmodified carbon electrode. After modification, a peak at around 101.1 eV provides evidence of the introduction of triisopropylsilylbenzene units, while a net decrease of this peak after TBAF treatment demonstrates that the deprotection of silyl groups was achieved efficiently in our conditions [32].

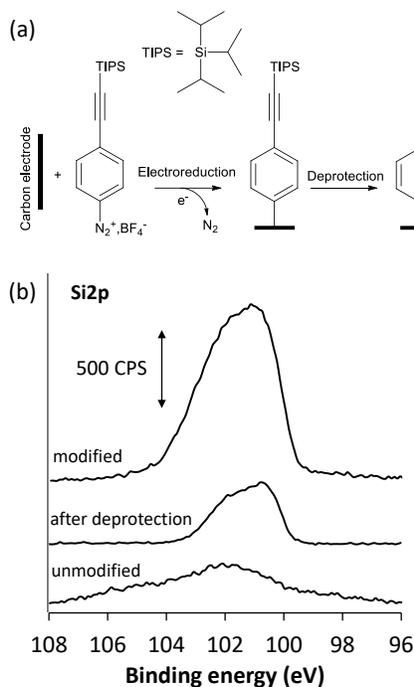


Figure 2 : (a) Strategy used to modify a GC electrode with an ethynyl-terminated monolayer. (b) Si2p core level XPS spectra for a triisopropylsilylbenzene-functionalized GC surface before and after deprotection, compared to unmodified GC surface.

To ensure that the acetylene-terminated groups still remain on the surface after deprotection, the ethynylphenyl-terminated carbon electrode was first reacted with an azidomethylferrocene as a coupling partner for examining the well-known on-surface click chemistry reaction (Figure 4a). As observed in Figure 4b, the azide-alkyne cycloaddition provides a symmetrically shaped CV, to which an electrochemical surface coverage of 2.8×10^{-10} mol/cm² corresponds, accompanied by the presence of a strong contribution of Fe(II) in the Fe2p core level XPS spectrum with peaks at binding energies of 707.9 eV and 720.6 eV (Figure 4c) [33]. These results are in good agreement with the literature and confirm the formation of a bimolecular layer onto the surface, as it was previously demonstrated by AFM experiments [34]. Unfortunately, when such reactive surface undergoes Sonogashira cross-coupling with iodoferrrocene, a reversible system, centered at around 0.2 V, is observed on the first CV, but rapidly decreased in current intensity along repetitive CVs, until it disappears at the tenth CV (Figure 4b). Note that this Sonogashira cross-coupling reaction was unsuccessfully attempted in solution under the same conditions. Importantly, as shown in Figure 4c, the corresponding Fe2p XPS spectrum shows only a Fe(III) contribution [35], accompanied by a strong Pd(0) peak visible in the wide XPS survey spectrum (Figure S1). An explanation could be an impossible insertion of the acetylene compound into the Pd-I bond because of the presence of the neighbouring ferrocene group acting as a reducing species.

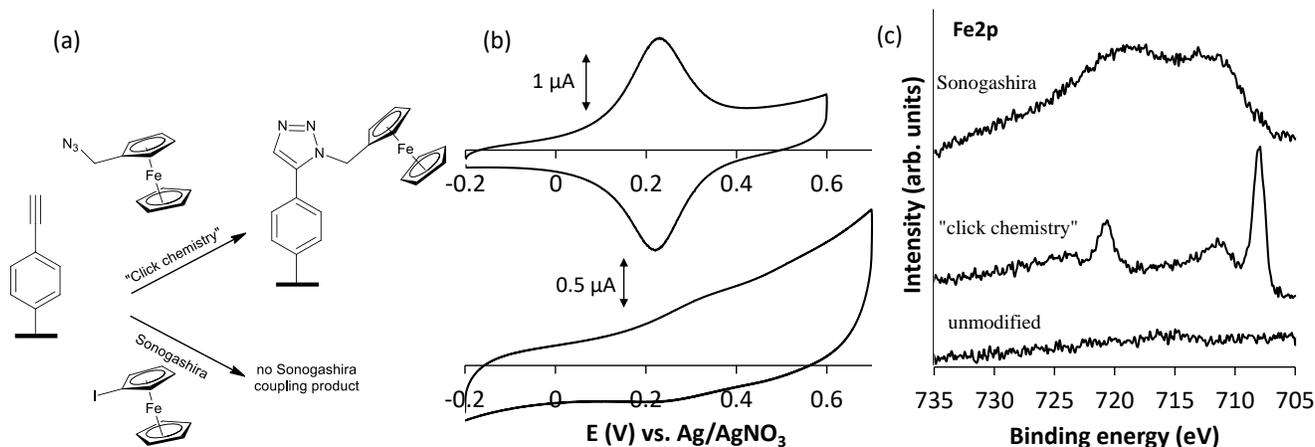


Figure 3: (a) Post-functionalization of the ethynylphenyl-terminated carbon electrode with azidomethylferrocene by “click chemistry” and with iodoferrocene by Sonogashira coupling. (b) CVs recorded at 100 mV/s in acetonitrile + 0.1 M Bu_4NPF_6 on ethynylmonolayer-modified GC electrodes after coupling reactions with the two ferrocene partners. (c) Fe2p core level XPS spectra for unmodified and modified GC surfaces post-functionalized by “click chemistry” and Sonogashira coupling.

3.3 Preparation of an iodophenyl-monolayer platform for the Sonogashira cross-coupling reaction

To circumvent the difficulties encountered with the ethynylphenyl-terminated platform, the Sonogashira cross-coupling reaction was attempted on an iodophenyl monolayer prepared from a nitrophenyl-terminated monolayer by electrochemical conversion of the nitro into the amine followed by a transformation of the phenylamine-tethered surface into iodophenyl-tethered surface by a Sandmeyer reaction (Figure 5a). In this sequential procedure, a monolayer is obtained by reducing the nitrobenzene diazonium salt in the presence of the DPPH acting as a radical scavenger, as it was demonstrated by T. Breton in recent works [20,36]. The use of a radical scavenger in solution permit to limit the growth of the organic layer deposited onto the surface by short-circuiting the radical propagation reaction occurring by the attack of reactive aryl radicals produced by homolytic cleavage of the diazonium carbon-nitrogen bond on molecules already attached to the surface. To be efficient, this strategy requires diazonium salts substituted with electron withdrawing substituents such as a nitro group to avoid the nucleophilic attack of the diazonium salt on the phenyl ring of molecules already grafted [37]. To validate the different chemical steps used to convert the original nitro groups into the final iodine groups, modified carbon sheets at different stages of this transformation were analyzed by XPS. Nitrogen and iodine were used as target elements and Figure 5b reports the N1s and the I3d core levels XPS spectra for the corresponding steps where these elements are present. Except a nitrogen contribution at around 401.5 eV, attributed to the tetrabutylammonium salt used as support electrolyte, a strong photoemission peak at around 406 eV is visible after grafting, which can be ascribed to the attached nitro groups [38]. Another one at 399.5 eV has been assigned to diazenyl groups resulting to the electrophilic attack of the diazonium cation on the carbon surface [39]. After electrochemical reduction of the nitro groups in an acidic medium, a net increase of the nitrogen contribution at the lowest binding energy with a concomitant disappearance of the peak at 406 eV give evidence for a conversion of the nitro group into amine [40]. Finally, the transformation of the phenylamine group into iodophenyl group was confirmed by the appearance of an intense I3d_{5/2} peak at 621 eV in the XPS spectrum obtained after the Sandmeyer reaction [13]. Depth profiling achieved on a similarly modified PPF surface by scratching a small section of the attached film with an AFM tip demonstrates that an organic layer as thin as $0.9 \text{ nm} \pm 0.12 \text{ nm}$ is obtained, which corresponds to a monolayer (Figure 5c).

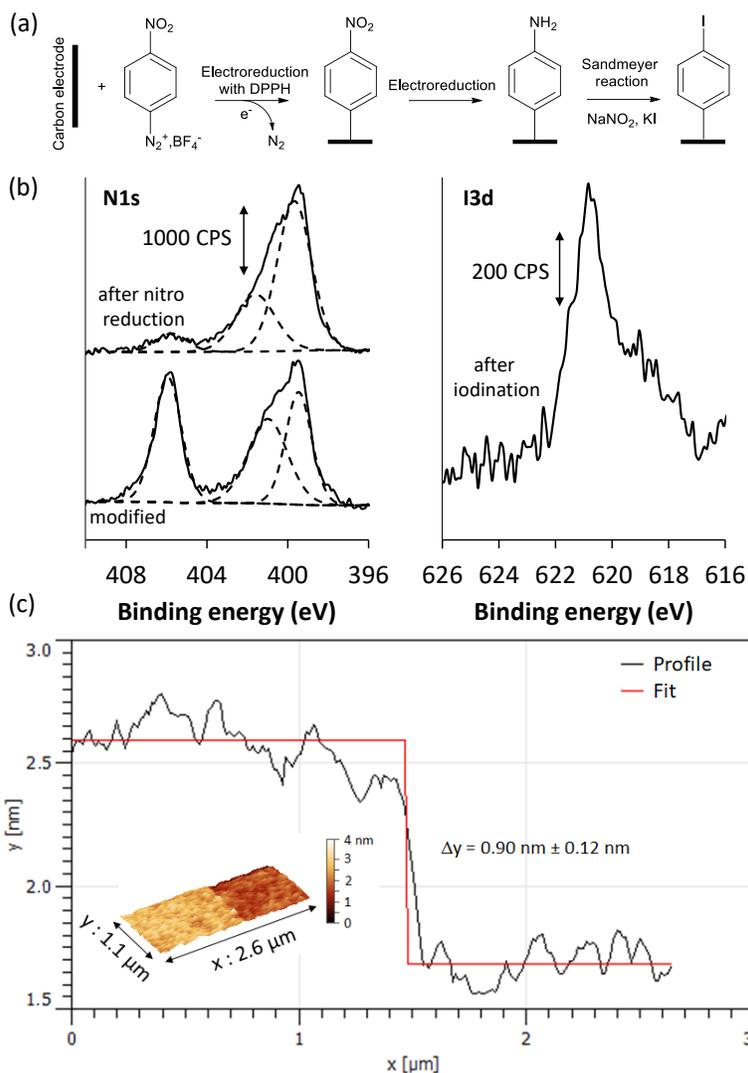


Figure 5: (a) Strategy used to modify a GC electrode with an iodo-terminated monolayer. (b) N1s and I3d core levels XPS spectra at different stages of the electrode modification. (c) Depth profiling achieved by AFM on a PPF surface electrochemically modified by reduction of a 1 mM 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate solution in acetonitrile + 0.1 M Bu_4NPF_6 in the presence of DPPH and subsequent transformations of nitro groups into iodines.

After Sonogashira cross-coupling with ethynylferrocene as a redox-active subunit (Figure 6a), the modified carbon electrode is examined by XPS (Figure 6b) and cyclic voltammetry in an ethynylferrocene-free acetonitrile electrolyte (Figure 6c). The appearance of strong photoemission peaks at 707.9 eV and 720.8 eV demonstrate the presence of iron on the surface after Sonogashira coupling, while the Figure 6c shows a symmetrically shaped CV, the integration of which give a surface coverage of $0.8 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$. This latter result suggests that only a fraction of the iodines were accessible to the bulky ethynylferrocene under standard Sonogashira coupling conditions. A possible explanation to reflect the changes of the electrochemical surface coverages obtained for the iodomultilayer and iodomonolayer-modified electrodes after Sonogashira coupling, could be a stronger interaction between ferrocene redox centers in the case of the monolayer due to a more compact iodophenyl assembly on the surface. Indeed, when a multilayer is used, it can be assumed that a less well-defined layer structure produced by a dendritic growth, make the iodines more accessible to the coupling partner.

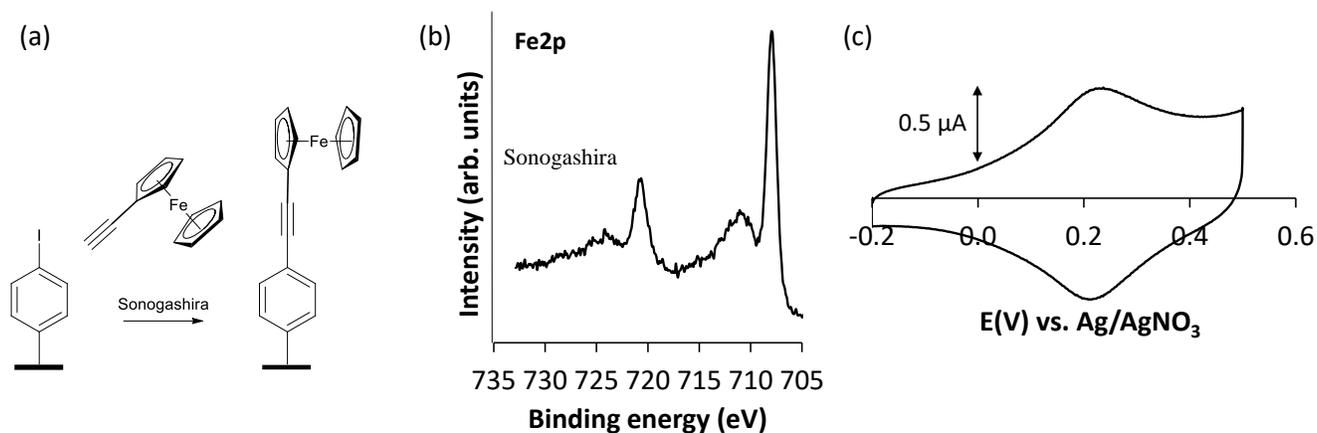


Figure 6: (a) Post-functionalization of the iodomonolayer-modified GC electrode with ethynylferrocene by Sonogashira coupling. (b) Fe2p core level XPS spectrum for modified GC surface post-functionalized by Sonogashira coupling. (c) CVs recorded at 100 mV/s in acetonitrile + 0.1 M Bu₄NPF₆ on an iodomonolayer-modified GC electrode after Sonogashira coupling reaction with ethynylferrocene.

Therefore, in the two steps procedure reported here for building redox assembly on an electrode surface with ethynyl linkage, the morphology, structure and chemistry of the addressable underlying layer have a great impact on its surface reactivity towards coupling partners under Sonogashira coupling conditions. The Pd-catalyzed cross-coupling reaction was found impossible when an ethynylphenyl-terminated carbon electrode was reacted with iodoferrocene, while the packing of the ferrocenyl moieties is greatly impacted by the underlying iodophenyl layer.

4. Conclusion

In summary, carbon electrodes modified with iodophenyl and ethynylphenyl reactive multi or monolayers were reacted with ferrocenyl moieties as coupling partners using a classical “copper-free” Sonogashira cross-coupling protocol. The terminal alkyne monolayer was prepared from the 4-((triisopropylsilyl)ethynyl)benzenediazonium salt, by using the well-known protection/deprotection strategy, while the iodophenyl monolayer resulted to a novel multistep approach starting from a nitro-terminated monolayer, deposited onto the surface of a carbon electrode by electroreduction of the 4-nitrobenzenediazonium salt in the presence of a radical scavenger, following by transformation of the nitro groups into iodines by combining the electroconversion of nitro into amine and Sandmeyer reaction. The iodophenyl and ethynylphenyl-tethered monolayers were reacted with ethynylferrocene and iodoferrocene, respectively. The Sonogashira cross-coupling reaction was found impossible when an ethynylphenyl-terminated carbon electrode was reacted with iodoferrocene, while only a fraction of the iodines were accessible to the ethynylferrocene under standard Sonogashira coupling conditions with iodophenyl-terminated carbon surfaces. When an iodophenyl multilayer was used, the formation of a top layer of ferrocene can be hypothesized because of the hindered accessibility of the iodines in the bulk of the reactive multilayer. When an iodophenyl monolayer was used, it can be hypothesized a stronger interaction between ferrocene redox centers due to a more compact iodophenyl assembly on the surface. As a result, a desirable functionality was successfully introduced onto a reactive monolayer with continuous conjugation between the electrode surface and the reactive “head-group”.

Acknowledgment. This work was supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS-France). We also thanks the French Ministry for the PhD grant of E. Touzé. Authors also thank the Carma platform of the SFR MATRIX (University of Angers) for AFM studies.

REFERENCES

- [1] B.D. Assresahegn, T. Brousse, D. Bélanger, Advances on the use of diazonium chemistry for functionalization of materials used in energy storage systems, *Carbon* 92 (2015) 362–381.
- [2] C. Combellas, M. Delamar, F. Kanoufi, J. Pinson, F.I. Podvorica, Spontaneous grafting of iron surfaces by reduction of aryldiazonium salts in acidic or neutral aqueous solution. Application to the protection of iron against corrosion, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3968–3975.
- [3] S. Cosnier, P. Mailley, Recent advances in DNA sensors, *Analyst* 133 (2008) 984–991.
- [4] S. Ranganathan, I. Steidel, F. Anariba, R.L. McCreery, Covalently bonded organic monolayers on a carbon substrate: A new paradigm for molecular electronics, *Nano Letters* 1 (2001) 491–494.
- [5] M.D. Angione, T. Duff, A.P. Bell, S.N. Stamatina, C. Fay, D. Diamond, E.M. Scanlan, P.E. Colavita, Enhanced antifouling properties of carbohydrate coated poly(ether sulfone) membranes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 17238–17246.
- [6] S. Park, J.C. Gildersleeve, O. Blixt, I. Shin, Carbohydrate microarrays, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 4310–4326.
- [7] W.S. Yeap, X. Liu, D. Bevk, A. Pasquarelli, L. Lutsen, M. Fahlman, W. Maes, K. Haenen, Functionalization of boron-doped nanocrystalline diamond with N3 dye molecules, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 10322–10329.
- [8] R.M. Arnold, N.E. Huddleston, J. Locklin, Utilizing click chemistry to design functional interfaces through post-polymerization modification, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 19357–19365.
- [9] A. Devadoss, C.E.D. Chidsey, Azide-modified graphitic surfaces for covalent attachment of alkyne-terminated molecules by “click” chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 5370–5371.
- [10] A.B. Lowe, Thiol-yne ‘click’/coupling chemistry and recent applications in polymer and materials synthesis and modification, *Polymer* 55 (2014) 5517–5549.
- [11] J. Raymakers, A. Artemenko, S.S. Nicley, P. Štenclová, A. Kromka, K. Haenen, W. Maes, B. Rezek, Expanding the scope of diamond surface chemistry: Stille and Sonogashira cross-coupling reactions, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 23446–23454.
- [12] Y.L. Zhong, K.P. Loh, A. Midya, Z-K. Chen, Suzuki coupling of aryl organics on diamond, *Chem. Mater.* 20 (2008) 3137–3144.
- [13] M. Qua, Y. Zhang, J. He, X. Cao, J. Zhang, Pd-catalyzed coupling reaction on the organic monolayer: Sonogashira reaction on the silicon (1 1 1) surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2608–2612.
- [14] J. Liang, R.E.G. Smith, A. Vezzoli, L. Xie, D.C. Milan, R. Davidson, A. Beeby, P.J. Low, S.J. Higgins, B. Mao, R.J. Nichols, Electrochemically grafted single molecule junctions exploiting a chemical protection strategy, *Electrochim. Acta* 220 (2016) 436–443.
- [15] A.A.S. Gietter, R.C. Pupillo, G.P.A. Yap, T.P. Beebe, J. Rosenthal, D.A. Watson, On-surface cross-coupling methods for the construction of modified electrode assemblies with tailored morphologies, *Chem. Sci.* 4 (2013) 437–443.
- [16] M. Müri, B. Gotsmann, Y. Leroux, M. Trouwborst, E. Lörtscher, H. Riel, M. Mayor, Modular functionalization of electrodes by cross-coupling reactions at their surfaces, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3706–3714.
- [17] P. Murugan, S.J. Ananthkrishnan, N. Somanathan, D. Samanta, A.B. Mandal, Nanoscale functionalization of surfaces by graft-through Sonogashira polymerization, *RSC Adv.* 5 (2015) 4121–4125.
- [18] J.K. Kariuki, M.T. McDermott, Formation of multilayers on glassy carbon electrodes via the reduction of diazonium salts, *Langmuir* 17 (2001) 5947–5951.
- [19] J. Pinson, F. Podvorica, Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 429–439.
- [20] T. Menanteau, E. Levillain, T. Breton, Electrografting via diazonium chemistry: from multilayer to monolayer using radical scavenger, *Chem. Mater.* 25 (2013) 2905–2909.
- [21] Y.R. Leroux, H. Fei, J-M. Noël, C. Roux, P. Hapiot, Efficient covalent modification of a carbon surface: Use of a silyl protecting group to form an active monolayer, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 14039–14041.
- [22] P.A. Brooksby, A.J. Downard, Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification Via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Langmuir* 20 (2004) 5038–5045.
- [23] D. Marinelli, F. Fasano, B. Najjari, N. Demitri, D. Bonifazi, Borazino-Doped Polyphenylenes, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 5503–5519.
- [24] J.M. Casas-Solvas, A. Vargas-Berenguel, L.F. Capitán-Vallvey, F. Santoyo-González, Convenient methods for the synthesis of ferrocene-carbohydrate conjugates, *Org. Lett.* 6 (2004) 3687–3690.

- [25] P. Srinivas, S. Prabhakar, F. Chevallier, E. Nassar, W. Erb, V. Dorcet, V. Jouikov, P.R. Krishna, F. Mongin, Synthesis of ferrocene amides and esters from aminoferrocene and 2-substituted ferrocenecarboxylic acid and properties thereof, *New J. Chem.* 40 (2016) 9441–9447.
- [26] B. Liang, M. Dai, J. Chen, Z. Yang, Copper-free Sonogashira coupling reaction with PdCl₂ in water under aerobic conditions, *J. Org. Chem.* 70 (2005) 391–393.
- [27] D. Bélanger, J. Pinson, Electrografting: a powerful method for surface modification, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3995–4048.
- [28] P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica, S. Verneyre, Surface modification of conducting substrates. Existence of azo bonds in the structure of organic layers obtained from diazonium salts, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4570–4575.
- [29] M.M. Lorion, B. Matt, S. Alves, A. Proust, G. Poli, J. Oble, G. Izzet, Versatile post-functionalization of polyoxometalate platforms by using an unprecedented range of palladium-catalyzed coupling reactions, *Chem. Eur. J.* 19 (2013) 12607 – 12612.
- [30] C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F.I. Podvorica, Sterically hindered diazonium salts for the grafting of a monolayer on metals, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 8576–8577.
- [31] Y.R. Leroux, P. Hapiot, Nanostructured monolayers on carbon substrates prepared by electrografting of protected aryl diazonium salts, *Chem. Mater.* 25 (2013) 489–495.
- [32] W. Liu, T. D. Tilley, Sterically controlled functionalization of carbon surfaces with C₆H₄CH₂X (X = OSO₂Me or N₃) groups for surface attachment of redox-active molecules, *Langmuir* 31 (2015) 1189–1195.
- [33] A.A. Reitingner, N.A. Hutter, A. Donner, M. Steenackers, O.A. Williams, M. Stutzmann, R. Jordan, J.A. Garrido, Functional polymer brushes on diamond as a platform for immobilization and electrical wiring of biomolecules, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 2979–2986.
- [34] S.Y. Sayed, A. Bayat, M. Kondratenko, Y. Leroux, P. Hapiot, R.L. McCreery, Bilayer molecular electronics: All-carbon electronic junctions containing molecular bilayers made with “click” chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 12972–12975.
- [35] E. Touzé, S. Dabos-Seignon, T. Cauchy, F. Gohier, C. Cougnon, Electrode grafting by oxidation of an amine catalyzed by a ferrocenyl “antenna” through intramolecular electron transfer, *Electrochem. Commun.* 82 (2017) 52–55.
- [36] I. López, M. Cesbron, E. Levillain, T. Breton, Diazonium grafting control through a redox cross-reaction: Elucidation of the mechanism involved when using 2,2-diphenylpicrylhydrazyl as an inhibitor, *ChemElectroChem* 5 (2018) 1–7.
- [37] T. Menanteau, M. Dias, E. Levillain, A.J. Downard, T. Breton, Electrografting via diazonium chemistry: The key role of the aryl substituent in the layer growth mechanism, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 4423–4429.
- [38] B. Ortiz, C. Saby, G.Y. Champagne, D. Bélanger, Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. Electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media, *J. Electroanal. Chem.* 455 (1998) 75 – 81.
- [39] M. Toupin, D. Bélanger, Thermal stability study of aryl modified carbon black by in situ generated diazonium salt, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 5394–5401.
- [40] A.L. Gui, G. Liu, M. Chockalingam, G. Le Saux, E. Luais, J.B. Harper, J.J. Gooding, A comparative study of electrochemical reduction of 4-nitrophenyl covalently grafted on gold and carbon, *electroanalysis* 22 (2010) 1824 – 1830.

Article n°2 :

**Electrode grafting by oxidation of an amine catalyzed by a ferrocenyl
"antenna" through intramolecular electron transfer**

Ewen Touzé, Sylvie Dabos-Seignon, Thomas Cauchy, Frédéric Gohier, Charles Cougnon*

Electrochemistry Communications **2017**, 82, 52–55.



Electrode grafting by oxidation of an amine catalyzed by a ferrocenyl “antenna” through intramolecular electron transfer



Ewen Touzé, Sylvie Dabos-Seignon, Thomas Cauchy, Frédéric Gohier, Charles Cougnon*

LUNAM Université, Université d'Angers, CNRS UMR 6200, Laboratoire MOLTECH-Anjou, 2 bd Lavoisier, 49045 Angers cedex, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Modified electrode
Ferrocene
Amine
Intramolecular electron transfer
Radical aminyl

ABSTRACT

Two aminoferrocene complexes were studied by electrochemical techniques. Molecules retain the redox properties of both ferrocene and amine groups, but fundamentally different behaviours were observed depending on whether the linker between the two redox end groups was saturated (ethyl bridge) or not (ethynyl bridge). The possibility of an intramolecular electron transfer from the amine to the ferricenium moiety through the π -conjugated linker was demonstrated and the ethynyl bridge is expected to have a dual effect by facilitating both the oxidation of the amine into the cation radical and the production of aminyl radical, due to its strong electron withdrawing effect. Because of this synergy of properties, grafting of the conjugated aminoferrocene complex can occur just by oxidizing the ferrocene group without the presence of a base in solution.

1. Introduction

Amine is a key surface attachment functionality to prepare modified surfaces for sensor applications due to its presence in a wide variety of biomolecules. Particularly, primary amines give a radical cation upon oxidation and after deprotonation, favoured by the presence of a base in solution, the radical aminyl obtained can react with carbon and metallic surfaces to be covalently attached [1]. Unfortunately, due to the poor delocalization of the charge in the amino cation-radical, the oxidation of aliphatic amines occurs most often beyond 1 V/SCE, that is hardly accessible in physiological media [2]. Because of a better delocalization of the charge, the oxidation of aromatic primary amines becomes easier and grafting is possible in aqueous media [3]. Recently, a conjugated amino-ferrocifen complex could even be grafted at very low potential, by oxidizing the ferrocene (0.4 V/SCE) through an intramolecular electron transfer from the amine to the ferricenium moiety acting as a redox shuttle [4,5]. Here, we studied the electrochemical behaviour of two aminoferrocene complexes, having saturated and unsaturated bridges, in order to demonstrate the impact of the conjugation on the grafting efficiency. Computational modelling and electrochemical techniques were applied to gain insight into the behaviour of molecules following the one-electron oxidation of the ferrocene moiety, while electrodes modified at different potential values were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM) experiments.

2. Experimental section

2.1. Reagents and surfaces

Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Aldrich) and acetonitrile (HPLC grade, Carlo Erba) were used as received. Glassy carbon (GC) electrodes from Bioanalytical Systems Inc. (model MF-2012; 3 mm in diameter) were used for cyclic voltammetry and controlled-potential electrolysis. GC sheets were used for XPS and PPF samples for AFM.

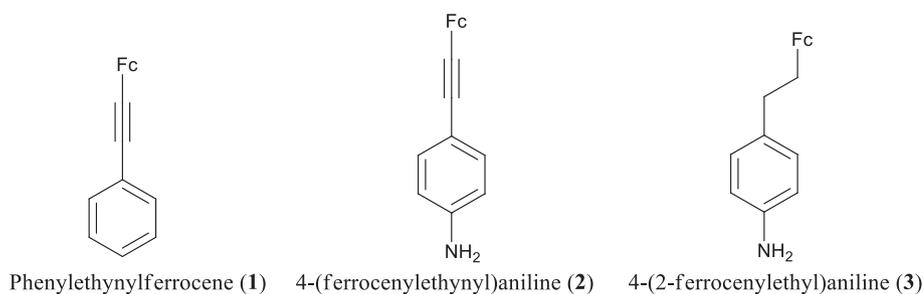
2.2. Synthesis of ferrocenyl compounds

The ferrocenyl arylolefin and arylolefin compounds (Scheme 1) were synthesized by Sonogashira coupling of ethynylferrocene with the iodobenzene (1), 4-iodoaniline (2) and 1-iodo-4-nitrobenzene followed by hydrogenation of the ferrocenyl-nitrobenzene compound with Pd/C 10% under H₂ at room temperature for 24 h (3). In all cases, ethynylferrocene, iodoaryl compounds (1 equiv.) and catalytic amounts (5 mol %) of Pd(PPh₃)₂Cl₂ and CuI were reacted in diisopropylamine (20 mL) under argon at 50 °C for 24 h. The catalyst was removed by filtration through a short pad of Celite, and the filtrate was washed with 10 mL of water and extracted with 20 mL of dichloromethane. After evaporation, the residue was purified using chromatography on SiO₂ with a petroleum ether/dichloromethane eluant to afford 1, 2 and 3 as a red, orange and yellow solid, respectively.

* Corresponding author.

E-mail addresses: frederic.gohier@univ-angers.fr (F. Gohier), charles.cougnon@univ-angers.fr (C. Cougnon).

Scheme 1. The ferrocenyl compounds studied.



2.3. Instrumentation and procedure

Electrochemical measurements were achieved in a three-electrode cell containing acetonitrile + 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$. The counter electrode was a platinum wire and the working electrode was a GC or a PPF electrode depending on the experiment. All potential values are

referred to the $\text{Fc}^{+/0}$ redox couple. A potentiostat/galvanostat model VSP (from Bio-Logic) monitored by ECLab software was used. For the surface characterization experiments, carbon electrodes were sonicated for 10 min in acetonitrile before to be studied.

XPS measurements were performed with a Kratos Axis Ultra spectrometer using a $\text{Al K}\alpha$ monochromatic beam working at 1486.6 eV. All

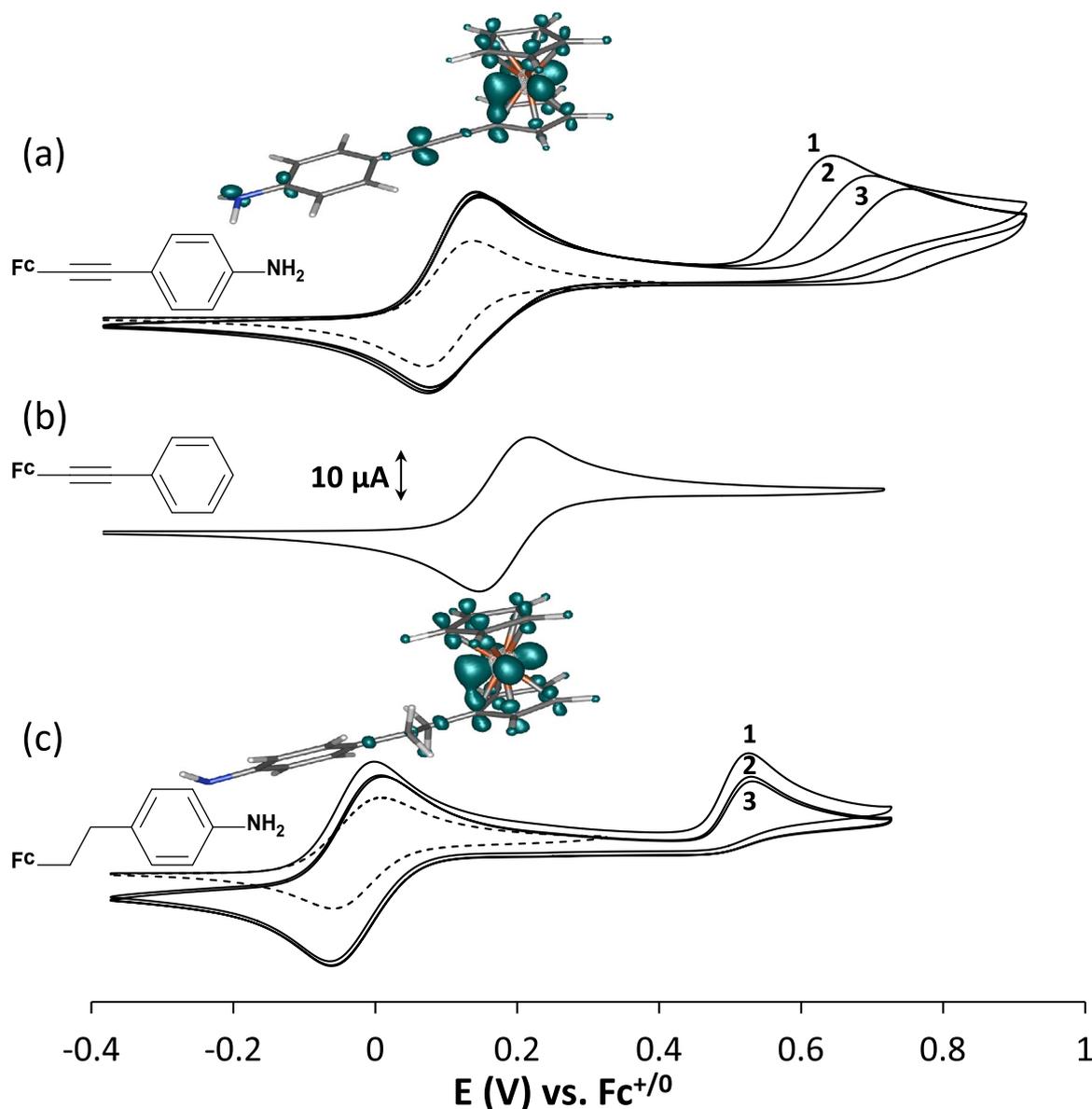


Fig. 1. CVs recorded on a GC electrode at 100 mV/s (solid lines) and 50 mV/s (dotted lines) in 1 mM acetonitrile solutions of 4-(ferrocenylethynyl)aniline (a), phenylethylnylferrocene (b) and 4-(2-ferrocenylethyl)aniline (c). Computational modelling of the charge distribution following the first one-electron oxidation was superimposed for the two aminoferrocene complexes.

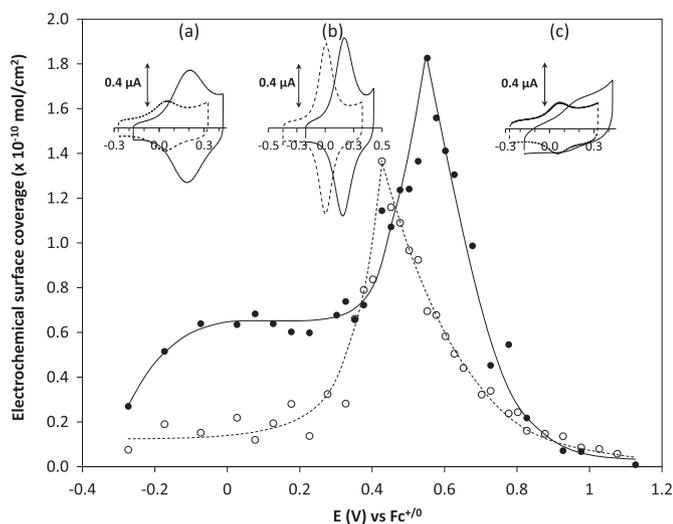


Fig. 2. Relation between surface coverage and electrode potential during micro controlled potential electrolysis achieved in 1 mM acetonitrile solutions of 4-(2-ferrocenylethyl)aniline (empty circles) and 4-(ferrocenylethynyl)aniline (full circles). Typical CVs for GC electrodes modified with 4-(ferrocenylethynyl)aniline (solid lines) and 4-(2-ferrocenylethyl)aniline (dotted lines) at 0.027 V (a), at the potential values corresponding to the maximum surface coverages (b) and at 0.927 V (c), were presented.

spectra were recorded in the constant energy mode at a pass energy of 20 eV. Data treatment was performed with CasaXPS software and all spectra were calibrated taking 284.5 eV (graphite-like carbon) as a reference binding energy.

AFM studies were carried out using the NanoObserver microscope from CSInstruments in tapping mode. The acquired images were processed with the Gwyddion free SPM data analysis software. The thickness of the deposited layer on PPF was calculated from the profile obtained by scratching the surface with the AFM tip.

For all calculations the Gaussian 09 software (revision A.02) was used. The geometries of molecules were optimized after the charge reorganization following the first one-electron oxidation with the density functional theory (DFT) using the PBE0 hybrid function. Atomic

charge mapping was obtained by Hirshfeld population analysis of density functional electronic charge distributions calculated from the 6–311 + G(2df,2pd) basis set.

3. Results and discussion

Recently, multicomponent molecular assemblies incorporating the ferrocenyl group as an electron donor were extensively used to explore the intramolecular electronic interactions in donor-acceptor conjugated systems suitable for nonlinear optical (NLO) materials, metal ion recognition applications and electrode surface modifiers [6]. Regarding this latter issue, we have studied the electrografting efficiency of two ferrocenyl-aniline derivatives having a saturated or unsaturated spacer. Fig. 1 presents the cyclic voltammograms (CVs) of molecules in acetonitrile solution and the computational modelling of the two aminoferrocene complexes upon the first one-electron oxidation.

The two aminoferrocene complexes retain the redox characteristics of both ferrocene and amine groups, with features of reversible and irreversible one-electron transfers. When the ferrocene and the amine groups are connected through a saturated bridge, the formal potential of the ferrocene, E_{Fc}^+ , is almost independent of the aminophenyl ring ($E_{Fc}^+ = -0.019$ V). However, this potential is centered at $E_{Fc}^+ = 0.112$ V for the conjugated-bridged aminoferrocene complex, that is negatively shifted compared to the phenylethynylferrocene ($E_{Fc}^+ = 0.184$ V), demonstrating an intramolecular interaction between the two redox-end groups. In addition, when consecutive CVs were recorded in the conjugated-bridged aminoferrocene solution, a rapid decrease of the oxidation wave of the amine was obtained, in good agreement with the electrode passivation by attack of aminyl radicals. By analogy, consecutive CVs obtained with the saturated-bridged aminoferrocene derivative show a better stability, and the presence of 2,4,6-trimethylpyridine (collidine) as a base was needed to passivate the electrode surface by facilitating the deprotonation of the electro-generated amino cation-radical into the aminyl radical (results not showed). These results demonstrate that the ethynyl bridge have the dual effect of improving the electronic contact between the two redox-end groups and fostering the production of aminyl radicals by facilitating the deprotonation of the amino cation-radical due to its strong

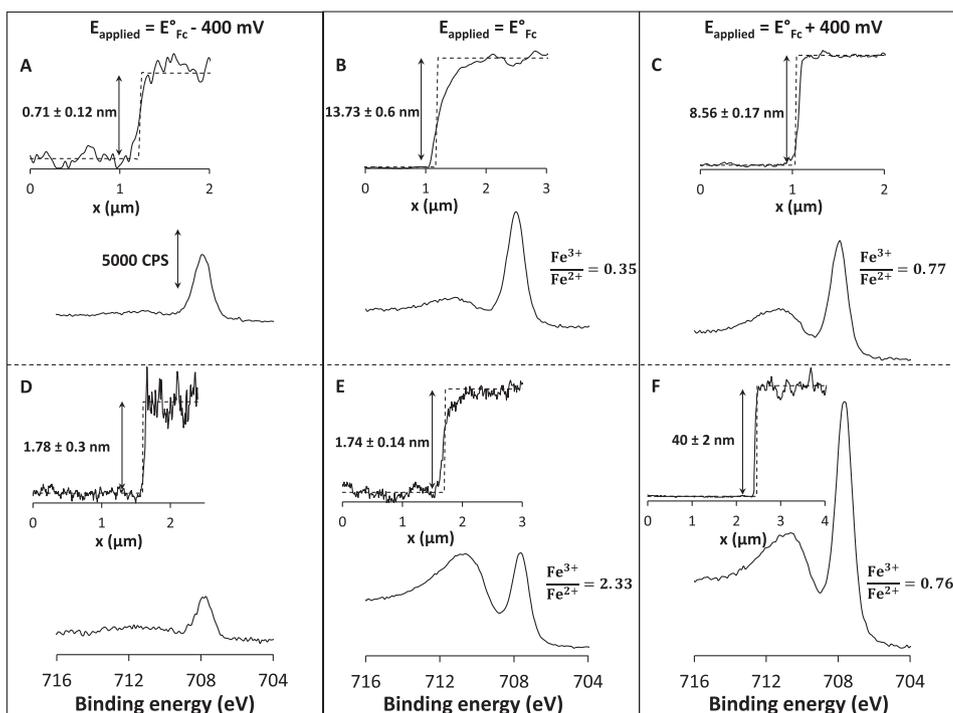


Fig. 3. Fe 2p core levels XPS spectra of modified GC sheets and depth profiling achieved by AFM on PPF surfaces polarized at potential values specified in the figure for 1 h in 5.9 mM acetonitrile solutions of 4-(ferrocenylethynyl)aniline (A–C) and 4-(2-ferrocenylethyl)aniline (D–F). Note that E_{Fc}^+ is defined as the geometric average of the peak potentials of the reversible ferrocene/ferricenium couple.

electron withdrawing nature. In addition, the theoretical modelling of the charge distribution occurring in the aminoferrocene complexes following the one-electron oxidation of the ferrocenyl moieties, shows the presence of a fraction of positive charge density on the nitrogen atom when an ethynyl bridge exist (Fig. 1), implying an intramolecular electron transfer from the amine to the electrogenerated ferricenium moiety. Nonetheless, the intra-molecular electron transfer is assumed to be very slow, since the oxidation of the ferrocenyl moiety for the π -conjugated aminoferrocene complex remains reversible in the cyclic voltammetry time-scale even at 50 mV/s (CVs in dotted line in Fig. 1).

Under such conditions, the attachment of the aminoferrocene complex could occur via the oxidation of the ferrocene group. To verify this assumption, a GC electrode was polarized for 5 min at different potential values in 1 mM aminoferrocene acetonitrile solutions. After thorough rinsing, the GC electrode was transferred in a free acetonitrile solution to be studied. Fig. 2 presents the relation between the electrode surface coverage, determined by integrating the CV recorded at 100 mV/s in acetonitrile, and the electrode potential. Typical CVs recorded in acetonitrile for electrodes polarized at 0.027 V, 0.927 V and at potential values corresponding to maximum surface coverages, are superimposed.

Importantly, after electrolysis at potential values where only the ferrocene group was oxidized, GC electrodes were solely modified when an unsaturated bridge exists. In this low-potential range, the electrode coverage was found equal to ca. 0.6×10^{-10} mol/cm² for the conjugated-bridged aminoferrocene, compared to ca. 0.1×10^{-10} mol/cm² for the saturated derivative, which can be attributed either to an inefficient electron transfer through the saturated bridge or to a spontaneous nucleophilic addition of the amine on the carbon surface. Note that CVs recorded on modified electrodes show a peak-to-peak potential separation minus than 20 mV at 100 mV/s, that agrees well with surface-confined molecules. In addition, the fact that the potential offset for the response of the ferrocenyl attached complexes is maintained, proves that the ethynyl bridge is preserved during the grafting. These results are in good agreement with those obtained by Amatore et al. with a conjugated amino-ferrocifen complex, for which the grafting was possible from the oxidation of the ferrocene [4,5].

When the amino groups start to be oxidized, the electrode coverage rapidly increases to a maximum, exceeding a surface coverage of 1.3×10^{-10} mol/cm², before decreasing dramatically, falling nearly to zero beyond 1 V. For the conjugated aminoferrocene complex, the net increase in the electrode coverage when GC electrode is polarized at the threshold potential of the oxidation of the amine indicates that the grafting process is more efficient when the amino group is directly oxidized. However, the rapid decrease in the surface coverage for applied potential values exceeding that of the amine remains unclear. This sudden drop in redox activity is inconsistent with a progressive electrode passivation resulting in the growth of a poorly conducting organic layer, and by analogy with a recent work, we tentatively suggest that the organic layer generated in this high-potential range totally blocks the electrode in the potential window investigated [7].

For a better surface characterization, XPS and AFM experiments provide information on the film composition and its “dry state” thickness, depending on the potential applied (Fig. 3). In order to obtain unambiguous results, longer electrolysis (one hour) in concentrated solutions (5.9 mM) were performed. As demonstrated by depth profiling achieved on modified PPF working electrodes by scratching a small section of attached films with an AFM tip, multilayer films were obtained with the unsaturated-bridged ferrocene complex by direct or indirect oxidation of the amine (Fig. 3B and C). By contrast, when the spacer group is saturated, only the direct oxidation of the amine gives a multilayer film (Fig. 3F). In these experiments, the three lowest depth

profiles are assumed to be due to non-radical electrochemically induced reactions, such as spontaneous nucleophilic addition of the amine. In the current state of our knowledge, it seems to us to be hazardous to compare and discuss the thicknesses of grafted films, because a strong heterogeneity was observed in a similar study [5]. However, the main conclusion is that a multilayer film can be obtained by oxidizing the ferrocenyl moiety of the unsaturated-bridged ferrocene complex, confirming the possibility of an indirect oxidation of the amine.

XPS spectra of Fe 2p_{3/2} core levels as a marker of molecules in the grafted films, and especially the Fe(III)/Fe(II) atomic ratio, is very instructive about the intramolecular redox process (Fig. 3). When GC sheets were assumed to be just spontaneously modified (Fig. 3A, D and E), the XPS spectra consist mainly in a peak ascribed to Fe(II) (at 707.9 eV) or Fe(III) (at 711 eV), according to the GC sheet is biased at a potential where the ferrocenyl moiety is in its reduced or oxidized form. In contrast, it is noteworthy that the ferrocenyl moiety is attached to the surface in mixed valence states when multilayer films were obtained, even though the GC sheets were biased at potential values where the ferrocenyl group is oxidized. In such cases, the existence of ferrocene in reduced form may be explained by the ferricenium reduction via an intramolecular electron transfer from the amine (Fig. 3B) or by reaction of the ferricenium moiety with a radical species, giving a substituted ferrocene [8]. The present results do not distinguish between these two mechanisms and further experiments designed to probe this question are in hand.

4. Conclusion

A conjugated aminoferrocene complex has been grafted on carbon electrodes at a low potential and without a base in solution by indirect oxidation of the amine via the ferrocene group acting as a redox shuttle. The presence of Fe(II) in the XPS spectra and evidence of a multilayer film produced at the formal potential of the ferrocene point towards an intramolecular electron transfer from the amine to the ferricenium moiety.

Acknowledgment

This work was supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS-France) (UMR-CNRS 6200). We thank the French Ministry for the PhD grant of E. Touzé.

References

- [1] D. Bélanger, J. Pinson, Electrografting: a powerful method for surface modification, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3995–4048.
- [2] A. Adenier, M.M. Chehimi, I. Gallardo, J. Pinson, N. Vila, Electrochemical oxidation of aliphatic amines and their attachment to carbon and metal surfaces, *Langmuir* 20 (2004) 8243–8253.
- [3] O.D. Benjamin, M. Weissmann, D. Bélanger, Electrochemical modification of carbon electrode with benzylphosphonic group, *Electrochim. Acta* 122 (2014) 210–217.
- [4] O. Buriez, E. Labbé, P. Pigeon, G. Jaouen, C. Amatore, Electrochemical attachment of a conjugated amino-ferrocifen complex onto carbon and metal surfaces, *J. Electroanal. Chem.* 619–620 (2008) 169–175.
- [5] O. Buriez, F.I. Podvorica, A. Galtayries, E. Labbé, S. Top, A. Vessières, G. Jaouen, C. Combellas, C. Amatore, Surface grafting of a π -conjugated amino-ferrocifen drug, *J. Electroanal. Chem.* 699 (2013) 21–27.
- [6] L. Cuffe, R.D.A. Hudson, J.F. Gallagher, S. Jennings, J. McAdam, R.B.T. Connelly, A.R. Manning, B.H. Robinson, J. Simpson, Synthesis, structure, and redox chemistry of ethenyl and ethynyl ferrocene polyaromatic dyads, *Organometallics* 24 (2005) 2051–2060.
- [7] C. Fave, V. Noel, J. Ghilane, G. Trippé-Allard, H. Randriamahazaka, J. Christophe Lacroix, Electrochemical switches based on ultrathin organic films: from diode-like behavior to charge transfer transparency, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 18638–18643.
- [8] A.L.J. Beckwith, R.J. Leydon, Free-radical substitution of ferricenium ion. The mechanism of the arylation of ferrocene, *Tetrahedron* 20 (1964) 791–801.

Article n°3 :

Improvement of electrochemical performances of catechol-based supercapacitor electrodes by tuning the redox potential via different-sized O-protected catechol diazonium salts

Ewen Touzé, Frédéric Gohier, Barbara Daffos, Pierre-Louis Taberna, Charles Cougnon*

Electrochimica Acta **2018**, 265, 121–130.



Improvement of electrochemical performances of catechol-based supercapacitor electrodes by tuning the redox potential via different-sized O-protected catechol diazonium salts

Ewen Touzé^a, Frédéric Gohier^a, Barbara Daffos^{b, c}, Pierre-Louis Taberna^{b, c}, Charles Cougnon^{a, *}

^a Laboratoire MOLTECH-Anjou, Université d'Angers, UMR CNRS 6200, 2 bd Lavoisier, 49045, Angers Cedex, France

^b CIRIMAT, Université de Toulouse, UMR CNRS 5085, INPT, UPS, 118 Route de Narbonne, 31062, Toulouse Cedex 09, France

^c Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, 33 Rue Saint Leu, 80039, Amiens Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 September 2017

Received in revised form

16 January 2018

Accepted 19 January 2018

Available online 31 January 2018

Keywords:

Energy

Supercapacitors

Diazonium salts

Microporous carbon

Catechol

ABSTRACT

Two different O-protected catechol diazonium salts were synthesized and reacted with microporous Norit-S50 carbon to investigate the impact of the protecting group on the electrochemical performances of supercapacitor electrodes in 1 M H₂SO₄. Carbon products were characterized by thermal gravimetric analysis (TGA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) experiments and nitrogen gas adsorption-desorption measurements to investigate the film composition, as well as the impact of the grafting on the textural properties of the Norit-S50. Supercapacitor electrodes, prepared from carbon products, were studied by cyclic voltammetry at different scan rates and by galvanostatic charge/discharge experiments after deprotection of catechol-attached groups. It was found that the specific charge was improved by introducing catechol groups under protected forms and that the potential at which the redox reaction occurred depends on the protecting group used. With bulky triisopropylsilyl protecting groups, the formal potential of catechol-attached moieties shifted in the positive direction by about 300 mV, yielding an energy gain significantly increased, compared to the same charge stored in the level of catechol groups introduced with methyl protecting groups. 1100 repetitive charge/discharge curves at 1 A g⁻¹ were achieved to study the stability of supercapacitors electrodes. Results obtained were tentatively explained in terms of the porous structure of the carbon.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Faradaic-based systems for pseudosupercapacitors are touted for their charge storage and power potentialities, promoted by a reversible surface redox reaction [1,2]. In particular, carbon electrodes grafted with small redox molecules have been proposed to increase capacitance beyond the double-layer charge storage process, while avoiding the release of molecules towards liquid electrolytes [3–16]. Despite a growing interest in this field, these carbon-molecules hybrid systems suffer from a low energy density delivery at the discharge, due to the redox potential often located far away from the electrochemical stability limits of the liquid electrolytes. In contrast to capacitive systems, the design of

faradaic materials at a molecular scale is a promising direction to tackle this issue. A proper selection of electroactive molecules allows maximizing the energy stored in the system by positioning their formal potential near to the low or high limit of the potential window, because the energy increases with the square of the voltage. This is especially true for dual-redox asymmetric systems where both positive and negative electrodes are modified, because the electrochemical storage at the level of molecules ideally should occur with high voltage swings [17–20]. Different approaches have been developed to predict the formal potential of molecules and identify promising candidates for storage applications [21–24]. It was found that addition of aromatic rings, electron-donating or electron-withdrawing groups and heteroatoms have an impact on the formal potential of redox molecules. However, the preparation of selected molecules is rapidly becoming expensive and time consuming. Importantly, it is well-known that the location of the peak potential in cyclic voltammetry depends also on the relative

* Corresponding author.

E-mail address: charles.cougnon@univ-angers.fr (C. Cougnon).

strength of the adsorption of oxidized and reduced forms of redox molecules. Accordingly, when an electroactive molecule is grafted on porous carbons, a strong anisotropy in surface reactivity contributes to the characteristic multi-peak cyclic voltammograms [18,25]. In the literature, such splitting of the peak potential is often attributed to the presence of different energetically favorable binding surface sites due to the presence of different chemical surface functionalities or structural defects, especially for the catechol unit that is expected to diffuse into the pores [26–30]. In the cyclic voltammograms of catechol-modified porous carbon electrodes, two major pairs of symmetric peaks typically separated by about 200 mV are generally obtained [28–30]. In these studies, the first reversible electrochemical system at lowest potentials was attributed to molecules introduced within the microporous surface, while the reversible system shifted in the positive direction corresponds to molecules located outside of the microporosity. By assuming that it could be possible to selectively introduce molecules on the external surface, this splintering of the peak potential could be a simple and universal remedial solution to the limitations of energy density for supercapacitors, especially in aqueous electrolytes where the electrochemical stability potential window is limited.

Here, we propose to prevent molecules from entering into the micropore structure of the carbon by increasing the relative size of catechol moieties with encumbering substituents, in order to obtain a redox material modified only on the outer surface where molecules are redox active at the higher potential after deprotection. This protection/deprotection strategy will be illustrated with methyl and silyl protective groups due to their facile electrochemical deprotection [9,31]. Catechol derivatives were immobilized on the microporous Norit carbon by spontaneous reaction with the corresponding diazonium salts and carbon products were characterized by TGA analysis, XPS experiments and nitrogen gas adsorption-desorption measurements in order to provide information about the film composition, as well as the impact of the grafting on the textural properties of the porous carbon. Supercapacitor electrodes prepared from carbon products were studied by cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge experiments in aqueous electrolyte in order to study the impact of the protecting group on their performances.

2. Experimental

2.1. Reagents and surfaces

3,4-dimethoxyaniline (98%) was purchased from Alfa Aesar, 4-

nitrocatechol (97%), triisopropylsilyl chloride (97%), boron trifluoride etherate ($\geq 46\%$ BF₃ basis) and boron tribromide ($\geq 99.99\%$) from Aldrich, imidazole ($\geq 95\%$) from Fluka and tert-butyl nitrite (90%) was received from ACROS. Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Aldrich) and acetonitrile (HPLC grade, Carlo Erba) were used as received. Carbon powder (Norit-S50) was obtained from Norit. Glassy carbon (GC) electrodes from Bioanalytical Systems Inc. (model MF-2012; 3 mm in diameter) were used for cyclic voltammetry.

2.2. Synthesis of aryldiazonium salts

The general procedure for the synthesis of aryldiazonium salts is described in Scheme 1 and follows synthetic routes previously published [32,33].

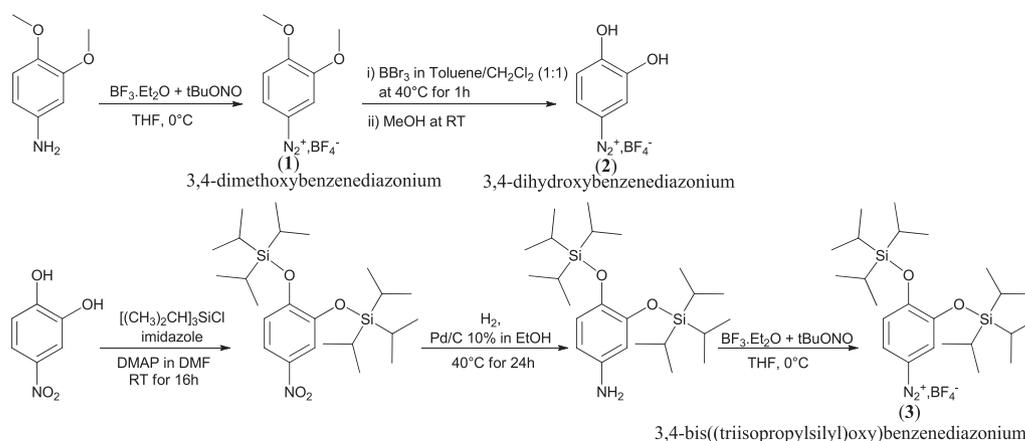
3,4-dimethoxybenzenediazonium tetrafluoroborate (1). Boron trifluoride etherate (9.79 mmol, 1.5 equiv.) was added to a solution of 3,4-dimethoxyaniline (6.53 mmol, 1 equiv.) in 20 mL of THF at an ice bath temperature. After 5 min stirring, tert-butyl nitrite (7.83 mmol, 1.2 equiv.) was added drop wise at 0 °C. After 15 min stirring, the precipitated was filtered and washed with diethyl ether to afford the diazonium salt in 90% yield as a black powder.

¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂CO, TMS): δ = 8.55 (dd, ³J (H,H) = 9.1 Hz, ⁴J (H,H) = 2.5 Hz, 1H), 8.22 (d, ⁴J (H,H) = 2.5 Hz, 1H), 7.56 (d, ³J (H,H) = 9.0 Hz, 1H), 4.17 (s, 3H), 3.99 (s, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 161.7, 151.2, 131.9, 114.4, 113.4, 103.2, 57.8, 57.3.

3,4-dihydroxybenzenediazonium tetrafluoroborate (2). 3,4-dimethoxybenzenediazonium tetrafluoroborate (1) (1 mmol, 1 equiv.), was dissolved in 3 mL of toluene under argon atmosphere. Then 1 M boron tribromide in CH₂Cl₂ (3 mmol, 3 equiv) was slowly added at room temperature to the solution and the mixture was stirred for 1 h at 40 °C. After cooling, MeOH (1 mL) was added. After 5 min stirring, the mixture was concentrated under reduced pressure to give a dark residue, which was recrystallized from methanol/ether. The product was obtained in 84% yield as a brown powder.

¹H NMR (300 MHz, D₂O, TMS): δ = 8.06 (dd, ³J (H,H) = 9.0 Hz, ⁴J (H,H) = 2.6 Hz, 1H), 7.79 (d, ⁴J (H,H) = 2.6 Hz, 1H), 7.18 (d, ³J (H,H) = 9.0 Hz, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 161.9, 148.9, 130.7, 118.9, 117.3, 100.1.

3,4-bis((triisopropylsilyloxy)benzenediazonium tetrafluoroborate (3). A solution of 4-nitrocatechol (7.48 g, 1 equiv.), triisopropylsilyl chloride (18.67 mmol, 2.5 equiv.), imidazole (19.10 mmol, 2.55 equiv.) and dimethylaminopyridine (DMAP; 0.67 mmol, 0.1 equiv.) in DMF (36 mL) was stirred at room



Scheme 1. General procedure for the synthesis of diazonium salts.

temperature for 16 h. The reaction solution was poured into water (50 mL) and extracted with EtOAc (2×50 mL). The organic layers were combined and washed with water (2×50 mL), dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated under vacuum to an orange oil. The crude reaction mixture was purified via SiO_2 chromatography (gradient 0–10% EtOAc in hexane) to afford the triisopropylsilyl protected nitrocatechol as a pale yellow solid in 86% yield. A suspension of triisopropylsilyl protected nitrocatechol (5.99 mmol, 1 equiv.) and 10% palladium on carbon (0.64 g, 0.60 mmol) in ethanol (40 mL) was evacuated and flushed with hydrogen gas (1 atm). The suspension was stirred under nitrogen atmosphere for 24 h at 40 °C. The reaction mixture was then evacuated, flushed with argon and then filtered through celite (50 g) with dichloromethane (200 mL). The filtrate was concentrated under vacuum and the resulting crude oil was purified via SiO_2 with dichloromethane to afford compound 3 in 75% yield as a yellow solid. ^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, TMS): $\delta = 7.45$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 1 H), 6.96 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 1 H), 6.13 (s, 1 H), 1.31 (m, 36 H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 162.4, 145.8, 130.9, 120.3, 118.4, 99.2, 17.2, 11.7$.

2.3. Chemical modification of glassy carbon and activated carbon

Before modification, glassy carbon electrodes were polished using 0.04 μm alumina and next, sonicated in water and acetonitrile. Glassy carbon working electrodes were electrochemically modified in 1 mM acetonitrile solutions of diazonium salts +0.1 M Bu_4NPF_6 by recording 10 successive cyclic voltammograms (CVs) from 0 V to -0.7 V vs. Ag/AgNO_3 at 100 mV s^{-1} . After sonication in acetonitrile and water, modified electrodes were studied by cyclic voltammetry at 100 mV s^{-1} in 0.1 M H_2SO_4 . In aqueous electrolyte, the electrode potential is referred to the Ag/AgCl system.

For the modification of the carbon powder, 400 mg of carbon Norit-S50 (NS) was dispersed in 50 mL of acetonitrile by sonication for 30 min and then 1.67 mmol (0.05 equivalent versus carbon) of diazonium salts was added. After stirring at room temperature for 5 h, the reaction mixture was vacuum filtered on a Teflon filtration membrane (from Sartorius Stedim) having a pore size diameter of 0.2 μm . Carbon products obtained were thoroughly washed twice with acetonitrile (100 mL), DMF (100 mL), methanol (100 mL) and acetone (100 mL), before to be dried overnight at 80 °C.

2.4. Preparation of supercapacitors electrodes

Supercapacitors electrodes were prepared by mixing the active material with polytetrafluoroethylene (PTFE, 60 wt% dispersion in water) used as binder and carbon black (superior graphite) used as conducting additive with a ratio of 75:10:15 (wt; wt; wt) in a small volume of ethanol until a homogeneous carbon paste was obtained. The carbon paste was spread to obtain a thin film which was dried at 80 °C for 1 h. A sample of some milligrams was pressed for 60 s at 1 MPa between two stainless steel grids (80 mesh, 0.127 mm, Alfa Aesar) used as current collector.

2.5. Instrumentation

Electrochemical measurements were achieved at room temperature in a three-electrode cell connected to a potentiostat/galvanostat model VSP (from Bio-Logic) monitored by ECLab software. XPS measurements were performed with a Kratos Axis Ultra spectrometer using a Al K_α monochromatic beam working at 1486.6 eV. All spectra were recorded in the constant energy mode at a pass energy of 20 eV. Data treatment was performed with CasaXPS software and all spectra were calibrated taking 284.5 eV (graphite like carbon) as a reference binding energy. Porosity characteristics were calculated from nitrogen sorption isotherms

measured at 77 K using a Micromeritics ASAP 2020 porosimeter. The specific surface area was estimated by using BET, while the pore volumes and the pore size distributions were calculated from adsorption isotherms by using the QSDFT method. TGA analyses were performed using a TA instruments (TGA Q500) apparatus by heating 5 mg typical masses of carbon products in nitrogen atmosphere from 60 °C to 1200 °C at a rate of 10 °C/min. The temperature was maintained at 60 °C for 20 min before the experiment starts.

3. Results and discussion

3.1. Spontaneous grafting of the aryldiazonium salts on Norit S50

Fig. 1 shows XPS spectra of the C1s and N1s core levels for unmodified and functionalized Norit carbon products.

Beside a main photoelectron peak at 284.5 eV that is assigned to sp^2 C–C bonds in graphite-like carbon, the C1s XPS spectra of modified carbons show photoemission peaks at higher binding energies, which are attributed to electron deficient carbon atoms. C1s XPS spectra for the Norit carbon modified with the 3,4-dihydroxybenzenediazonium salt and the 3,4-dimethoxybenzenediazonium salt correlate well with two contributions at around 286 eV and 287 eV in addition to the reference peak at 284.5 eV. The peak at 286 eV can be assigned to the C–OH and C–O–C contributions depending on whether catechol or dimethoxybenzene units were introduced [16,34,35]. The peak at 287 eV might originate from carbonyl functionalities present at the surface of the pristine Norit carbon or can provide from partial oxidation of catechol groups [35]. For the Norit carbon modified with the 3,4-bis((triisopropylsilyl)oxy)benzenediazonium salt, two additional contributions were obtained at 283.5 eV and 285.3 eV, which can be attributed to the C–Si bond and sp^3 -hybridized carbons providing to the silyl protecting groups [36]. A peak at 101.5 eV in the XPS spectrum of the Si2p core level also provides evidence of the introduction of bis((triisopropylsilyl)oxy)benzene units (Fig. S1) [37].

The N1s core-level spectra show nitrogen contributions over a wide range of binding energy, corresponding to nitrogen species in high and low oxidation states. Note that the unmodified carbon does not show any nitrogen peaks, confirming that the pristine carbon does not contain detectable nitrogen species. The presence of N1s emission for carbons modified with diazonium salts that do not bear any nitrogen-containing substituent, is frequently reported in literature, proving that the dediazonation step is incomplete during the grafting process [38]. The peak at around 400 eV has been assigned to diazenyl groups resulting to the electrophilic attack of the diazonium cation on the carbon surface or on the phenyl ring of previously attached molecules [38–40]. At 399 eV and 402 eV, two additional peaks were detected, which can be attributed to physisorbed ACN and DMF molecules used as rinsing solvents [41]. At higher binding energies, the presence of two peaks at 404.8 eV and 406.4 eV with an area ratio of 1:1 is characteristic of diazonium groups [42–44]. The peak at the highest binding energy is assigned by Finn and Jolly to the nitrogen atom directly attached to the phenyl group in the diazonium salt [44]. These peaks may be assigned to strongly physisorbed diazonium salts, forming complexes with aromatic structures [45]. This explanation is well supported by the presence of F1s and B1s peaks in the wide XPS survey spectrum of the Norit carbon modified with the 3,4-bis((triisopropylsilyl)oxy)benzenediazonium tetrafluoroborate (Fig. S2).

Importantly, with the silyl protecting groups, the N1s peak attributed to azo-bonds became prominent compared to the other carbon products. This is possibly due to a more efficient formation

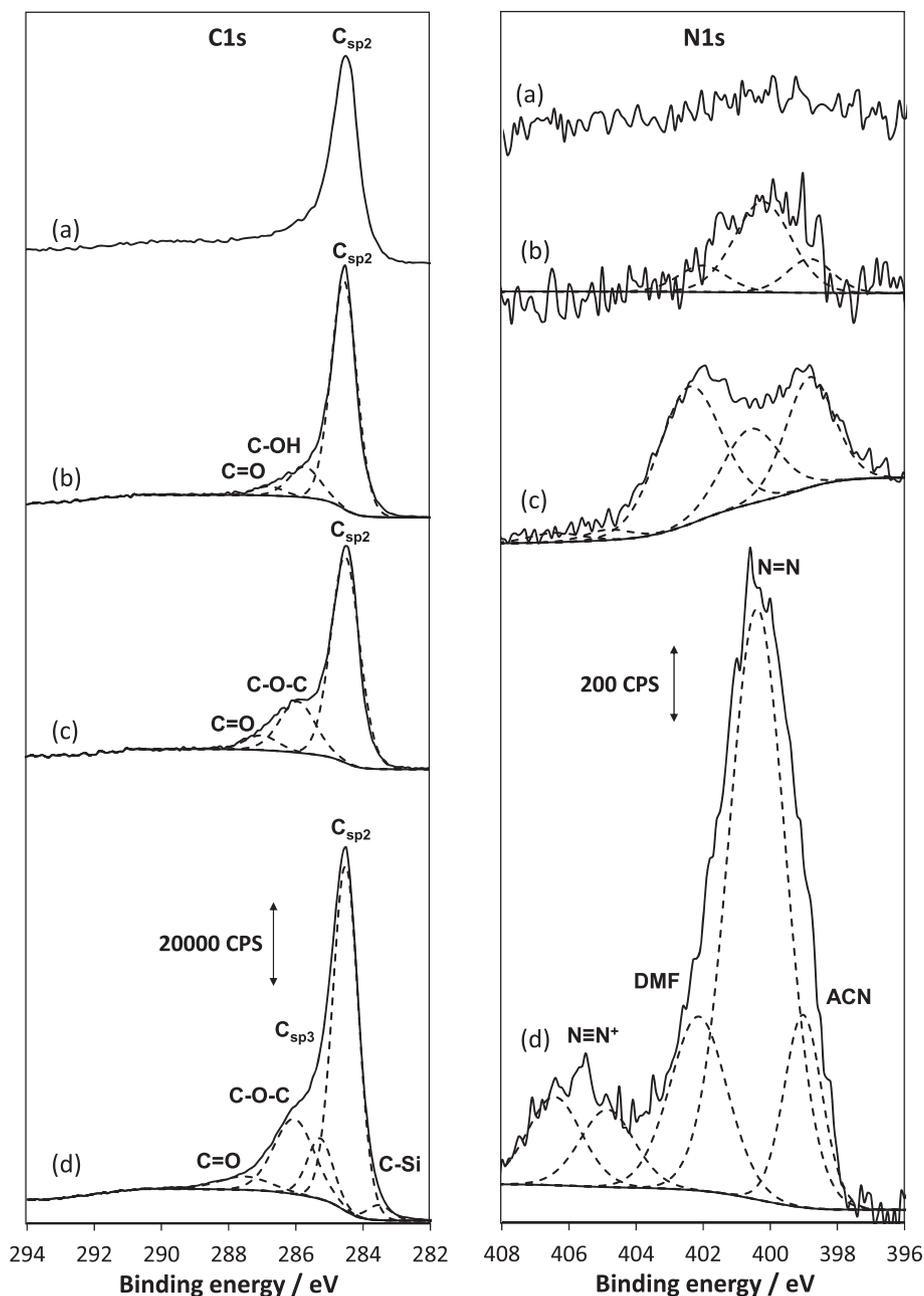


Fig. 1. XPS spectra of C1s and N1s core levels for unmodified (a) and modified Norit carbon with 3,4-dihydroxybenzenediazonium salt (b), 3,4-dimethoxybenzenediazonium salt (c) and 3,4-bis((triisopropylsilyl)oxy)benzenediazonium salt (d).

of azo-bonds with the 3,4-bis((triisopropylsilyl)oxy)benzenediazonium salt. Nevertheless, this seems unlikely to be able to fully account for the very marked differences in the N1s XPS spectra, because the electrophilic attack of diazonium cations is mainly governed by their electronic properties [46], which do not significantly change when the oxygen atoms are protected with methyl or silyl groups. A more tenable explanation is that the molecules protected with bulky silyl groups are selectively introduced on the outer surface of the Norit carbon and become more “visible” by the surface-sensitive XPS measurements [47].

3.2. Electrochemical behavior of modified Norit carbon electrodes

Fig. 2 shows CVs recorded in 1 M H₂SO₄ on Norit carbon electrodes spontaneously modified with the three diazonium salts

studied. Note that before study, the surface-attached molecules were electrochemically deprotected by recording successive CVs in 1 M H₂SO₄ up to 0.8 V until a stabilized CV was obtained [9]. In this way, after deprotection, a catechol-tethered surface is obtained whatever the diazonium salt used. However, the different locations in potential of the electrochemical systems ascribed to the attached-catechol moieties and their relative intensities, indicate a possible effect of the protecting groups on the selectivity and the efficiency of the surface grafting process.

CVs obtained shows two reversible systems separated by about 300 mV, possibly due to catechol moieties in different chemical environments. Nagaoka and Yoshino observed a similar complex CV for the catechol adsorbed on an anodized GC electrode (the anodic treatment creates microporosity) [28]. Authors conclude that the more anodic reversible system corresponds to adsorption

of catechol on the outer surface, while the reversible system shifted towards the negative direction arises from catechol adsorbed on the micropore surface. Authors evoke a favorable π - π interaction between catechol and graphite-like surface of glassy carbon required to enter into the microporosity.

From our results, only the Norit carbon modified with the 3,4-dihydroxybenzenediazonium salt give two well-defined reversible systems of almost equal current intensity (Fig. 2a). After modification with 3,4-dimethoxybenzenediazonium salt, the first reversible system dominates (Fig. 2b), while mainly the second system contributes to the faradaic envelope of the CV recorded with the Norit electrode modified with 3,4-bis((triisopropylsilyl)oxy) benzenediazonium salt (Fig. 2c). These differences can be tentatively explained in terms of the porous structure of the Norit carbon if we assume that the pores diameter is too small for the O-protected catechol diazonium salt with bulky silyl groups, while catechol and dimethoxybenzene derivatives can diffuse in the porous structure.

The total specific charge (Q_T), determined by integrating the area under the CVs presented in Fig. 2 and the faradaic contribution (Q_F) of molecules to the charge storage, deduced by subtracting the double-layer contribution (Q_{dl}) of the carbon, are showed in Table 1 for all carbon products. In addition, determination of the molecule-loading (Γ_{TGA}) by TGA experiments in N_2 atmosphere, gives access to the faradaic efficiency of molecules by assuming that two electrons per molecule were exchanged.

Despite Q_T is improved in all cases after modification, Q_F varies in the order Norit-OTIPS > Norit-OMe > Norit-OH, while the molecular-loading shows the opposite, implying a better faradaic efficiency of molecules for Norit-OTIPS. Note that the double-layer of the Norit carbon is weakly impacted by the grafting whatever the diazonium salt used. With Norit-OTIPS, the more important fraction of molecules involved in the charge storage process is consistent with an improved electrochemical accessibility of molecules, while the important fraction of “silent” molecules with Norit-OH and Norit-OMe can be considered as a “dead mass” due to their isolation in the porous structures of the carbon. To verify this assumption, CVs were recorded at different scan rates comprised between 7 mV s^{-1} and 150 mV s^{-1} . Fig. 3 shows the variation of the total specific charge as a function of scan rate. For the unmodified Norit electrode, a rapid increase of Q_T is noticeable at slow scan rate ($<20 \text{ mV s}^{-1}$), due to a larger fraction of the specific area accessible to ions at this time scale. For supercapacitor electrodes prepared from Norit-OH and Norit-OMe, Q_T is less influenced by the scan rate in the low scan rate domain, which is indicative of a poorer accessibility of ions to the micropore surface. With the Norit-OTIPS, the scan rate dependence of the total specific charge over the low scan rate domain follows approximately the same trend that for the unmodified Norit electrode, implying that no significant obstruction of porosity occurs during the chemical modification of the carbon. By analogy, a previous work reported by Hapiot et al. may provides guidance for interpretation of the scan rate effect on the specific charge [48]. Authors have demonstrated that the use of diazonium salts with functionalities protected by different-sized groups allows to finely control the structure of a molecular assembly at a surface, obtaining molecules spaced away from each other with a gap created by the release of protecting groups. Especially, the use of bulky protecting groups, such as triisopropylsilyl groups, was found to increase the permeability of the organic layer by creating diffusion channels in the layer after deprotection. In our case, it can be assume that the use of triisopropylsilyl protecting groups improves the electrolyte penetrability in the porous structure of the carbon by avoiding molecules to enter into the micropores of diameter less than the molecular size and by restoring diffusion channel through the layer after deprotection.

However, there is not a clear consensus on which effect (i.e., textural effect or chemical effect) is responsible to the multi-peak features of the CVs. Interestingly, when a glassy carbon electrode polished to a mirror-like appearance was modified by electrochemical reduction in acetonitrile solutions containing the diazonium salts studied, the grafting, which is assumed to occurred by radical attack, produced in all cases a main reversible electrochemical system centered at $0.55 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ (Fig. S3), implying that the porous interface could be responsible to the multi-peaks system obtained with modified Norit electrodes. From the similarities between the reversible system obtained with a perfectly flat modified glassy carbon electrode and the second system observed with modified Norit electrodes, it seems reasonable to propose that this latter system can be ascribed to molecules grafted by radical attack on the outer surface or at the micropores entrance. In this way, a tenable explanation for the multi-peak CVs obtained with modified Norit electrodes is that molecules introduced on the internal surface of the porous interface could be responsible for the first reversible system. This explanation is reinforced by a recent work of Downard et al. evoking the possibility of a spontaneous grafting mechanism in two steps, including first the formation of a primer organic layer on the surface by radical attack and second, the further growth of this organic layer by reaction with a solution-generated reactive species [49]. If a similar mechanism operates in this work, a process involving surface attack by radicals can account for the spontaneous grafting reaction at short reaction times.

3.3. Impact of the chemical modification on the textural properties of the Norit carbon

To investigate in detail the impact of the grafting on the textural properties of the Norit carbon, nitrogen gas adsorption-desorption measurements were achieved with unmodified and modified carbons (Fig. 4).

Before chemical modification, the adsorption branch of the isotherm of the Norit carbon presents a net increase in the adsorbed volume at low relative pressure (P/P^0) followed by a nearly horizontal plateau in the intermediate and high P/P^0 values, while the desorption branch of the isotherm retraces nearly the same path. Such N_2 adsorption-desorption isotherms approach a reversible type I isotherm, according to the IUPAC classification, which is typical of a microporous structure [50]. After chemical modification, the adsorption-desorption isotherms of the Norit carbon show a net decrease in the adsorbed volume at low relative pressure. The loss of adsorbed volume is becoming more pronounced with protected molecules and increases in the order Norit-OH < Norit-OMe < Norit-OTIPS. With unprotected catechol, the BET specific surface area reduced from $1699 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ to $1349 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, while it reduced up to $1158 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $1113 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ with methyl and triisopropylsilyl protective groups, respectively. These results demonstrate that the microporous surface is differently impacted by the grafting, depending on the molecular sizes. Especially, a more important fraction of micropores is suppressed as the molecular size increases, implying that the grafting mainly blocks the microporosity by a steric effect. For better understanding the impact of the grafting on the carbon texture, isotherms were further analyzed by determining the pore size distribution (Fig. 5).

Before chemical modification, the pore size distribution shows that the Norit carbon has mainly micropores ($<2 \text{ nm}$) with a small fraction of mesopores between 2 and 2.5 nm . After grafting, the pore size distribution in the micropores domain is differently impacted according to the diazonium salt used, while the loss of the mesopores volume is nearly the same. Such results support that the microporosity is responsible to the complex CVs obtained with modified Norit electrodes. Intriguingly, with the bulky silyl

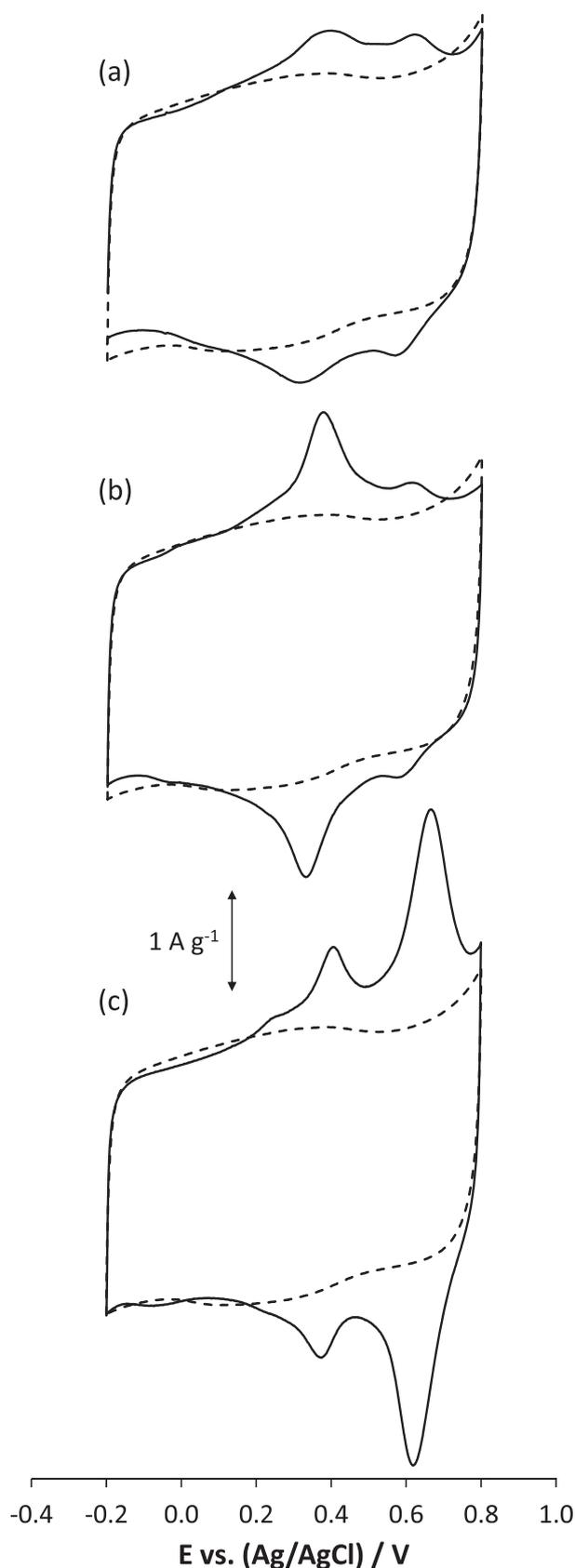


Fig. 2. CVs recorded at 10 mV s^{-1} in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ with unmodified Norit carbon electrode (curve in dotted line) and with Norit carbon electrodes modified with 3,4-dihydroxybenzenediazonium salt (a), 3,4-dimethoxybenzenediazonium salt (b) and 3,4-bis((triisopropylsilyl)oxy)benzenediazonium salt (c). The current was normalized with respect to the mass of active material (without organic binder and superior graphite).

protecting groups, the larger micropores with 1.5–2 nm diameter are less impacted by the chemical modification, compared to the methyl protecting groups. Assuming that the accumulation of molecules at the entrance of micropores is responsible to the loss of the microporous volume, an increase in the size of molecules is expected to favor such “constriction” phenomenon [51]. On the contrary, for the mesopores, a progressive coverage of the inner pore surface is expected to give a more progressive decrease of their volume and so, mesopores are expected to be less sensitive to the molecular size. To compare the affected pore region for the two O-protected catechol carbon products, which give a different location in potential for the main reversible system in cyclic voltammetry, the inset of Fig. 5 presents the subtracted pore volume distribution obtained by difference between the pore size distribution for the bis((triisopropylsilyl)oxy)benzene and dimethoxybenzene-modified Norit carbons. Assuming that the accumulation of molecules at the pore entrance is preferred, there is tentative evidence from the data in Fig. 5 that with pores having diameters below 0.6 nm, both the dimethoxybenzene and the bis((triisopropylsilyl)oxy)benzene units are large enough for blocking pores by the grafting of a single molecule at their entrance, while the grafting of silyl protected molecules more efficiently blocks pores with 0.60–1.35 nm diameter. In contrast, pores with diameter larger than 1.35 nm were found to be less obstructed by the bis((triisopropylsilyl)oxy)benzene units, compared to the dimethoxybenzene-modified Norit carbon. These changes fit well with the molecular sizes regarded as the higher interatomic distance between the two protecting groups. Molecular sizes were calculated by Chem3D and found to be 0.59 nm with the methyl groups and 1.2 nm with the silyl groups. In Fig. 6, we propose to normalize the pore size distribution of the Norit carbon by the molecular size. With such normalized pore size distribution, it appears that the Norit carbon has mainly pores with diameters less than two times the size of bis((triisopropylsilyl)oxy)benzene units.

For pores with a diameter corresponding to the size of molecules, accumulation of molecules at their entrance immediately blocks their access to N_2 adsorbate, while pores with normalized diameter comprise between 1 and 2 remain accessible to the adsorbate but do not allow the diffusion of molecules inside the porosity. Only pores with normalized diameter more than 2, can be accessed by molecules and can be possibly modified on their inner surface. Such representation permits to rationalize results and suggests that the porosity must be adapted to the molecular size. With this approach, it would be expected that the 3,4-bis((triisopropylsilyl)oxy)benzenediazonium salt mainly affects the outer surface of the Norit carbon, while the 3,4-dimethoxybenzenediazonium salt can have access to a part of the micropore volume, which can be possibly reduced by a progressive coverage of their inner surface. This explanation supports that the different locations in potential of the reversible electrochemical systems obtained in cyclic voltammetry are mainly due to a textural effect and it was found that a higher energy corresponds to the electric charge stored at the level of molecules grafted at the pores entrance. In this way, this protection/deprotection strategy offers the possibility of matching a more important energy to the faradaic contribution of the electric charge storage by adjusting the molecular sizes to the textural properties of the carbon.

3.4. Impact of the protecting group on the energy density of supercapacitors

In order to evaluate the benefit of the protecting groups on the electrochemical performances of modified-carbon based supercapacitors electrodes, galvanostatic charge/discharge experiments were performed from 0 to 0.8 V at 1 A g^{-1} . Fig. 7A presents the

Table 1
Electrochemical performances of supercapacitors electrodes deduced from CVs at 10 mV s^{-1} .

Carbon products	$Q_T (\text{C g}^{-1})$	$Q_{dl} (\text{C g}^{-1})$	$Q_F (\text{C g}^{-1})$	$\Gamma_{TGA} (\text{mol g}^{-1})^a$	Faradaic efficiency (%)
Norit	114.6	114.6	—	—	—
Norit-OH	127.1	105.8	21.3	0.00125	8.8
Norit-OMe	136.4	107.9	28.5	0.00078	19.0
Norit-OTIPS	148.9	103.3	45.6	0.00040	59.0

^a The mass fraction of molecules is determined from the global weight loss at 700°C .

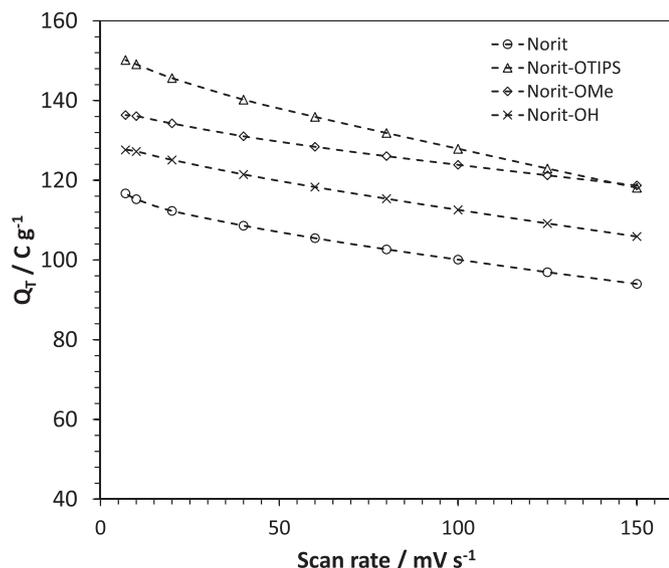


Fig. 3. Evolution of the total specific charge as a function of scan rate for unmodified and modified Norit carbons.

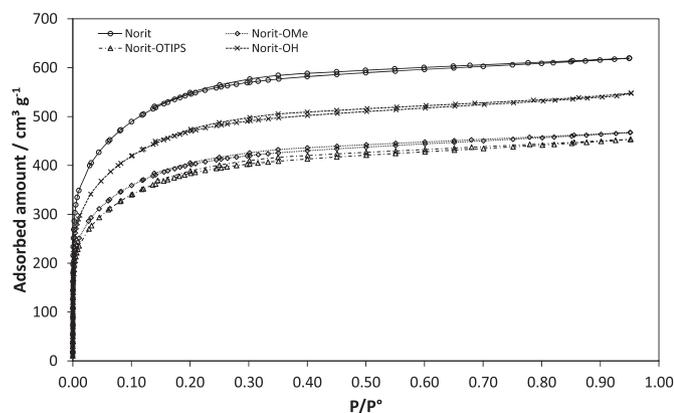


Fig. 4. Adsorption-desorption isotherms of nitrogen at 77 K for unmodified and modified Norit carbons.

discharge curves and Fig. 7B shows the evolution of the total specific charge Q_T deduced to the charge/discharge curves at 1 A g^{-1} during the first 1100 cycles.

As $I \times \Delta t$ corresponds to the average specific charge, the increase in charge/discharge time for modified carbons is indicative of an increase in the global specific charge. After modification with catechol derivatives a specific charge gain comprised between 20% and 30% is obtained. Note that the two carbon products Norit-OH and Norit-OMe give nearly the same increase in specific charge, while the most significant improvement corresponds to Norit-OTIPS, in good agreement with the CVs. Fig. 7B shows that, in all

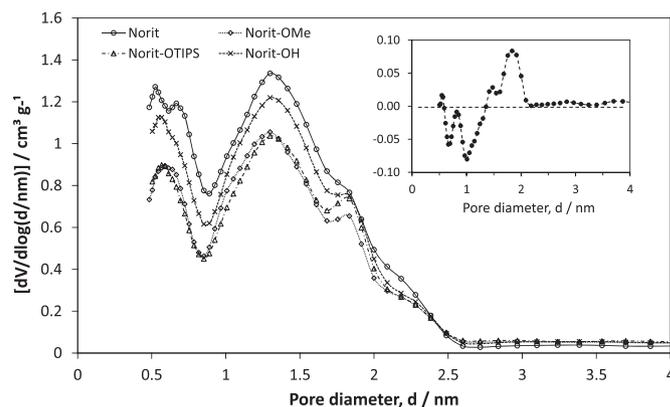


Fig. 5. Pore size distribution of unmodified and modified Norit carbons. The inset shows the subtracted pore volume distribution obtained by difference between the pore size distribution for the bis((triisopropylsilyl)oxy)benzene and dimethoxybenzene-modified Norit carbons.

cases, the specific charge slightly decrease during the first few hundred cycles, due to the departure of just physisorbed molecules from the surface to the liquid electrolyte, and then tends to stabilize after 1000 charge/discharge cycles, indicating that the beneficial effect of the catechol groups remains even after long time cycling. The specific charge retention after 1000 cycles is 89.4% for Norit-OH, 95.4% for Norit-OMe and 89.6% for Norit-OTIPS. Note that carbon products where molecules or a fraction of molecules are suspected to be grafted onto the external surface have depressed charge retentions, probably due to a better contact between molecules and the liquid electrolyte that favours their desorption. For the same reason, the excellent charge retention obtained with Norit-OMe can be explained by a poorer contact between molecules and the liquid electrolyte, due to their isolation in the microporosity.

Importantly, the potential at which the redox reactions occur change depending on the diazonium salt used for the chemical modification. With O-methyl protected catechol moieties, a plateau is clearly visible at around 0.35 V during the discharge, while the discharge of catechol mainly proceed at around 0.65 V when silyl protecting groups are used during the modification step. Note that by using unprotected catechol diazonium salt, the plateau is less well-defined because the two reversible systems have approximately the same current intensity. This change in potential for the faradaic contribution to the charge storage has a profound impact on the energy delivered at the discharge (Fig. 8). More the reversible electrochemical system at higher potential becomes pronounced, more the energy density increases. Whereas there is not much difference between the total specific charges with the two protected-catechol carbon products, the energy gain almost tripled with silyl groups compared to methyl groups, changing from 15% to 40%. These results make the bis((triisopropylsilyl)oxy)benzenediazonium salt a good candidate for the modification of the Norit carbon for charge storage applications and prove that the molecular sizes must be adapted to the textural properties of porous carbons

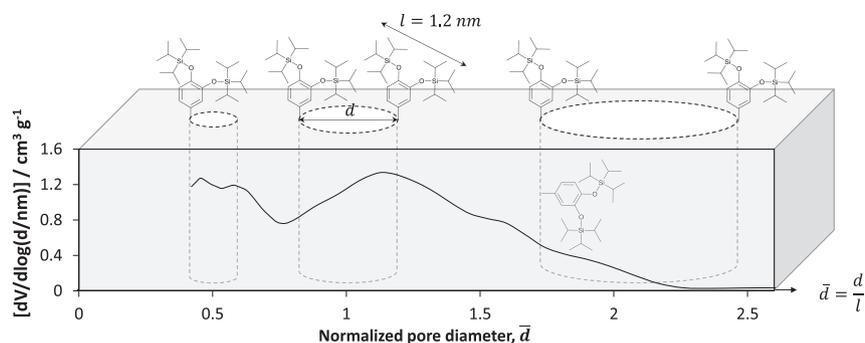


Fig. 6. Schematic representation of the impact of the molecular size on the porous structure of the Norit carbon. In this representation, illustrated with the Norit-OTIPS carbon product, the normalized pore size distribution is obtained by dividing pore diameters d by the molecular size l , which is assumed to be the higher interatomic distance between the two protecting groups calculated by Chem3D.

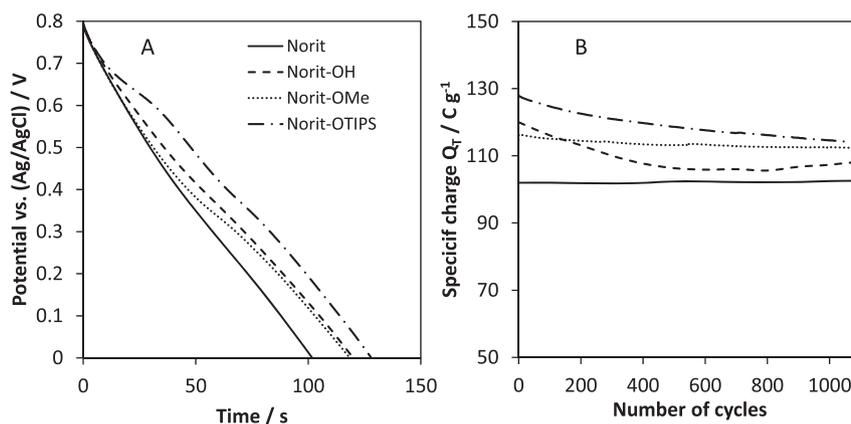


Fig. 7. (A) Discharge curves at 1 A g^{-1} for unmodified and modified Norit carbon electrodes. (B) Evolution of the total specific charge during the first 1100 charges/discharge cycles.

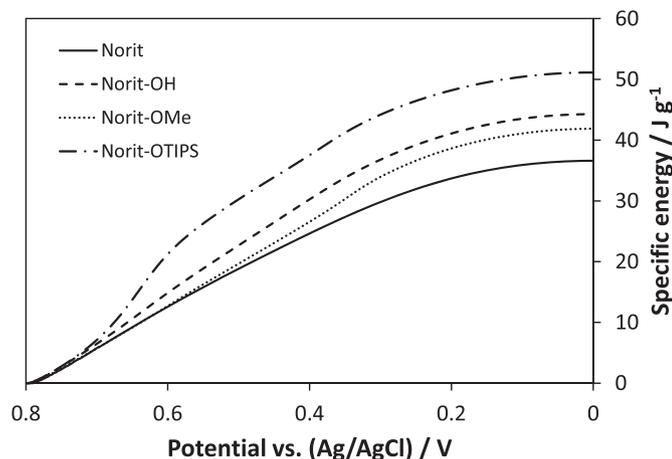


Fig. 8. Specific energy delivered during the discharge at 1 A g^{-1} for unmodified and modified Norit carbon electrodes.

to maximize the performances of carbon-molecules based hybrid storage systems.

4. Conclusion

Two different O-protected catechol diazonium salts were synthesized and introduced on the surface of the Norit-S50 carbon to prepare supercapacitor electrodes working in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. The carbon products obtained were characterized by TGA and XPS

experiments. After deprotection, multi-peak systems, mainly composed of two reversible systems separated by around 300 mV, were obtained in cyclic voltammetry. Results show that the relative intensities of these two pairs of symmetric peaks are related to the nature of the protecting group. The role of the protecting group and its impact on the potential at which catechol is electroactive after deprotection were investigated by electrochemical techniques and nitrogen gas adsorption-desorption measurements. The following conclusions can be drawn from results.

- (i) The specific charge was improved by using a O-protected catechol diazonium salt with triisopropylsilyl groups during the modification step.
- (ii) With triisopropylsilyl protecting groups the reversible electrochemical system located at higher potential dominates, while that at lower potential mainly contributes to the multi-peak envelope in the CV when methyl protecting groups are used.
- (iii) Due to a potential separation of around 300 mV between the two pairs of symmetric peaks, the specific energy gain delivered at the discharge at 1 A g^{-1} almost tripled by using triisopropylsilyl protecting groups, compared to the methyl groups.
- (iv) The different locations in potential of the reversible electrochemical systems obtained in cyclic voltammetry seem mainly due to a textural effect. A tenable explanation is that the protection of catechol with bulky silyl groups does not allow the diffusion of the diazonium salt in the microporosity, while the 3,4-dimethoxybenzenediazonium salt can

have access to a part of the micropores and can possibly reduce their volume by a progressive coverage of their inner surface.

The protection/deprotection strategy reported here could offer the possibility of matching a more important energy to the faradaic contribution of the electric charge storage in pseudo-supercapacitors just by adapting the textural properties of the activated carbon to the molecular size, without multi-step synthesis to prepare selected molecules.

Acknowledgment

This work was supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS-France) through the framework of the ICROSS project (ANR-13-PRGE-0011-02). We also thanks the French Ministry for the PhD grant of E. Touzé.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.115>.

References

- [1] K.W. Leitner, B. Gollas, M. Winter, J.O. Besenhard, Combination of redox capacity and double layer capacitance in composite electrodes through immobilization of an organic redox couple on carbon black, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 199–204.
- [2] S. Isikli, R. Diaz, Substrate-dependent performance of supercapacitors based on an organic redox couple impregnated on carbon, *J. Power Sources* 206 (2012) 53–58.
- [3] R.D.L. Smith, P.G. Pickup, Novel electroactive surface functionality from the coupling of an aryl diamine to carbon black, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 10–13.
- [4] Z. Algharaibeh, X. Liu, P.G. Pickup, An asymmetric anthraquinone-modified carbon/ruthenium oxide supercapacitor, *J. Power Sources* 187 (2009) 640–643.
- [5] K. Kalinathan, D.P. DesRoches, X. Liu, P.G. Pickup, Anthraquinone modified carbon fabric supercapacitors with improved energy and power densities, *J. Power Sources* 181 (2008) 182–185.
- [6] M. Weissmann, O. Crosnier, T. Brousse, D. Bélanger, Electrochemical study of anthraquinone groups, grafted by the diazonium chemistry, in different aqueous media-relevance for the development of aqueous hybrid electrochemical capacitor, *Electrochim. Acta* 82 (2012) 250–256.
- [7] L. Madec, A. Bouvrée, P. Blanchard, C. Cougnon, T. Brousse, B. Lestriez, D. Guyomard, J. Gaubicher, In situ redox functionalization of composite electrodes for high power–high energy electrochemical storage systems via a non-covalent approach, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5379–5386.
- [8] E. Lebègue, T. Brousse, O. Crosnier, J. Gaubicher, C. Cougnon, Direct introduction of redox centers at activated carbon substrate based on acid-substituent-assisted diazotization, *Electrochem. Commun.* 25 (2012) 124–127.
- [9] E. Lebègue, T. Brousse, J. Gaubicher, C. Cougnon, Chemical functionalization of activated carbon through radical and diradical intermediates, *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 14–17.
- [10] S. Isikli, M. Lecea, M. Ribagorda, M.C. Carreno, R. Diaz, Influence of quinone grafting via Friedel–Crafts reaction on carbon porous structure and supercapacitor performance, *Carbon* 66 (2014) 654–661.
- [11] G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay, D. Bélanger, Performance and stability of electrochemical capacitor based on anthraquinone modified activated carbon, *J. Power Sources* 196 (2011) 4117–4122.
- [12] A. Le Comte, G. Pognon, T. Brousse, D. Bélanger, Determination of the quinone-loading of a modified carbon powder-based electrode for electrochemical capacitor, *Electrochemistry* 81 (2013) 863–866.
- [13] Q. Abbas, P. Ratajczak, P. Babuchowska, A. Le Comte, D. Bélanger, T. Brousse, F. Béguin, Strategies to improve the performance of carbon/carbon capacitors in salt aqueous electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5148–A5157.
- [14] X. Chen, H. Wang, H. Yi, X. Wang, X. Yan, Z. Guo, Anthraquinone on porous carbon nanotubes with improved supercapacitor performance, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 8262–8270.
- [15] A. Le Comte, T. Brousse, D. Bélanger, Simpler and greener grafting method for improving the stability of anthraquinone-modified carbon electrode in alkaline media, *Electrochim. Acta* 137 (2014) 447–453.
- [16] C. Cougnon, E. Lebègue, G. Pognon, Impedance spectroscopy study of a catechol-modified activated carbon electrode as active material in electrochemical capacitor, *J. Power Sources* 274 (2015) 551–559.
- [17] Z. Algharaibeh, P.G. Pickup, An asymmetric supercapacitor with anthraquinone and dihydroxybenzene modified carbon fabric electrodes, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 147–149.
- [18] E. Lebègue, T. Brousse, J. Gaubicher, R. Retoux, C. Cougnon, Toward fully organic rechargeable charge storage devices based on carbon electrodes grafted with redox molecules, *J. Mater. Chem.* 2 (2014) 8599–8602.
- [19] N. An, Y. An, Z. Hu, B. Guo, Y. Yang, Z. Lei, Graphene hydrogels non-covalently functionalized with alizarin: an ideal electrode material for symmetric supercapacitors, *J. Mater. Chem.* 3 (2015) 22239–22246.
- [20] X. Su, K.-J. Tan, J. Elbert, C. Rüttiger, M. Gallei, T.F. Jamison, T.A. Hatton, Asymmetric Faradaic systems for selective electrochemical separations, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 1272–1283.
- [21] C. Karlsson, E. Jämstorp, M. Strømme, M. Sjödin, Computational electrochemistry study of 16 isoindole-4,7-diones as candidates for organic cathode materials, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 3793–3801.
- [22] K. Hernandez-Burgos, S.E. Burkhardt, G.G. Rodríguez-Calero, R.G. Hennig, H.D. Abruña, Theoretical studies of carbonyl-based organic molecules for energy storage applications: the heteroatom and substituent effect, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 6046–6051.
- [23] R.B. Araujo, A. Banerjee, P. Panigrahi, L. Yang, M. Strømme, M. Sjödin, C.M. Araujo, R. Ahuja, Designing strategies to tune reduction potential of organic molecules for sustainable high capacity battery application, *J. Mater. Chem.* 5 (2017) 4430–4454.
- [24] S.E. Burkhardt, M.A. Lowe, S. Conte, W. Zhou, H. Qian, G.G. Rodríguez-Calero, J. Gao, R.G. Hennig, H.D. Abruña, Tailored redox functionality of small organics for pseudocapacitive electrodes, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7176–7187.
- [25] G. Pognon, C. Cougnon, D. Mayilukila, D. Bélanger, Catechol-modified activated carbon prepared by the diazonium chemistry for application as active electrode material in electrochemical capacitor, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 3788–3796.
- [26] S. Uchiyama, H. Watanabe, H. Yamazaki, A. Kanazawa, H. Hamana, Y. Okabe, Electrochemical introduction of amino group to a glassy carbon surface by the electrolysis of carbamic acid, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) F31–F35.
- [27] G.G. Wildgoose, A.T. Masheter, A. Crossley, J.H. Jones, R.G. Compton, Electrolysis of ammonium carbamate: a voltammetric and X-ray photoelectron spectroscopic investigation into the modification of carbon electrodes, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007) 809–819.
- [28] T. Nagaoka, T. Yoshino, Surface properties of electrochemically pretreated glassy carbon, *Anal. Chem.* 58 (1986) 1037–1042.
- [29] A.S. Kumar, S. Sornambikai, P. Gayathri, J.-M. Zen, Selective covalent immobilization of catechol on activated carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 641 (2010) 131–135.
- [30] A.S. Kumar, P. Swetha, Electrochemical-assisted encapsulation of catechol on a multiwalled carbon nanotube modified electrode, *Langmuir* 26 (2010) 6874–6877.
- [31] S.A. Trammell, M. Moore, T.L. Schull, N. Lebedev, Synthesis and electrochemistry of self-assembled monolayers containing quinone derivatives with varying electronic conjugation, *J. Electroanal. Chem.* 628 (2010) 125–133.
- [32] N.H. Nguyen, C. Cougnon, F. Gohier, Deprotection of arenediazonium tetrafluoroborate ethers with BBr₃, *J. Org. Chem.* 74 (2009) 3955–3957.
- [33] M. Li, S.M.D. Shandilya, M.A. Carpenter, A. Rathore, W.L. Brown, A.L. Perkins, D.A. Harki, J. Solberg, D.J. Hook, K.K. Pandey, M.A. Parniak, J.R. Johnson, N.J. Krogan, M. Somasundaran, A. Ali, C.A. Schiffer, R.S. Harris, First-in-class small molecule inhibitors of the single-strand DNA cytosine deaminase APOBEC3G, *ACS Chem. Biol.* 7 (2012) 506–517.
- [34] W.G. Hong, B.H. Kim, S.M. Lee, H.Y. Yu, Y.J. Yun, Y. Jun, J.B. Lee, H.J. Kim, Agent-free synthesis of graphene oxide/transition metal oxide composites and its application for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 7594–7599.
- [35] A. Pendashteh, M.F. Mousavi, M.S. Rahmanifar, Fabrication of anchored copper oxide nanoparticles on graphene oxide nanosheets via an electrostatic coprecipitation and its application as supercapacitor, *Electrochim. Acta* 88 (2013) 347–357.
- [36] M. Andresen, L.-S. Johansson, B.S. Tanem, P. Stenius, Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose, *Cellulose* 13 (2006) 665–677.
- [37] Y.R. Leroux, H. Fei, J.-M. Noël, C. Roux, P. Hapiot, Efficient covalent modification of a carbon surface: use of a silyl protecting group to form an active monolayer, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 14039–14041.
- [38] M. Toupin, D. Bélanger, Thermal stability study of aryl modified carbon black by in situ generated diazonium salt, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 5394–5401.
- [39] P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica, S. Verneyre, Surface modification of conducting substrates. Existence of azo bonds in the structure of organic layers obtained from diazonium salts, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4570–4575.
- [40] B.L. Hurlley, R.L. McCreery, Covalent bonding of organic molecules to Cu and Al alloy 2024 T3 surfaces via diazonium ion reduction, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B252–B259.
- [41] L. Madec, K.A. Seid, J.-C. Badot, B. Humbert, P. Moreau, O. Dubrunfaut, B. Lestriez, D. Guyomard, J. Gaubicher, Redirected charge transport arising from diazonium grafting of carbon coated LiFePO₄, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 22745–22753.
- [42] G. Liu, E. Luais, J.J. Gooding, The fabrication of stable gold nanoparticle-modified interfaces for electrochemistry, *Langmuir* 27 (2011) 4176–4183.
- [43] P. Brant, R.D. Feltham, X-ray photoelectron spectra of arylidazo derivatives of transition metals, *J. Organomet. Chem.* 120 (1976) C53–C57.

- [44] P. Finn, W.-L. Jolly, Nitrogen 1s binding energies of some azide, dinitrogen, and nitride complexes of transition metals, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1434–1435.
- [45] T.M. Bockman, D. Kosynkin, J.K. Kochi, Isolation and structure elucidation of transient (colored) complexes of arenediazonium with aromatic hydrocarbons as intermediates in arylations and azo couplings, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 5811–5820.
- [46] T. Menanteau, M. Dias, E. Levillain, A.J. Downard, T. Breton, Electrografting via diazonium chemistry: the key role of the aryl substituent in the layer growth mechanism, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 4423–4429.
- [47] Y. Xie, P.M.A. Sherwood, X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fiber surfaces. Differences in the surface chemistry and bulk structure of different carbon fibers based on poly(acrylonitrile) and pitch and comparison with various graphite samples, *Chem. Mater.* 2 (1990) 293–299.
- [48] Y.R. Leroux, P. Hapiot, Nanostructured monolayers on carbon substrates prepared by electrografting of protected aryldiazonium salts, *Chem. Mater.* 25 (2013) 489–495.
- [49] J. Lehr, B.E. Williamson, A.J. Downard, Spontaneous grafting of nitrophenyl groups to planar glassy carbon substrates: evidence for two mechanisms, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 6629–6634.
- [50] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [51] G. Pognon, T. Brousse, D. Belanger, Effect of molecular grafting on the pore size distribution and the double layer capacitance of activated carbon for electrochemical double layer capacitors, *Carbon* 49 (2011) 1340–1348.

Article n°4 :

**Study of the air-formed oxide layer at the copper surface and its impact on
the copper corrosion in an aggressive chloride medium**

Ewen Touzé, Charles Cougnon*

Electrochimica Acta **2018**, 262, 206–213.



Study of the air-formed oxide layer at the copper surface and its impact on the copper corrosion in an aggressive chloride medium

Ewen Touzé, Charles Cougnon*

LUNAM Université, Université d'Angers, CNRS UMR 6200, Laboratoire MOLTECH-Anjou, 2 bd Lavoisier, 49045 ANGERS cedex, France



ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 August 2017

Received in revised form

28 December 2017

Accepted 30 December 2017

Available online 3 January 2018

Keywords:

Copper

Corrosion

Oxidation

Cuprous ions

Cupric ions

ABSTRACT

The electrochemical behaviour of pre-oxidized copper surfaces prepared by heating in air at 90 °C was studied to evaluate the impact of the air-formed oxide layer at the copper surface on the corrosion in an aggressive chloride medium. In a first part, the evolution of the chemical composition and the structure of the air-formed oxide layer with the heating time were investigated by cyclic voltammetry in an alkaline medium in which the different oxide species can be discriminated, X-ray photoelectrons spectroscopy experiments (XPS) and water contact angle measurements. It was demonstrated that short heating times produce Cu₂O-rich films, while CuO-rich films were obtained after long heating-time periods. Furthermore, cyclic voltammetric data strongly support a stratification of the corrosion products in the mature oxide layer. In a second part, the protection efficiency of air-formed films, aged from 1 to 22 days, against the copper corrosion was studied using a potentiodynamic technique and the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in an aerated 0.2 M NaCl aqueous electrolyte. Results demonstrate that the chemical composition of the air-formed oxide layer has an important impact in the overall corrosion process. Results are tentatively explained in terms of composition and structure of the oxide layer.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Copper is the preferred metal for electronic applications due to its high electrical conductivity. Unfortunately, copper is a poor corrosion resistant material and extensive research on the anodic dissolution of copper have been achieved to prevent its corrosion, especially in moist atmosphere and in sodium chloride solutions roughly equivalent to that of seawater [1]. Except at very low and very high pH values, copper in solution is rapidly under its passivate state and an increase of potential is accompanied by the formation of different oxide surface species, depending on the experimental conditions [2]. Although a thin layer of surface oxide species is expected to slow notably the kinetic of the corrosion process, it is well-known that the structure, thickness and chemical composition of the surface oxide film, have a profound impact on both the mechanism and the kinetic of the overall corrosion process of copper, including anodic and cathodic steps [3]. The anodic reaction consists in the copper electro-dissolution, while mainly the reduction of oxygen allows to

evacuate the electrons lost by the metal during the corrosion process in aerated media. The chemical impact of the oxide-layer on the copper corrosion process has been the subject of many studies and merits to be further pursued because copper is only viable as corrosion resistant material under its passive state [4].

Especially, the impact of surface-oxide species produced during storage in the open air is of concern to academic and industrial communities. To mimic the effects of a long-time period storage, a series of copper samples were pre-oxidized by heating in air at 90 °C for periods of time comprise between 1 and 22 days. The pre-oxidized specimens were systematically investigated by potentiodynamic polarization Tafel analysis and EIS in a 0.2 M NaCl aqueous electrolyte. Changes in surface chemistry were examined by XPS, cyclic voltammetry in an alkaline medium capable of distinguishing the different surface-oxide formed and water contact angle experiments. The main objective of this study is to investigate the influence of air-formed oxide films on the corrosion rate of copper.

2. Experimental section

Electrochemical measurements were achieved with a three-electrode cell configuration. All experiments were conducted at

* Corresponding author.

E-mail address: charles.cougnon@univ-angers.fr (C. Cougnon).

20 °C ± 0.1 °C. The counter electrode consists in a platinum wire and working electrodes consist in polycrystalline copper flat discs (99.99% pure) of 0.28 cm² geometric area freshly polished or pre-oxidized. Copper electrodes were first freshly polished with emery paper up to grade 800 and were thoroughly washed by sonication for 10 min in distilled water. Copper surfaces were further placed in an oven (from Memmert GmbH, model 300) at 90 °C ± 0.3 for time periods ranging from 1 to 22 days. The thermal treatment was conducted in air (under atmospheric oxygen pressure) and with a humidity less than 3%. All potential values are referred to a saturated calomel electrode (SCE). A potentiostat/galvanostat model VSP (from Bio-Logic) monitored by ECLab software was used. For the determination of the different surface oxides by cyclic voltammetry, an aqueous electrolyte containing 6 M KOH + 1 m LiOH was used and the scan rate of potential was 10 mV s⁻¹. Polarization curves were recorded by linear sweep voltammetry (LSV) in 0.2 M NaCl, pH 6.5, at 1 mV s⁻¹, starting at -0.5 V and stopping the anodic scan at 0.1 V, when the current density approach the value of 1 × 10⁻³ A cm⁻². The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were performed at the corrosion potential in the same aqueous chloride medium in the frequency range between 0.1 Hz and 100 kHz with a sinusoidal potential perturbation of 5 mV. EIS data were analysed using ZSimpWin 3.50 software (from PAR, USA). XPS measurements were performed with a Kratos Axis Ultra spectrometer using a Al K α monochromatic beam working at 1486.6 eV. Data were collected at room temperature and the operating pressure in the analysis chamber was kept below 5 × 10⁻⁹ torr. All spectra were recorded in the CEA (constant analyser energy) mode with an analyser pass energy of 40 eV and XPS data treatment was performed with CasaXPS software. Contact angles were measured at room temperature using a GBX Digidrop MCAT instrument. A water droplet of 2 μ L were formed at the end of a syringe and deposited on the substrate.

3. Results and discussion

(i) Characterization of air-formed oxide films at the copper surface.

Copper oxidation mechanism and composition of surface oxide films produced during thermal treatments under various atmospheres or storage in the open air, has been extensively studied [5,6]. When copper is heated under low or ambient oxygen pressure in dry environments, it is generally accepted that only a single Cu₂O layer is formed, the growth of which increases with time exposure and temperature [7]. At higher oxygen pressures, duplex oxide films are obtained, consisting in an inner Cu₂O and an outer CuO layers [8]. Beside oxygen pressure and temperature, the relative humidity (RH) is also considered as one of the most important parameters of copper corrosion in air, especially for atmospheric copper corrosion at low temperatures [9,10]. If the existence of Cu₂O predominates under oxidation in air in the temperature range from 100 °C to 200 °C, water vapor is needed for the formation of CuO below 100 °C and has a similar effect to the temperature, accelerating the formation kinetic of the passive layer [11,12].

In this study, air-formed oxide layers produced in an oven at 90 °C for different times, were characterized by XPS, in order to follow the evolution of their chemical composition. After different time exposures, the copper specimens were immediately placed on an argon-filled petri dish right out of the oven, in order to minimize further atmospheric corrosion before XPS experiments. Fig. 1 shows the XPS spectra of the Cu2p_{3/2} core level and the Auger spectra of Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} transition for freshly polished copper sample and for copper surfaces air-oxidized during 1 day and 20 days.

After a long heating time, the Cu2p_{3/2} XPS spectrum shows clearly the presence of CuO with an intense XPS contribution at

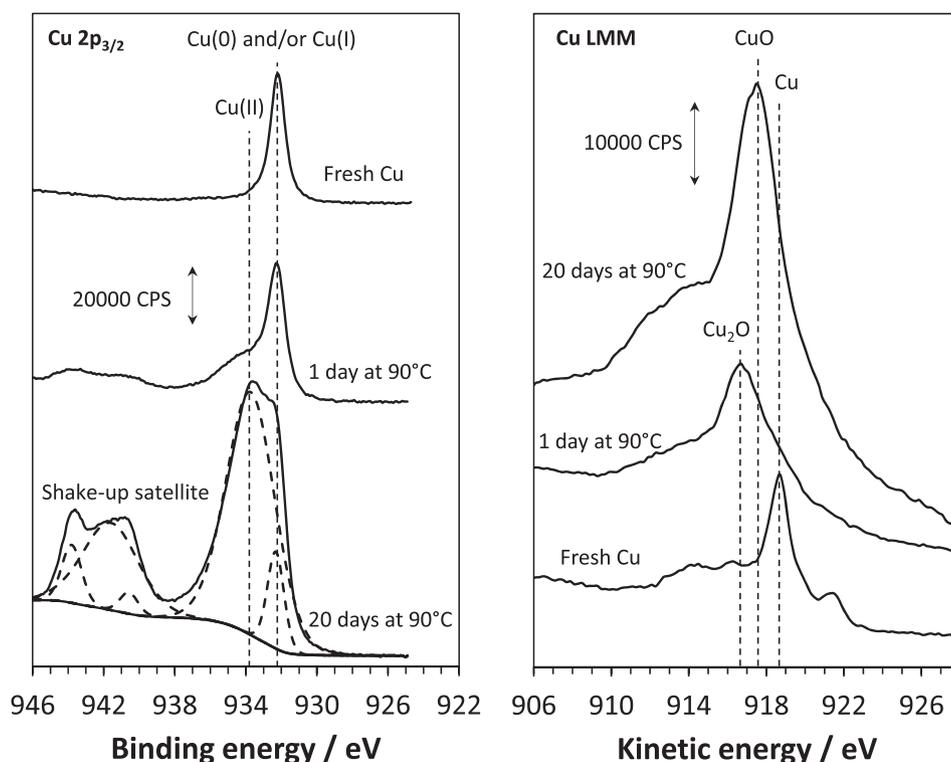


Fig. 1. XPS spectra of the Cu 2p_{3/2} region and Auger spectra of Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} transition for pure copper metallic surface and pre-oxidized specimens prepared by heating during 1 and 20 days.

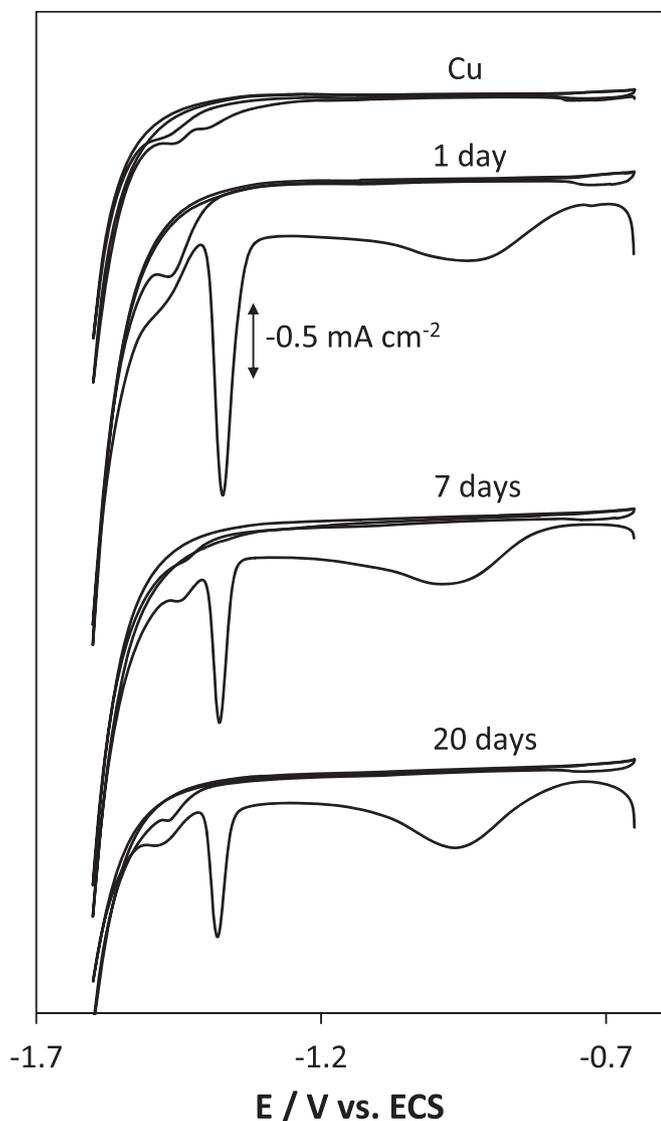


Fig. 2. The two first CVs recorded in 6 M KOH + 1 M LiOH at 10 mV s^{-1} on pure copper metallic surface and pre-oxidized specimens prepared by heating during 1, 7 and 20 days.

933.9 eV accompanied by large shake-up satellite peaks in the binding energy range from 938 eV to 945 eV [13]. After one day, the low relative height of both satellite peaks and shoulder at 933.9 eV, compared to the main contribution at 932.2 eV, indicates the presence of a small quantity of CuO in the air-formed film. According to the relevant literature, the peak at 932.2 eV can be attributed to Cu or Cu_2O [14]. But unfortunately, due to the proximity in binding energy of the $\text{Cu}2p_{3/2}$ XPS peaks of Cu and Cu_2O ($\approx 0.2 \text{ eV}$), it is very difficult to demonstrate the presence of Cu_2O in the oxide film. In order to better distinguish between the different oxides species, it is helpful to look at the Auger spectra of Cu $L_{3}M_{4,5}M_{4,5}$ transition for the copper specimens (Fig. 1, right side). The kinetic energies for the main LMM Auger peaks of Cu, Cu_2O and CuO are located at 918.6 eV, 916.5 eV and 917.8 eV, which makes easier the distinction between Cu_2O and Cu [15]. Compared to the narrow intense peak at 918.6 eV for the freshly polished copper sample, the LMM Auger spectra obtained after 1 day demonstrates the existence of Cu_2O in the oxide film, while CuO dominates after 20 days of air oxidation.

Cyclic voltammetry and water contact angle measurements, easier to implement than XPS experiments, were achieved to closely monitor the evolution of corrosion products with the heating time. Cyclic voltammograms (CVs) showed at Fig. 2 for air-formed oxide films obtained after different heating times present two cathodic peaks separated by around 500 mV in 6 M KOH + 1 M LiOH. Nakayama et al. proposed that the first cathodic peak corresponds to the reduction of the outer CuO layer to metallic Cu, while the second was attributed to the reduction of the inner Cu_2O layer to metallic Cu [16]. Note that in all cases, the second CV recorded at 10 mV s^{-1} shows no cathodic peaks, implying that the reduction of oxides is complete during the first CV.

Compared to the CV recorded on a freshly polished copper surface, which presents a low current peak intensity at around 1.4 V, attributed to a residual amount of Cu_2O , one day oxidation in air produces an intense cathodic peak for the reduction of Cu_2O , implying that a primer layer of Cu_2O is rapidly formed on the copper surface. After 7 days of air oxidation, the cathodic current peak intensity for Cu_2O decreased, while that for CuO increases. After 20 days of air oxidation, the air-formed oxide film appears not to have evolved in composition and thickness, because neither the ration nor the intensity of the two cathodic peaks significantly change. Fig. 3 shows results obtained from integration of CVs obtained at Fig. 2 and for CVs at intermediate heating times. Fig. 3a presents the evolution of the total cathodic charge (Q_T) consumed for the reduction of the two different oxides, while Fig. 3b shows the evolution of individual cathodic charges consumed for the reduction of CuO (Q_{CuO}) and Cu_2O ($Q_{\text{Cu}_2\text{O}}$). The standard deviation of the repeatability for Q_T was calculated from three measurements achieved in different locations on surfaces. Fig. 3c shows the evolution of the thicknesses of the outer CuO and inner Cu_2O layers estimated from the corresponding cathodic charges by assuming that the densities of CuO and Cu_2O are 6.4 g cm^{-3} and 6.1 g cm^{-3} , respectively [17].

The evolution of Q_{CuO} and $Q_{\text{Cu}_2\text{O}}$ with the heating time demonstrates that a Cu_2O -rich layer is rapidly obtained on copper. Next, $Q_{\text{Cu}_2\text{O}}$ becomes lower along with an increase of Q_{CuO} during the first 5 days. These concerted changes for Q_{CuO} and $Q_{\text{Cu}_2\text{O}}$ suggest that a fraction of the Cu_2O layer is converted into CuO during the first days. Importantly, Fig. 3c shows that the decrease in the Cu_2O layer thickness is of the same order of magnitude as that of the increase in the CuO layer thickness, so that the thickness of the duplex oxide layer remains roughly unchanged. The more tenable explanation of these results is that the outer CuO layer is produced by further oxidation of a part of the primer Cu_2O layer. After about 5 days of air oxidation, the two cathodic charges stabilize, corresponding to the formation of a 3 nm thick CuO layer. These results correlates with the well-known microstructure of the cross-section of mature oxide films containing both Cu_2O and CuO corrosion products, in which a thin outer compact layer of CuO immediately stop the growth of the Cu_2O layer by obstruction of its porosity [8].

In parallel, Fig. 4 shows that the water contact angle remains unchanged in the first stage of the air oxidation and drop off sharply after ca. 7 days, then stabilizing at around 50° .

It is well established that a change in chemistry and roughness can produce a decrease in contact angle when copper is oxidized [18–20], but it is unclear to know what effect dominate in our case. However, the sudden drop in contact angle after ca. 7 days of air oxidation reinforces the assumption that the nature of the solid/liquid interface strongly change in this time scale.

(ii) Study of the protection efficiency of air-formed films against the copper corrosion.

The formation of a thin film of oxides on the copper surface afforded protection against corrosion. The efficiency of this

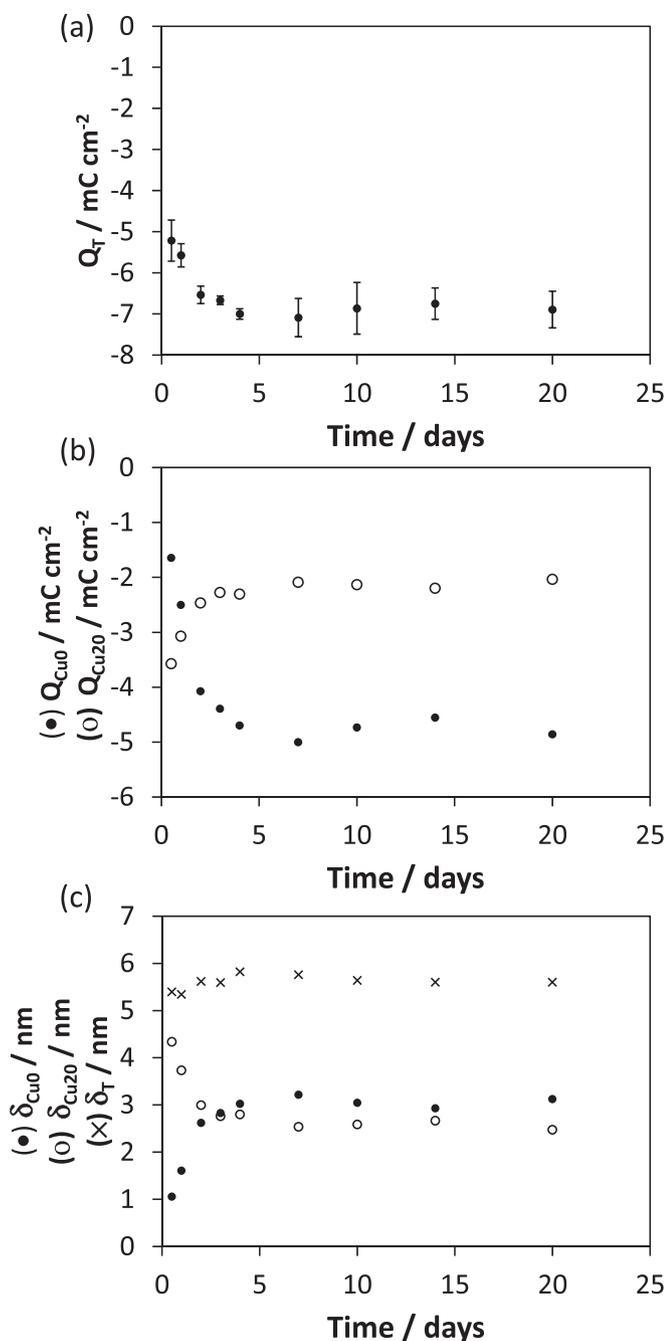


Fig. 3. (a) Evolution of the total cathodic charge (Q_T) consumed for the reduction of Cu_2O and CuO with the heating time. Error bars represent the standard deviation of the repeatability calculated from three measurements achieved at different locations on the surface. (b) Evolution of individual cathodic charges for the reduction of Cu_2O and CuO with the heating time. (c) Evolution of the thickness of the outer CuO layer and the inner Cu_2O layer with the heating time.

protection closely depends on the electrical resistivity, the permeability and the solubility of the corrosion product film. The ability to produce Cu_2O or CuO -rich films give us the opportunity to study the protection efficiency of these different oxides. To address this point, air-oxidized copper samples, aged from 1 to 20 days, were investigated by LSV at 1 mV s^{-1} in an aerated 0.2 M NaCl solution. Fig. 5 presents the polarization curves obtained in the Tafel region with two specimens obtained after short and long heating-times, compared with the behaviour of a pure copper surface.

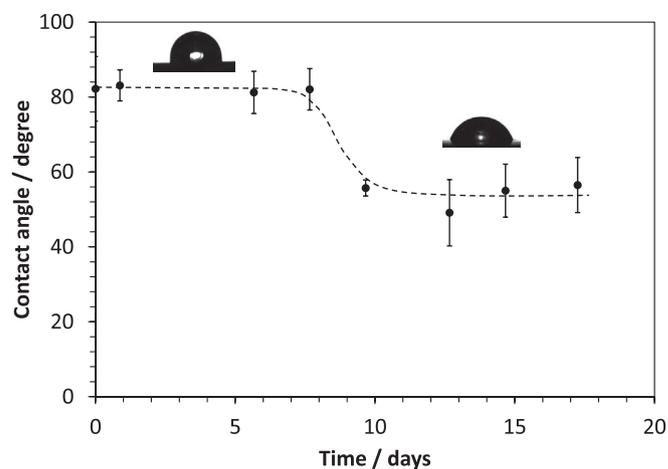


Fig. 4. Evolution of the water contact angle with the heating time. Error bars represent the standard deviation of the repeatability calculated from five measurements achieved at different locations on the surface.

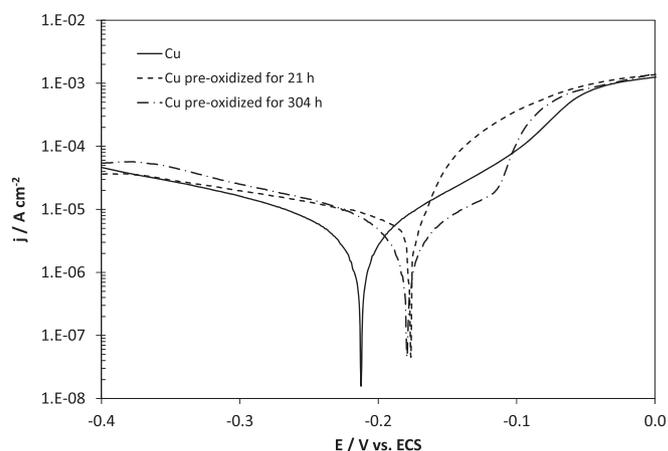


Fig. 5. Linear sweep voltammograms at 1 mV s^{-1} in 0.2 M NaCl for metallic copper and copper surfaces heated during 21 h and 304 h.

With the two air-formed oxide films studied in Fig. 5, the corrosion potential shifts to the positive direction by ca. 30–35 mV, implying the ennoblement of the reactive copper surface. Remarkably, for the specimen covered with a Cu_2O -rich film produced over a short heating time, the anodic Tafel slope has roughly doubled, compared to the anodic branch for pure metallic copper surface, approaching a typical active dissolution behaviour. In contrary, after a long heating period of time where a CuO -rich film is formed, the anodic and cathodic polarization curves obtained in the Tafel region return to their typical features recorded at freshly polished copper surface. It is of particular interest to note that with the Cu_2O -rich specimen, the slope of the anodic Tafel line has nearly doubled compared to its cathodic line, which is neither the case for the freshly polished copper surface nor that for the specimen obtained after a long heating-time. This increase of the Tafel anodic line can be possibly due to a more efficient chemical dissolution of Cu_2O by chloride complexation, yielding an additional contribution to the overall current. Nevertheless, this seems unlikely to be able to fully account for the very marked differences, because Adeloju and Duan report that Cu_2O , CuO and mixed layers are stable in aqueous chloride media over few days [21]. These results show the complexity of the overall corrosion process and demonstrate that surface-oxide corrosion

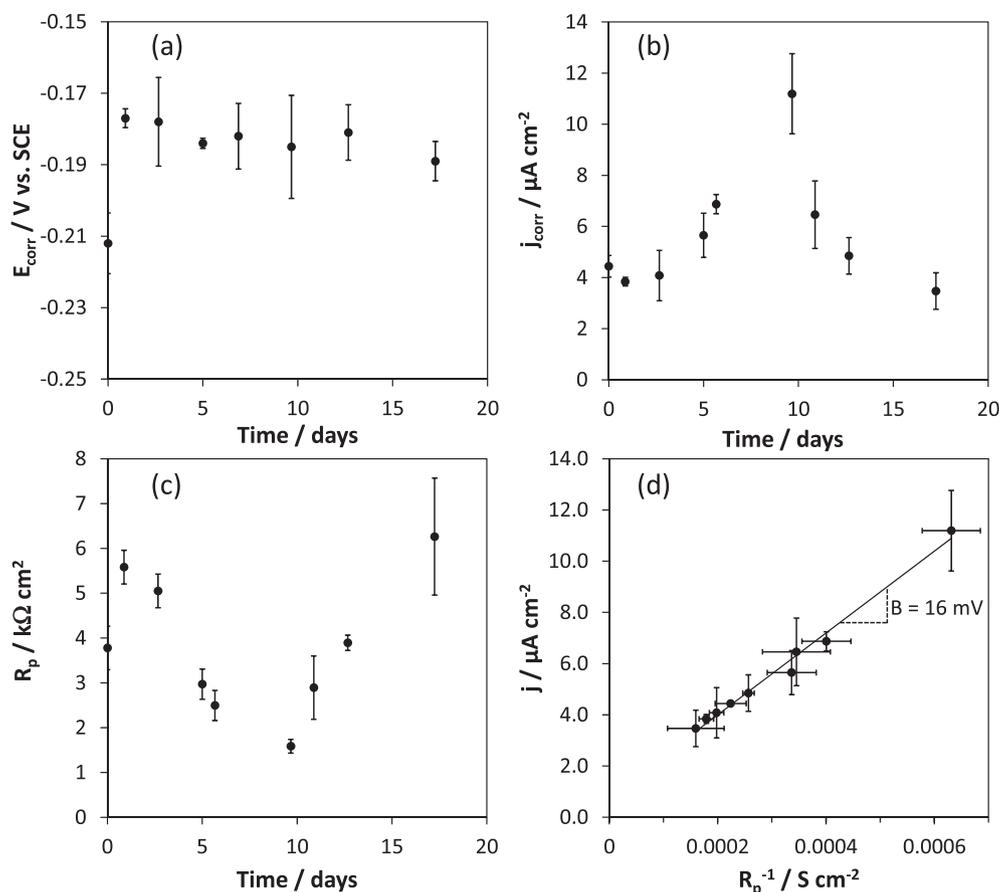


Fig. 6. Copper corrosion parameters deduced to the potentiodynamic polarization curves of pre-oxidized copper surfaces and their evolution with heating time. Evolution of the corrosion potential (a), corrosion current (b), polarization resistance (c), and variation of the corrosion current versus the reciprocal of the polarization resistance (d). Error bars represent the standard deviation of the repeatability calculated from three measurements.

products have a profound impact on both the corrosion mechanism and the corrosion rate. Fig. 6 presents potentiodynamic data obtained from LSV curves showed at Fig. 5 and from experiments with specimens obtained at intermediate heating times comprised between 1 and 20 days. Fig. 6a shows the evolution of the corrosion potential with time and Fig. 6b presents the evolution of the corrosion current obtained from the intercept of the cathodic Tafel line with the corrosion potential. To ensure adequacy of the current values obtained, the polarization resistance was determined from current density values at $\pm 5 \text{ mV}$ around the corrosion potential (Fig. 6c), and the Stern-Geary equation is verified by plotting the corrosion current versus the reciprocal of the polarization resistance (Fig. 6d). As expected, a linear relationship exists between the corrosion current and the polarization resistance [22], and a Stern-Geary coefficient of 16 mV can be deduced to the slope of the linear regression, as frequently reported in the relevant literature [23]. This proportionality constant depends on the overall corrosion mechanism, including both anodic and cathodic steps, and clearly indicates that the polarization resistance so determined is closely related to the corrosion rate. So, both the corrosion current and the polarization resistance can be used to estimate the kinetic of the overall corrosion process [24].

Remarkably, for short heating time periods comprise between 1 day to ca. 6–8 days, the corrosion rate in 0.2 M NaCl increases with time, while it decreases by prolonging the thermal treatment. These results indicate that the Cu/Cu₂O surface, produced by short heating times, is responsible for the enhanced corrosion rate, while

the duplex Cu/Cu₂O/CuO layer, obtained by longer heating times, acts as an inhibitor for the copper corrosion.

However, it cannot be ruled out that the chemical composition of the oxide layer change during the potentiodynamic measurements by selective electrochemical reduction or dissolution of the oxides. To circumvent this problem, the electrochemical behaviour of corrosion product films formed over a 1–22 days period was studied by EIS at the corrosion potential in 0.2 M NaCl.

The Nyquist plots obtained at E_{corr} with pure copper and oxidized specimens are presented in Fig. 7. For clarity only the EIS data for 21 h, 136 h (5.7 days) and 520 h (21.7 days) of air oxidation are showed, but intermediate times were considered. All the EIS data obtained with oxidized specimens were fitted with the equivalent circuit presented in Fig. 8a. Note that the equivalent circuit in Fig. 8b is only for pure copper. In these equivalent circuits, R_s is the solution resistance, R_{ct} is the charge transfer resistance, R_{p1} and Q_1 are the polarization resistance and the constant phase element (CPE) for the oxide layer, R_{p2} and Q_2 are the polarization resistance and the CPE for the electrical double layer. Because Q_2 describes the electrical double layer with charge carriers of very different sizes (electrons for the metal and ions for the solution), it is expected to be frequency dependent at rough and porous surfaces. In such cases, Q_2 is short-circuited by a series connection of diffusion element and charge transfer resistance. Consequently, R_{p2} can have similarities with the charge transfer resistance, but due to possible mixed kinetic and diffusion controlled process, it is more accurately described as a global polarization resistance in this work [25]. The use of CPE, instead of

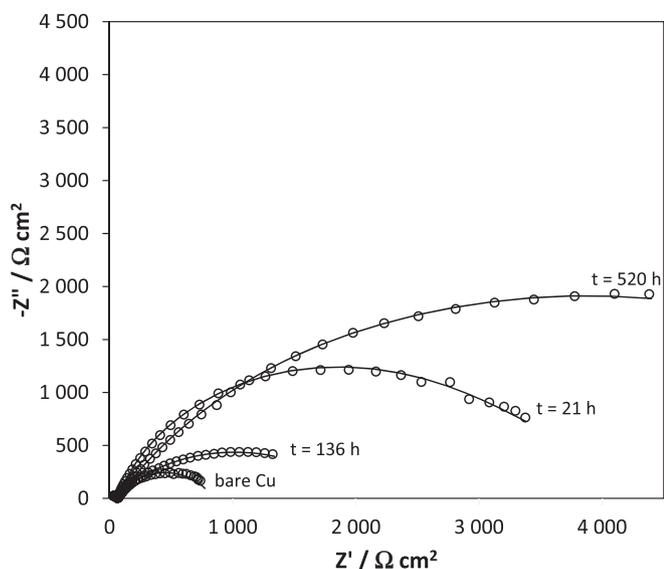


Fig. 7. Equivalent circuits used for fitting the EIS data obtained with air-oxidized specimens (a) and pure metallic copper (b).

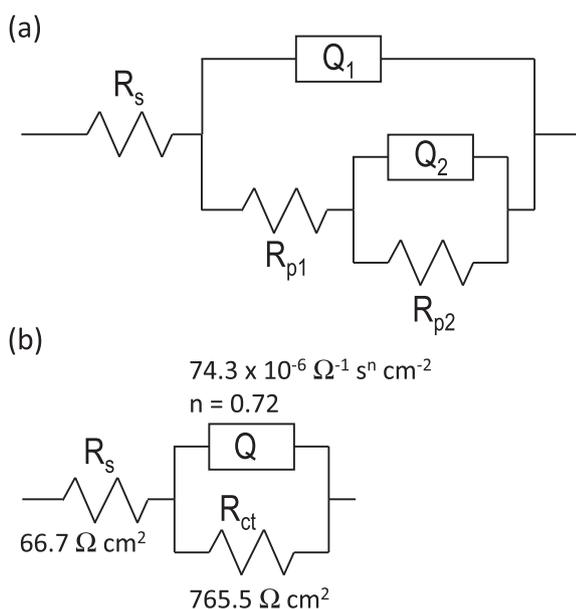


Fig. 8. Nyquist plots recorded in aqueous 0.2 M NaCl solution for pure metallic copper and air-oxidized specimens obtained at different heating times.

pure capacitance, allows to take into account of the frequency dispersion of capacitance, mainly due to surface heterogeneities, which can produce a distribution of relaxation times. The impedance of a CPE is defined as

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q(j\omega)^n}$$

where Q is a constant frequency independent, n is a coefficient included between 0 (for a pure resistance) and 1 (for a pure capacitance) and ω represents the angular frequency. The variations of R_{p1} , Q_1 , n_1 , R_{p2} , Q_2 and n_2 with the oxidation time are presented in Fig. 9.

The Nyquist plots for oxidized copper specimens show large flattened capacitive loops compared to pure copper, indicating that

the oxide-surface layer protects the surface against corrosion. However, the evolution of Nyquist plots as a function of oxidation time indicates that the barrier efficiency of the oxide layer change with the heating time. For short oxidation times, where Cu_2O is expected to be the major corrosion product, the impedimetric response becomes less resistive as the time increases, indicating a decrease in corrosion resistance, while for longer oxidation times, where CuO dominates, the corrosion resistance increases as it indicated by a larger impedance loop along the real axis.

All the EIS data obtained with oxidized copper surfaces fit well with a single equivalent circuit having two time constants described by two RQ parallel circuit elements, corresponding to the oxide layer/liquid interface ($R_{p1}Q_1$) and the copper/oxide layer interface ($R_{p2}Q_2$). Regarding the fitting parameters for the film (Fig. 9a and b), the resistance R_1 starts to decrease with time up to a minimum value at around 6–7 days, followed by a further increase. In the same time, Q_1 starts to increase until a very high value when R_1 is minimum, followed by a rapid decrease. After only 1 day of air oxidation, n_1 is very close to 1 and the CPE resembles a pure capacitance, corresponding to a homogeneous oxide layer. The progressive decrease of n_1 with time from 1 day to ca. 6–7 days, indicates an increase of the heterogeneity of the film. Since R_1 is a measure of the ionic conductivity through the film, the first decrease of R_1 with a concomitant increase of Q_1 is consistent with a less efficient barrier against the copper corrosion, which is becoming increasingly permeable to the aggressive electrolyte, causing defects in the film. Beyond around 6–7 days of air oxidation, the initial barrier layer becomes more resistive to the entrance of ions, in accordance with an increase of R_1 accompanied to a decrease of Q_1 . These results are in good agreement with the change in the structure of the oxide film as a $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ or a duplex $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ surface exists. In the first step, the decrease of R_1 with an increase of Q_1 are consistent with the penetration of the electrolyte through the porous Cu_2O film, while the decrease of n_1 reflects an increase of the heterogeneity as the porous film grows. Next, after ca. 6–7 days, the outer thin compact CuO layer forming on the surface acts as a blocking barrier that hinders the ionic transportation within the porous Cu_2O layer, so that R_1 rapidly increases along with a decrease of Q_1 .

Considering the fitting parameters for the second parallel circuit element (Q_2R_{p2}), which describes the frequency dependent electrochemical phenomena occurring at the copper/film interface (Fig. 9c and d), R_{p2} and Q_2 follow the same trend that R_{p1} and Q_1 , and importantly, the values of R_{p2} are of the same order of magnitude than those obtained from the linear polarization data.

For short times, the value of n_2 is around 0.5, indicating that the overall electrochemical corrosion reaction is controlled by diffusion processes. Interestingly, despite the dispersion results, it seems that n_2 progressively increase with the oxidation time, approaching a value of 1 for the longest time periods, implying that the heterogeneity of the oxide layer decreases. In the same time, after having increased up to ca. 6–7 days, Q_2 dramatically decreases. These changes are consistent with the formation of an outer compact CuO layer on the primer porous Cu_2O layer that progressively decreased the heterogeneity of the oxide layer as a more important part of the porosity is suppressed. This obstruction of the porous Cu_2O layer hinders the arrival of aggressive ions in the proximity of the metal, producing a rapid decrease of Q_2 .

As it was demonstrated by Fleng et al. [3], it can be tentatively suggested that changes in both the thickness and the structure of oxide films account for the variation of the corrosion rate. Especially, the permeability of the oxide layer is assumed to play a key role. For short heating times, the oxide film, containing mainly Cu_2O , is found to be less protective due to a better accessibility of

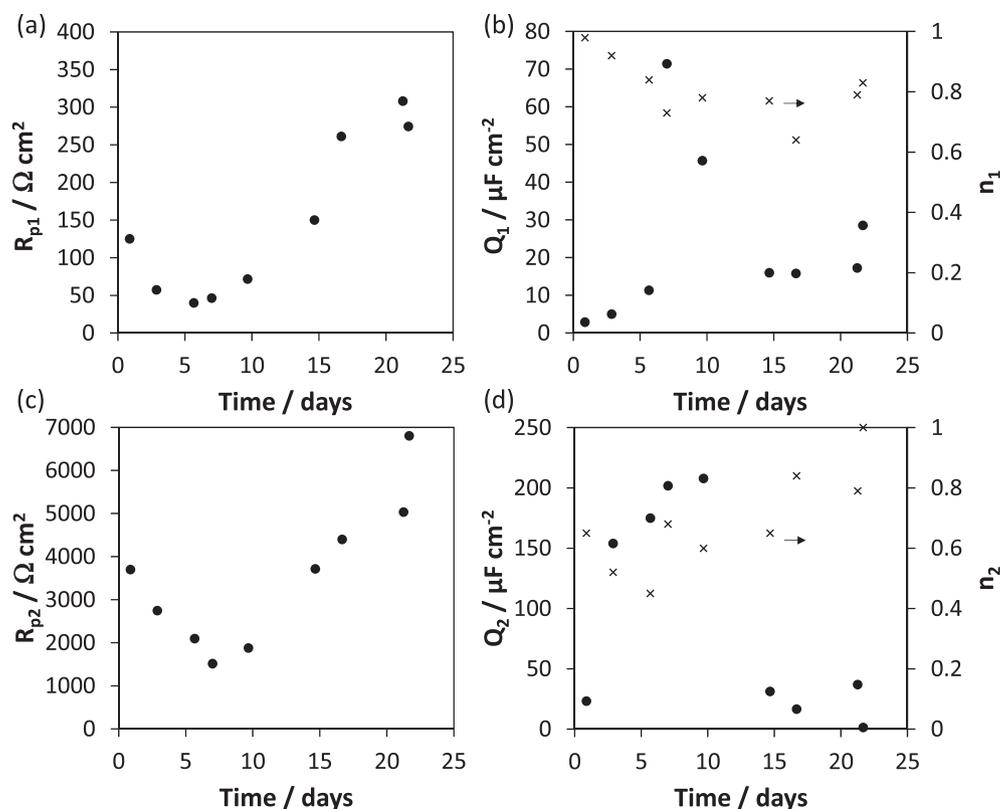


Fig. 9. Fitting parameters for the EIS data obtained with air-oxidized copper surfaces and their evolution with heating time. Evolution of R_{p1} (a), Q_1 and n_1 (b), R_{p2} (c) and Q_2 and n_2 (d).

the electrolyte in its porosity, while long heating times produce an outer compact CuO layer, which hinders the migration of ions in the oxide film, yielding a more resistant barrier against the electrolyte penetration.

4. Conclusion

Air-formed oxide films on copper were obtained by air-oxidation of pure copper surfaces in an oven at 90 °C for a time period comprise between 1 day and 22 days. After a complete characterization of their chemical composition by XPS, cyclic voltammetry and water contact angle, the protective efficiency of air-formed oxide films against the copper corrosion in aerated 0.2 M NaCl electrolyte was investigated by a potentiodynamic technique and by EIS. The following conclusions can be drawn from results.

1. Short heating times produce Cu₂O-rich surface oxide films, while longer heating times produce CuO-rich films.
2. Study of the air-formed oxide films by cyclic voltammetry in 6 M KOH + 1 M LiOH suggests that the outer CuO layer is produced by further oxidation of the primer Cu₂O layer.
3. Changes in Tafel plots and the evolution of the corrosion parameters with time, demonstrate that the nature of the air-formed oxide film has a profound impact on the overall corrosion process of copper. In the low range of the heating time, where a Cu₂O-rich film is obtained, the corrosion rate increases with time, implying that the Cu₂O film is less protective, while the corrosion rate decreases when the heating time is prolonged beyond ca. 6–8 days, implying that CuO acts as a blocking barrier.

4. Changes in Nyquist plots and the evolution of the fitting parameters for the EIS data with time, suggest that the structure of the oxide layer plays a key role. For short heating times, the oxide film, containing mainly Cu₂O, is found to be less protective due to a better accessibility of the electrolyte in its porosity, which causes defects at the copper surface. After around 6–8 days, an outer compact CuO layer is formed, which hinders the migration of ions in the inner porous Cu₂O layer, yielding a more resistant barrier against the electrolyte penetration.

Acknowledgment

This work was supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS-France). We thanks the French Ministry for the PhD grant of E. Touzé.

References

- [1] G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media – a critical review, *Corrosion Sci.* 46 (2004) 109–135.
- [2] G. Bianchi, P. Longhi, Copper in sea-water, potential-pH diagrams, *Corrosion Sci.* 13 (1973) 853–864.
- [3] Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo, K.L. Tan, A.K. Hsieh, Corrosion mechanisms and products of copper in aqueous solutions at various pH values, *Corrosion* 53 (1997) 389–398.
- [4] P.A. Korzhavy, B. Johansson, Literature Review on the Properties of Cuprous Oxide Cu₂O and the Process of Copper Oxidation, Technical Report TR-1108, Swedish Nuclear Fuel Waste Management Co., Stockholm, 2011.
- [5] S.K. Lee, H.C. Hsu, W.H. Tuan, Oxidation behavior of copper at a temperature below 300 °C and the methodology for passivation, *Mater. Res.* 19 (2016) 51–56.
- [6] Y. Zhu, K. Mimura, M. Isshiki, Oxidation mechanism of copper at 623–1073K, *Mater. Trans.* 43 (2002) 2173–2176.
- [7] T.A. Ramanarayanan, J. Alonzo, Oxidation of copper and reduction of Cu₂O in an environmental scanning electron microscope at 800 °C, *Oxid. Metals* 24 (1985) 17–27.

- [8] Y. Zhu, K. Mimura, J.W. Lim, M. Isshiki, Q. Jiang, Brief review of oxidation kinetics of copper at 350°C to 1050°C, *Metall. Mater. Trans.* 37A (2006) 1231–1237.
- [9] E. Cano, M.F. López, J. Simancas, J.M. Bastidas, X-Ray photoelectron spectroscopy study on the chemical composition of copper tarnish products formed at low humidities, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) E26–E30.
- [10] J.P. Wang, W.D. Cho, Oxidation behavior of pure copper in oxygen and/or water vapor at intermediate temperature, *ISIJ Int.* 49 (2009) 1926–1931.
- [11] M.G. Hapase, M.K. Gharpurey, A.B. Biswas, The oxidation of vacuum deposited films of copper, *Surf. Sci.* 9 (1968) 87–89.
- [12] S. Nakayama, A. Kimura, M. Shibata, S. Kuwabata, T. Osakai, Voltammetric characterization of oxide films formed on copper in air, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) B467–B472.
- [13] S. Poulston, P.M. Parlett, P. Stone, M. Bowker, Surface oxidation and reduction of CuO and Cu₂O studied using XPS and XAES, *Surf. Interface Anal.* 24 (1996) 811–820.
- [14] G. Panzner, B. Egert, H.P. Schmidt, The stability of CuO and Cu₂O surfaces during argon sputtering studied by XPS and AES, *Surf. Sci.* 151 (1985) 400–408.
- [15] G. Deroubaix, P. Marcus, X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides, *Surf. Interface Anal.* 18 (1992) 39–46.
- [16] S. Nakayama, A. Kimura, M. Shibata, S. Kuwabata, T. Osakai, Voltammetric characterization of oxide films formed on copper in air, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) B467–B472.
- [17] M. Seo, Y. Ishikawa, M. Kodaira, A. Sugimoto, S. Nakayama, M. Watanabe, S. Furuya, R. Minamitani, Y. Miyata, A. Nishikata, T. Notoya, Cathodic reduction of the duplex oxide films formed on copper in air with high relative humidity at 60°C, *Corrosion Sci.* 47 (2005) 2079–2090.
- [18] A.M. Meier, P.R. Chidambaram, G.R. Edwards, A comparison of the wettability of copper-copper oxide and silver-copper oxide on polycrystalline alumina, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 4781–4786.
- [19] Y. Nam, Y.S. Ju, Comparative study of copper oxidation schemes and their effects on surface wettability, in: *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition 2008*, Boston, Massachusetts, October 31–November 6, vol. 10, 2008, pp. 1833–1838, <https://doi.org/10.1115/IMECE2008-67492>. *Heat Transfer, Fluid Flows and Thermal Systems*.
- [20] K. Cho, E.C. Cho, Effect of the microstructure of copper oxide on the adhesion behavior of epoxy/copper leadframe joints, *J. Adhes. Sci. Technol.* 14 (2000) 1333–1353.
- [21] S.B. Adeloju, Y.Y. Duan, Corrosion resistance of Cu₂O and CuO on copper surfaces in aqueous media, *Br. Corrosion J.* 29 (1994) 309–314.
- [22] M. Curioni, F. Scenini, T. Monetta, F. Bellucci, Correlation between electrochemical impedance measurements and corrosion rate of magnesium investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging, *Electrochim. Acta* 166 (2015) 372–384.
- [23] H.P. Dhar, R.E. White, G. Burnell, L.R. Cornwell, R.B. Griffin, R. Darby, Corrosion of Cu and Cu-Ni alloys in 0.5M NaCl and in synthetic seawater, *Corrosion* 41 (1985) 317–323.
- [24] Y. Feng, W.K. Teo, K.S. Siow, A.K. Hsieh, The corrosion behavior of copper in neutral tap water. Part II: determination of corrosion rates, *Corrosion Sci.* 38 (1996) 387–395.
- [25] I. Dehri, M. Erbil, The effect of relative humidity on the atmospheric corrosion of defective organic coating materials: an EIS study with a new approach, *Corrosion Sci.* 42 (2000) 969–978.

Relations structure-propriétés de surfaces carbonées électroactives :

Impact de la couche organique et du substrat

Mots clés : Electrochimie, Modification de surface, Sel de diazonium, Amine, Aminoferrocène, Sonogashira, Oxydation intramoléculaire.

Résumé : Les nouveaux matériaux carbonés modifiés par des films organiques constituent un domaine de recherche très actif depuis plusieurs décennies. Ces matériaux suscitent un intérêt grandissant dans les secteurs de l'énergie, de la santé et de l'environnement. Afin d'améliorer les performances de ces matériaux, les innovations reposent notamment sur la maîtrise de la fonctionnalisation des surfaces, le contrôle de la stabilité de la couche immobilisée ou encore sur les nouvelles propriétés liées à la modification. Selon les fonctions chimiques greffées, les applications sont multiples : détection et/ou la capture d'éléments chimiques, hydrophobicité, stockage d'énergie électrique ou de gaz ou encore biocompatibilité. Dans ce contexte, les travaux de cette thèse portent sur la modification de surfaces carbonées par différents composés organiques, dans

le but d'une part de déterminer les relations structure-propriétés du film déposé et d'autre part d'améliorer les performances de supercondensateurs carbonés. Nos investigations reposent sur la synthèse d'un ensemble de composés conjugués ou non, suivi d'un greffage indirect passant par une construction sur surface ou par greffage direct via l'oxydation d'amine. Ces greffages ont été explorés méthodologiquement afin de déterminer l'impact de la conjugaison au sein du film organique déposé et l'influence de la structure du matériau carboné. Nous montrons également qu'une fonctionnalisation contrôlée sur carbone activé permet d'avoir une meilleure intégration des molécules dans des supercondensateurs carbonés. L'enjeu consiste à mieux comprendre les interactions molécules-substrat au cours de la modification de matériaux.

Structure-properties relationships of electroactive carbon surfaces:

Impact of organic layer and substrate

Keywords : Electrochemistry, Surface modification, Diazonium salt, Amine, Aminoferrrocene, Sonogashira, Intramolecular oxidation.

Abstract: The new carbon materials modified with organic films has been a very active field of research for several decades. These materials are attracting increasing interest in the fields of energy, health and environmental. In order to improve the performance of these materials, the innovations are based in particular on the control of the functionalization of the surfaces, the control of the stability of the immobilized layer or on the new properties related to the modification. According to the chemical units grafted, the applications are numerous: detection and/or capture of chemical elements, hydrophobicity, storage of electrical energy or gas or also biocompatibility. In this context, the work of this thesis deals with the modification of carbon surfaces by various organic

compounds firstly to determine the structure-properties relationships of the deposited film and secondly to improve the performance of carbon supercapacitors. Our investigations are based on the synthesis of conjugated or unconjugated compounds, followed by indirect grafting by build steps or direct grafting via amine oxidation. These grafts were explored methodologically to determine the impact of the conjugation within the deposited organic film and the influence of the structure of carbon material. We also show that controlled activated carbon functionalization allows for better integration of molecules into carbon supercapacitors. The challenge is to understand molecule-substrate interactions during the modification of materials.

Relations structure-propriétés de surfaces carbonées électroactives :

Impact de la couche organique et du substrat

Mots clés : Electrochimie, Modification de surface, Sel de diazonium, Amine, Aminoferrocène, Sonogashira, Oxydation intramoléculaire.

Résumé : Les nouveaux matériaux carbonés modifiés par des films organiques constituent un domaine de recherche très actif depuis plusieurs décennies. Ces matériaux suscitent un intérêt grandissant dans les secteurs de l'énergie, de la santé et de l'environnement. Afin d'améliorer les performances de ces matériaux, les innovations reposent notamment sur la maîtrise de la fonctionnalisation des surfaces, le contrôle de la stabilité de la couche immobilisée ou encore sur les nouvelles propriétés liées à la modification. Selon les fonctions chimiques greffées, les applications sont multiples : détection et/ou la capture d'éléments chimiques, hydrophobicité, stockage d'énergie électrique ou de gaz ou encore biocompatibilité. Dans ce contexte, les travaux de cette thèse portent sur la modification de surfaces carbonées par différents composés organiques, dans

le but d'une part de déterminer les relations structure-propriétés du film déposé et d'autre part d'améliorer les performances de supercondensateurs carbonés. Nos investigations reposent sur la synthèse d'un ensemble de composés conjugués ou non, suivi d'un greffage indirect passant par une construction sur surface ou par greffage direct via l'oxydation d'amine. Ces greffages ont été explorés méthodologiquement afin de déterminer l'impact de la conjugaison au sein du film organique déposé et l'influence de la structure du matériau carboné. Nous montrons également qu'une fonctionnalisation contrôlée sur carbone activé permet d'avoir une meilleure intégration des molécules dans des supercondensateurs carbonés. L'enjeu consiste à mieux comprendre les interactions molécules-substrat au cours de la modification de matériaux.

Structure-properties relationships of electroactive carbon surfaces:

Impact of organic layer and substrate

Keywords : Electrochemistry, Surface modification, Diazonium salt, Amine, Aminoferrrocene, Sonogashira, Intramolecular oxidation.

Abstract: The new carbon materials modified with organic films has been a very active field of research for several decades. These materials are attracting increasing interest in the fields of energy, health and environmental. In order to improve the performance of these materials, the innovations are based in particular on the control of the functionalization of the surfaces, the control of the stability of the immobilized layer or on the new properties related to the modification. According to the chemical units grafted, the applications are numerous: detection and/or capture of chemical elements, hydrophobicity, storage of electrical energy or gas or also biocompatibility. In this context, the work of this thesis deals with the modification of carbon surfaces by various organic

compounds firstly to determine the structure-properties relationships of the deposited film and secondly to improve the performance of carbon supercapacitors. Our investigations are based on the synthesis of conjugated or unconjugated compounds, followed by indirect grafting by build steps or direct grafting via amine oxidation. These grafts were explored methodologically to determine the impact of the conjugation within the deposited organic film and the influence of the structure of carbon material. We also show that controlled activated carbon functionalization allows for better integration of molecules into carbon supercapacitors. The challenge is to understand molecule-substrate interactions during the modification of materials.