



**HAL**  
open science

## Monocouches auto-assemblées de radicaux aminoxyyles sur surface d'or : confrontation des voltammogrammes expérimentaux à la théorie des interactions (Laviron)

Olivier Alévêque, Pierre-Yves Blanchard, Tony Breton, Marylène Dias, Christelle Gautier, Eric Levillain, Fawzia Seladji

### ► To cite this version:

Olivier Alévêque, Pierre-Yves Blanchard, Tony Breton, Marylène Dias, Christelle Gautier, et al.. Monocouches auto-assemblées de radicaux aminoxyyles sur surface d'or : confrontation des voltammogrammes expérimentaux à la théorie des interactions (Laviron). Journées d'électrochimie 2009, Jul 2009, SINAIA, Roumanie. hal-02894646

**HAL Id: hal-02894646**

**<https://univ-angers.hal.science/hal-02894646>**

Submitted on 9 Jul 2020

**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.

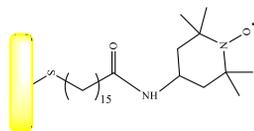
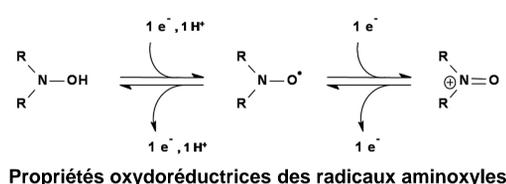
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Olivier Alévêque, Pierre-Yves Blanchard, Tony Breton, Marylène Dias, Christelle Gautier, Eric Levillain, Fawzia Seladji

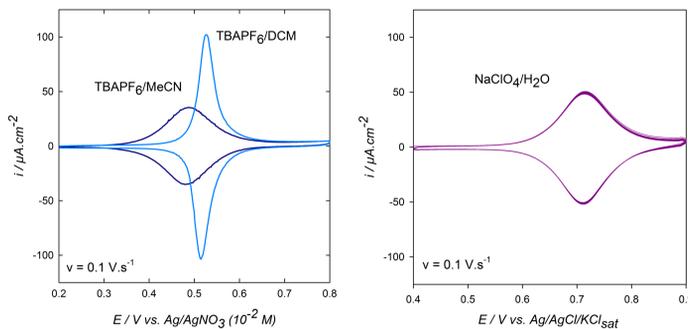
olivier.aleveque@univ-angers.fr  
Laboratoire Chimie Ingénierie Moléculaire d'ANGERS (CIMA) - Université d'Angers - CNRS UMR6200  
2, boulevard LAVOISIER - 49045 ANGERS Cedex - FRANCE

Nous avons synthétisé et immobilisé un dérivé du radical aminoxyle 2,2,6,6-tetraméthylpipéridinyl-oxy (TEMPO) sur surface d'or. Ces monocouches montrent une excellente stabilité électrochimique en milieu organique ainsi qu'en milieu aqueux (dans une large gamme de pH), ce qui, à ce jour, reste une exception [1][2]. L'allure des voltammogrammes est cependant singulièrement différente de celle prédite pour un cas idéal. Nous avons confronté la théorie des interactions latérales (E. Laviron, 1974) [3] à nos expériences pour expliquer ces déviations et ainsi extraire les paramètres électrochimiques des voltammogrammes. Cette confrontation nous montre par exemple que les sites électroactifs d'une monocouche mixte s'arrangent statistiquement sur surface d'or, structuration favorable pour l'oxydation électro-assistée de motifs alcooliques par les radicaux aminoxyles.

## MONOCOUCHE DE RADICAUX AMINOXYLES



C15-TEMPO immobilisée sur or



Voltammogrammes de la monocouche en milieu organique (gauche) et dans l'eau (pH = 2 à 10) (Droite).

Milieu	à 0.1 V.s <sup>-1</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	MeCN	H <sub>2</sub> O
0.1 M TBAPF <sub>6</sub>	Γ (mol.cm <sup>-2</sup> )	4.7x10 <sup>-10</sup>	4.5x10 <sup>-10</sup>	-
	FWHM (mV)	36	117	-
	E <sub>p</sub> (V)	0.52 <sup>a</sup>	0.49 <sup>a</sup>	-
0.1 M NaClO <sub>4</sub>	Γ (mol.cm <sup>-2</sup> )	-	4.6x10 <sup>-10</sup>	5.0x10 <sup>-10</sup>
	FWHM (mV)	-	87	96
	E <sub>p</sub> (V)	-	0.43 <sup>a</sup>	0.71 <sup>b</sup>

[a] vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> (0.01M), [b] vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>

Caractéristiques des voltammogrammes

Les caractéristiques électrochimiques des monocouches de C15-TEMPO sont typiques d'un système confiné sur une électrode et montrent une excellente stabilité [1] dans les solvants organiques comme dans l'eau. L'allure des voltammogrammes est cependant différente du cas idéal, avec en premier lieu, une largeur à mi hauteur (FWHM) variable selon le milieu support.

## LA THEORIE DES INTERACTIONS (LAVIRON)

En suivant les hypothèses émises par E. LAVIRON (isotherme de Frumkin) [3], les caractéristiques courant potentiel,  $i=f(E)$ , peuvent être écrites comme suit :

$$\begin{cases} i(t) = nFAk_s \Gamma_M \left[ \theta_o(t) \eta^{-\alpha} \exp(-2a_{oo}\theta_o(t) - 2a_{or}\theta_r(t)) - \theta_r(t) \eta^{1-\alpha} \exp(-2a_{rr}\theta_r(t) - 2a_{ro}\theta_o(t)) \right] \\ i(t) = -nFA \Gamma_{\max} \left[ \frac{d\theta_r(t)}{dt} \right] = nFA \Gamma_{\max} \left[ \frac{d\theta_o(t)}{dt} \right] \end{cases}$$

$\theta_o$  et  $\theta_r$ , fraction surfacique d'espèces oxydées et réduites  
 $\theta_T = \theta_o + \theta_r = \Gamma_T / \Gamma_{\max}$ , fraction totale

Avec  $n, F, A, k_s, R, T, E_o$  et  $t$  ont leur signification usuelle

$$\eta = \exp\left(nF \frac{E - E_o}{RT}\right) \text{ and } E_o = E_o - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{b_o}{b_r}\right)$$

Dans le cas d'un transfert électronique infiniment rapide :

$$E_{pic}(\theta_T) = E'_{OR} + \frac{RT}{nF} S \theta_T$$

$$i_p(\theta_T) = \frac{n^2 F^2 v A \Gamma_{\max}}{2RT} \frac{\theta_T}{(2 - G \theta_T)}$$

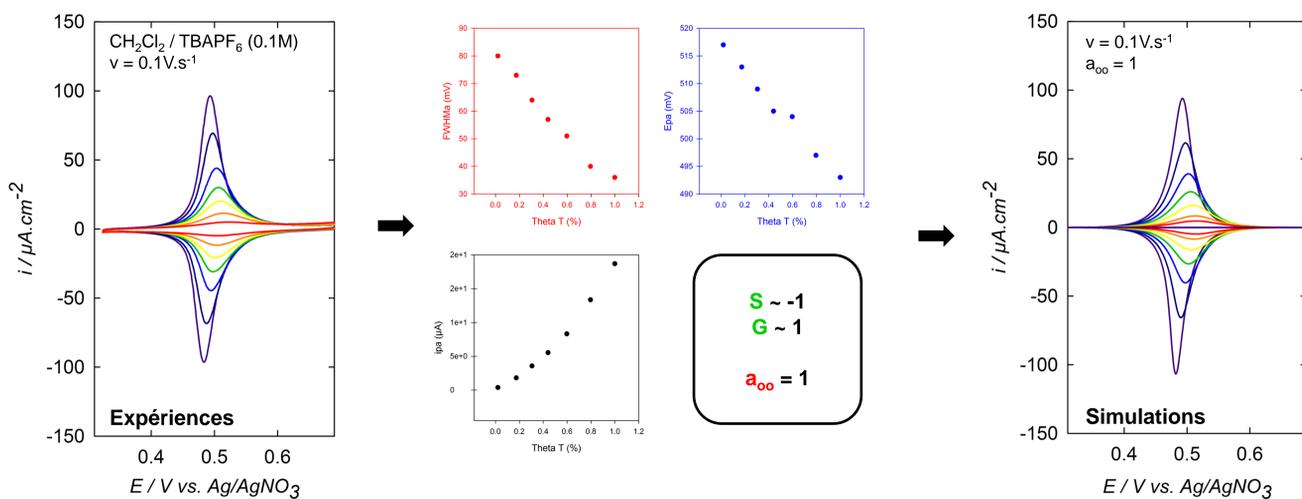
$$FWHM(\theta_T) \sim \frac{RT}{nF} \left[ 2 \ln(2\sqrt{2} + 3) - \frac{3\sqrt{2}}{2} G \theta_T \right]$$

Avec  $G = a_{oo} + a_{rr} - 2a_{or}$   
 $S = a_{rr} - a_{oo}$

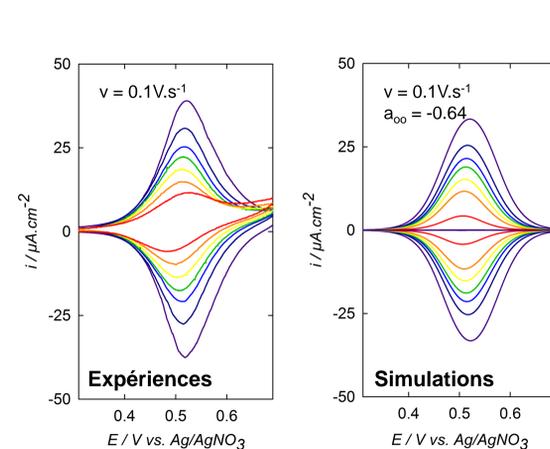
$a_{oo}$ ,  $a_{rr}$  et  $a_{or}$  sont les constantes d'interactions entre les molécules O, les molécules R et les molécules O et R respectivement.  $a_i$  est positive pour une attraction et négative pour une répulsion.

Cette théorie permet, grâce à des paramètres d'interactions, l'obtention de voltammogrammes plus fins ou plus larges que le cas idéal. Afin de confronter cette théorie à nos observations, nous avons dilué les espèces électroactives (C15-TEMPO) avec un decanethiol (C<sub>10</sub>SH), et ainsi fait varier  $\theta_T$  pour remonter à S et G.

### CAS n°1 : DICHLOROMETHANE / TBAPF<sub>6</sub>

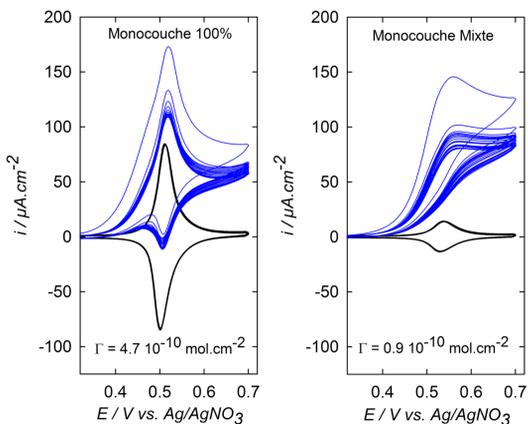


### CAS n°2 : ACETONITRILE / TBAPF<sub>6</sub>

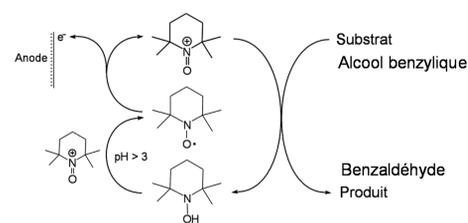


## OXYDATION ELECTRO-ASSISTEE

L'adéquation de l'expérience à la théorie nous montre également que les sites électroactifs de la monocouche s'organisent de façon statistique sur la surface (Hypothèse initiale). Cette structure est favorable à une bonne accessibilité des sites et permet, notamment, d'amplifier l'activité des radicaux aminoxyles pour l'oxydation régio-sélective électro-assistée de motifs alcooliques..



Voltammogrammes d'une électrode (0.2 cm<sup>2</sup>) modifiée par du C15-TEMPO (gauche) et du C15-TEMPO/C<sub>10</sub>SH (droite) enregistrés à 100 mV.s<sup>-1</sup> dans un milieu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de 2,6-lutidine et d'alcool benzyle.



Oxydation de l'alcool benzyle en benzaldéhyde associé à la régénération anodique de l'oxoammonium

Références :

- O. Alévêque, F. Seladji, C. Gautier, M. Dias, T. Breton, E. Levillain. *ChemPhysChem*. 2009, in press.
- H.O. Finklêa, N. Madhiri *J. Electroanal. Chem.* 2008, 621, 129-133.
- E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* 1974, 52, 395