

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

THÈSE

POUR OBTENIR LE DIPLÔME
DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie

Option: Chimie organique appliquée

THÈME

**Synthèse et étude du comportement électrochimique des
composés polymériques et non polymériques**

Présentée par :

Mr.NEGHMOUCHE NACER Salah

Soutenue publiquement le:24/06/ 2021

Devant le jury composé de :

Pr. BRAHMIA Ourada	Université F.M. Constantine 1	Présidente
Pr. LOUAFI Fadila	Université F.M. Constantine 1	Directrice de thèse
Pr. MOUATS Chabane	Université F.M. Constantine 1	Examineur
Pr. BENCHIKHA Naima	Université H.L. El-Oued	Examinatrice
Dr.NEDJIMI Mohammed said	Université K.M. Ouargla	Examineur
Dr.DERRADJI Hedef	Université K.M. Ouargla	Examineur

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier en premier lieu ALLAH qui m'a donné le courage, la patience et la force de terminer ce travail

Je tiens à remercier en premier mon directrice de thèse, Fadila Louafi (Professeur à l'université Mentouri 1 de Constantine, Algérie) pour son encadrement au cours de ces cinq années. Toutes nos conversations, qu'elles aient un lien ou non avec mes travaux de recherches qui m'ont permis de grandir en tant qu'enseignant. Un grand merci également à mon Co-encadrant de thèse, Samuel Dagorne (Directeur de Recherche, CNRS université de Strasbourg, France). J'ai beaucoup appris à tes côtés que ce soit au labo ou au Nota.

Je tiens tout particulièrement à remercier Dr. Pierre DE FREMONT et Dr. Béatrice JACQUES pour ces superbes années passées ensemble. Je vous remercie pour m'avoir donné toute votre confiance ainsi qu'une grande liberté pour réaliser ce projet de recherche.

J'aimerais remercier tous mes camarades du bureau des étudiants, en particulier un grand merci à Xuejuan, Refka, Nicolas, Gaël et tous les membres anciens ou actuels, de la thématiques Synthèse et réactivité organiques et Catalyse. Beaucoup de discussions, scientifiques ou non, ont égaillé nos journées.

Je remercie également le personnel de la plateforme de Fédération de chimie « Le Bel » concernant la spectroscopie de masse ou la RMN ; Lionel ALLOUCHE et Maurice COPPE.

J'adresse mes sincères remerciements au Mme Elisabet Duñach (Professeur à l'université Nice Sophia Antipolis (UNS), France) pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de recherche et m'avoir toujours fait confiance quant à la façon de mener mes travaux. Je la remercie également pour son expérience sur la chimie des arômes dont elle m'a fait profiter.

Je remercie aussi tous les membres du Laboratoire Synthèse et méthodologies catalytiques (Université Nice Sophia Antipolis (UNS), France). pour leur aide, leur sympathie et la bonne ambiance qu'ils font régner, en particulier, Sandra Oleviero, Pierrick Ondet, Luisa Lempenauer, Daphné Hector, Lorenzo Seijo, Assia Omrani, ... et tant d'autres.

Je souhaite maintenant remercier ma famille. Sans eux, rien de ceci n'aurait été possible. Leur soutien inconditionnel a été essentiel à ma réussite. Merci Papa (Allah yerhmou) et Maman, pour tout.

Mes remerciements vont également aux membres du jury : Pr. BRAHMIA Ourada , Pr. MOUATS Chabane, Dr. NEDJIMI Mohammed said, Dr. DERRADJI Hadeft Pr. BENCHIKHA Naima, qui ont accepté de lire et juger ce travail.

Table des matières

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS

LISTE DES TABLEAUX.....	I
LISTE DES FIGURES.....	II
LISTE DES SCHÉMAS.....	V
LISTE DES ABREVIATIONS.....	VII
Introduction générale.....	1

1^{ERE} PARTIE : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE**Chapitre I. Les sels d'imidazolium : synthèse, réactivité et applications**

I.1.Introduction	4
I.2. Propriétés physicochimiques des sels d'imidazolium	5
I.3. Purification des sels d'imidazolium	5
I.4. Synthèse des sels d'imidazolium.....	6
I.4.1.Synthèse par substitution nucléophile	7
I.4.2.Synthèse par réaction acide-base	9
I.4.3.Synthèse par échanges d'ions.....	10
I.5.Quelques exemples de synthèse des sels d'imidazolium.....	10
I.5.1.Synthèse de sels de N,N'-dialkyl imidazolium.....	10
I.5.2.Synthèse de Ferrocényl-Imidazolium.....	12
I.6.Applications des sels d'imidazolium.....	13
I.6.1. Application en catalyse.....	14
I.6.2. Fenêtre électrochimique	18
Conclusion	23
Références du chapitre I.....	24

ChapitreII. Généralités sur les triflates métalliques

II.1. Synthèse de triflates métalliques	30
II.2. Synthèse des triflates métalliques par voie électrochimique.....	30
II. 3. Réactivité des triflates métalliques comme catalyseurs en synthèse organique.....	31
II.4. Triflate métallique catalysé des réactions organiques dans les sels d'imidazolium.....	32
Références du chapitre II	36

ChapitreIII. Méthode de l'étude électrochimique

III.1. La voltamétrie cyclique.....	38
III.2. Allure et informations des voltamogrammes	39

III.2.1. Les systèmes réversibles	40
III.2.2. Les systèmes quasi-rapides	41
III.2.3. Les systèmes lents	41
III.3. Courant dans un électrolyte	42
III.4. Etapes d'une réaction électrochimique	44
III.5. Transfert et transport de matière	44
III.5.1. Convection	44
III.5.2. Migration	44
III.5.3. La diffusion	44
III.6. Constante de vitesse de transfert d'électrons hétérogène (k^0)	45
III.7. Chronoampérométrie	45
III.8. Voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV)	46
III.9. Voltampérométrie différentielle à impulsions constantes surimposées (DPV)	47
Références du chapitre III	48

2^{EME} PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre IV. Synthèse de sels de ferrocényl-imidazolium et étude catalytique

IV.1. introduction	50
IV.2. Stratégies de synthèse	51
IV.2. Synthèse de la matière première	52
IV.2.1. Synthèse du N,N-diméthylaminométhylferrocène (1)	52
IV.2.2. Synthèse de ferrocénylméthyltriméthylamonium (2)	53
IV.2.3. Synthèse de 1-mésityl-1H-imidazole (3)	53
IV.2.4. Synthèse de 1-(2,6-diisopropylphenyl)-1H-imidazole(4)	54
IV.3. Synthèse de sels d'iodure d'imidazolium (2a) (2b) (2c)	55
IV.4. Synthèse de sels d'imidazolium par échange d'anions	56
IV.4.1. Synthèse de sels de tétrafluoroborate d'imidazolium (2d) (2e)	56
IV.4.2. Synthèse de sels d'imidazolium avec anion CuI_2^- (2f) et (2g)	57
IV.5. Etude catalytique :	57
IV.5.1. Hydrosilylation de la propiophénone	57
Conclusion	59
Références du chapitre IV	60

Chapitre V. Etude du comportement électrochimique des sels d'imidazolium

V.1. Introduction	62
V.2. Mesure électrochimique	63

V.4. Etude du comportement électrochimique de 2a.....	64
V.5. Etude du comportement électrochimique de 2b.....	64
V.6. Etude du comportement électrochimique de 2c.....	65
V.7. Mécanisme proposé pour le comportement électrochimique des sels d'imidazolium.....	65
V.8. Effet de la vitesse de balayage.....	66
V.9. Calcul du coefficient de diffusion (D).....	70
V.10. constante de vitesse de transfert d'électrons hétérogène (k^0).....	71
Conclusion.....	73
Références du chapitre V.....	73
Chapitre VI. Etude du comportement électrochimique des triflates métalliques	
VI.1. Dispositif expérimental.....	75
VI.1. Etude de comportement électrochimique d' $\text{In}(\text{OTf})_3$	77
VI.1. 1. Synthèse réalisée au laboratoire par voie électrochimique en CH_3CN	77
VI.1. 2. Voltamétrie cyclique.....	77
VI.1. 3. Voltamétrie d'onde carrée.....	78
VI.1. 4. Voltamétrie impulsionnelle Normale.....	79
VI.1. 5. Comportement électrochimique de l' $\text{In}(\text{OTf})_3$ dans le DMF.....	80
VI.1. 6. comportement électrochimique d' $\text{In}(\text{OTf})_3$ en THF.....	82
VI.2. Etude de comportement électrochimique de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$	83
VI.2.1. Comportement électrochimique de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ dans le DMF.....	84
VI.2.2. Comportement électrochimique de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ dans CH_3CN	86
VI.2.3. Comportement électrochimique de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ dans le THF.....	89
VI.3. Etude de comportement électrochimique de $\text{Bi}(\text{OTf})_3$	90
VI.3.1. Comportement électrochimique de $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ en CH_3CN	90
VI.4. Etude de comportement électrochimique de $\text{Fe}(\text{OTf})_3$	93
VI.4.1. Etude de comportement électrochimique de $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ dans CH_3CN	93
VI.4.1. Etude de comportement électrochimique de $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ dans le DMF.....	94
VI.5. Etude de comportement électrochimique de $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ dans le CH_3CN	95
VI.5.1. Voltamétrie cyclique.....	95
VI.5.2. Voltamétrie d'onde carrée.....	96
VI.6. Utilisation les sels d'imidazolium comme électrolytes support.....	97

3^{EME} PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre VII. Modes opératoires et caractéristiques spectrales des composés synthétisés

VII. Appareillage et méthodes	99
VII.1. Résonance magnétique nucléaire	99
VII.2. Electrospray ionisation (ESI)	99
VII.3. Analyse élémentaire	99
VII.4. Électrochimie	100
VII.5. Conditionnement des solvants, réactifs et électrolytes support.....	100
VII.5.1. Solvants	100
VII.5.2. Réactifs.....	100
VII.5.3. Électrolytes supports	101
VII.6. Protocoles expérimentaux:	101
Synthèse de diméthylaminométhylferrocène.....	101
Synthèse de ferrocénylméthyltriméthylamonium	102
Synthèse de 1-mésityl-1H-imidazole.....	103
Synthèse de 1-(2,6-diisopropylphényl)-1H-imidazole.....	104
Synthèse d'iodure de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-méthyl-imidazolium	105
Synthèse d'iodure de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-mésityl-imidazolium.....	106
Synthèse d'iodure 1-(Ferrocénylméthyl)-3-(2,6-diisopropylphényl)-imidazolium.....	107
Synthèse de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-méthyl-imidazolium BF ₄ ⁻	108
Synthèse de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-mésityl-imidazolium BF ₄ ⁻	108
Synthèse de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-méthyl-imidazolium CuI ₂ ⁻	109
Synthèse de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-mésityl-imidazolium CuI ₂ ⁻	110
Synthèse de Triéthyl (1-phénylpropoxy) silane.	111
Conclusion générale	111
RÉSUMÉ	113

ANNEXES

Annexe 1: Les spectres RMN des composés synthétisés

Annexe 2 : Les voltammogrammes cycliques

Annexe 3 : Les spectres de masse des molécules synthétisés

LISTE DES TABLEAUX

Tableau IV. 1. Synthèse des sels d'imidazolium et des réactifs.....	57
Tableau IV. 2. Criblage de catalyseurs pour l'hydrosilylation de la propiophénone	58
Tableau V. 1. Les paramètres électrochimiques calculés à partir des voltammogrammes obtenus à différentes vitesse de balayage en 0.1M(CH ₃ CN//Bu ₄ NBF ₄)	69
Tableau V. 2. Coefficients de diffusion des 2a, 2b et 2c calculés à partir de voltammogrammes cycliques obtenus en utilisant une électrode de travail en carbone vitreux dans un électrolyte support Bu ₄ NBF ₄ (0,1 M) dans l'acétonitrile.....	71
Tableau V. 3. Valeurs de k ⁰ déterminées à partir de la méthode de Nicholson et Gileadi.	73
Tableau VI. 1. Les paramètres électrochimiques calculés à partir des voltammogrammes enregistrés	78
Tableau VI. 2. Les paramètres calculés à partir de polarogramme d'onde carrée obtenu	78
Tableau VI. 3. Les paramètres calculés à partir dupolarogramme de voltamétrie impulsionnelle normale...	79
Tableau VI. 4. Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltamogrammes obtenus	91
Tableau VI. 5. Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltamogrammes obtenus	96
Tableau VI. 6. Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltamogrammes obtenus	97

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. (1 a) Distribution de la densité électronique dans l'imidazole non substitué, (1 b) RMN ¹ H déplacement chimique de l'imidazole	4
Figure I.2. Équilibres de transfert de protons de l'imidazole	5
Figure I.3. Quelques azoles et sels d'azolium dérivés	5
Figure I. 4. Premiers sels d'imidazolium stables à l'air.....	6
Figure I. 5. Domaines d'applications des sels d'imidazolium	14
Figure III. 1. Voltamétrie cyclique: (a) forme du potentiel d'électrode (b) Forme du voltammogramme résultant.....	38
Figure III. 2. Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système	39
Figure III. 3. Détermination expérimentale des constantes cinétiques j^0 et α en utilisant la relation de Tafel	43
Figure III. 4. Principe de la chronoampérométrie a) impulsion de potentiel. b) courbe de chronoampérométrie illustrant la variation du courant en fonction du temps.....	46
Figure III. 5. Séquence de balayage de potentiel utilisée en SWV (gauche) et exemple de courbe courant-potentiel obtenue (droite).....	47
Figure III. 6. Séquence de balayage de potentiel utilisée en DPV (gauche) et exemple de courbe	47
Figure V. 1. Les sels d'imidazolium utilisés pour les études de voltamétrie cyclique	63
Figure V. 2. Voltamogramme cyclique CH ₃ CN // Bu ₄ NBF ₄ 0,1 M, sur électrode de carbone vitreux, enregistré entre 0 et +1400 mV / ECS à $v = 100 \text{ mV} / \text{s}$	63
Figure V. 3. Voltamogramme cyclique en (0.1 M CH ₃ CN//Bu ₄ NBF ₄ , $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) de composé 2a	64
Figure V. 4. Voltamogramme cyclique en (0.1 M CH ₃ CN//Bu ₄ NBF ₄ , $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) de composé 2b	64
Figure V. 5. Voltamogramme cyclique en (0.1 M CH ₃ CN//Bu ₄ NBF ₄ , $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) de composé 2c	65
Figure V. 6. Voltamogramme cyclique à l'électrode de carbone vitreux de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-méthyleimidazolium (2a), en (0.1 M CH ₃ CN//Bu ₄ NBF ₄), vitesse de balayage ($v=20,40, 60, 80, 100, 150,200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), fenêtre d'étude 0-1.1V	67
Figure V. 7. Voltamogramme cyclique à l'électrode de carbone vitreux de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-mésityl-imidazolium (2b), en (0.1 M CH ₃ CN//Bu ₄ NBF ₄), vitesse de balayage ($v=20,40, 60, 80, 100\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$), fenêtre d'étude 0-1.1V	67
Figure V. 8. Voltamogramme cyclique à l'électrode de carbone vitreux de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-diisoprpylimidazolium (2c), en (0.1 M CH ₃ CN//Bu ₄ NBF ₄), vitesse de balayage ($v=20,40, 60, 80, 100,150\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$), fenêtre d'étude 0-1.1V	68
Figure V. 9. Evolution des intensités de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour les composés 2a, 2b et 2c.....	70
Figure VI. 1. Montage expérimentale.....	75
Figure VI. 2. Voltamogramme cyclique (A) sel de fond + CH ₃ CN;(B) sel de fond + DMF;(C) sel de fond + THF , sur électrode de carbone, enregistré entre 1 et -2.5V/AgCl à $v = 100 \text{ mV/s}$	76

Figure VI. 3. Voltamogramme cyclique à l'électrode de carbone vitreux de $\text{In}[\text{OTf}]_3$ (0.2mmol), en milieu organique (sel de fond (33mg) ; l' électrolyte support CH_3CN (10ml)), vitesse de balayage ($v= 60, 80, 100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	77
Figure VI. 4. voltammogramme à onde carrée de $\text{In}(\text{OTf})_3$	78
Figure VI. 5. Résultats typiques de voltampérométrie d'impulsion normale pour 0.2 mmol de $\text{In}[\text{OTf}]_3$ dans $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$	79
Figure VI. 6. Voltamogramme cyclique à l'électrode de carbone vitreux de $\text{In}(\text{OTf})_3$ (0.1mmol)Après chaque ajout d'eau, en milieu organique (Bu_4NBF_4 (33mg) ; l' électrolyte support CH_3CN (10ml)), vitesse de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	80
Figure VI. 7. Voltamogramme cyclique à l'électrode de carbone vitreux de $\text{In}(\text{OTf})_3$ (0.1mmol), en milieu organique (sel de fond (33mg) ; l' électrolyte support DMF (10ml)), vitesse de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	81
Figure VI. 8. Voltamogramme cyclique à l'électrode de carbone vitreux de $\text{In}(\text{OTf})_3$ (0.1mmol)Après chaque ajout d'eau, en milieu organique (sel de fond (33mg) ; l' électrolyte support DMF (10ml)), vitesse de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	81
Figure VI. 9. Voltamogramme cyclique à l'électrode de carbone vitreux de $\text{In}(\text{OTf})_3$ (0.1mmol), en milieu organique (Bu_4NBF_4 (33mg) ; l' électrolyte support THF (10ml)), vitesse de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$...	82
Figure VI. 10. Voltamogrammes cycliques à l'électrode de carbone vitreux de $\text{In}(\text{OTf})_3$ (0.1mmol) Après chaque ajout d'eau , en milieu organique (Bu_4NBF_4 (33mg) ; l' électrolyte support THF (10ml)), vitesses de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	83
Figure VI. 11. Voltamogrammes cycliques à l'électrode de carbone vitreux de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (0.1mmol), en milieu organique (Bu_4NBF_4 (33mg) ; l' électrolyte support DMF (10ml)), vitesses de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	84
Figure VI. 12. Voltamogrammes cycliques à l'électrode de carbone vitreux de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (0.1mmol) Après chaque ajout d'eau , en milieu organique (Bu_4NBF_4 (33mg) ; l' électrolyte support DMF (10ml)), vitesses de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	85
Figure VI. 13. Voltamogrammes cycliques à l'électrode de carbone vitreux de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (0.1mmol) Après chaque ajout de TMEDA , en milieu organique (sel de fond (33mg) ; l' électrolyte support DMF (10ml)), vitesses de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	86
Figure VI. 14. Voltamogrammes cycliques à l'électrode de carbone vitreux de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (0.1mmol), en milieu organique (sel de fond (33mg) ; l' électrolyte support , CH_3CN (10ml)), vitesses de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	87
Figure VI. 15. Voltamogrammes cycliques à l'électrode de carbone vitreux de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (0.1mmol) Après chaque ajout d'eau , en milieu organique (Bu_4NBF_4 (33mg) ; l' électrolyte support, CH_3CN (10ml)), vitesses de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	88
Figure VI. 16. Voltamogrammes cycliques à l'électrode de carbone vitreux de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (0.1mmol) Après chaque ajout de TMEDA , en milieu organique (Bu_4NBF_4 (33mg) ; l' électrolyte support, CH_3CN (10ml)), vitesses de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	89

Figure VI. 17. Voltamogrammes cycliques à l'électrode de carbone vitreux de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (0.1mmol), en milieu organique (Bu_4NBF_4 (33mg) ; l' électrolyte support, THF (10ml)), vitesses de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	89
Figure VI. 18. Voltamogrammes cycliques à l'électrode de carbone vitreux de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (0.1mmol) Après ajout 0.2 mmol d'eau , en milieu organique (Bu_4NBF_4 (33mg) ; l' électrolyte support, THF (10ml)), vitesses de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	90
Figure VI. 19. Voltamogramme cyclique à l'électrode de carbone vitreux de $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ (0.2mmol), en milieu organique (Bu_4NBF_4 (33mg) ; l' électrolyte support CH_3CN (10ml)), vitesse de balayage ($v= 20, 40, 60, 80, 100, 120 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	91
Figure VI. 20. Voltamogrammes cycliques à l'électrode de carbone vitreux de $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ (0.1mmol) Après chaque ajout d'eau , en milieu organique (Bu_4NBF_4 (33mg) ; l' électrolyte support, CH_3CN (10ml)), vitesses de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	93
Figure VI. 21. Voltamogramme cyclique à l'électrode de carbone vitreux de $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ (0.1mmol), en milieu organique (Bu_4NBF_4 (33mg) ; l' électrolyte support CH_3CN (10ml)), vitesse de balayage ($v= 20, 40, 60, 80, 100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	94
Figure VI. 22. Voltamogramme cyclique à l'électrode de carbone vitreux de $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ (0.1mmol), en milieu organique (Bu_4NBF_4 (33mg) ; l' électrolyte support DMF (10ml)), vitesse de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	95
Figure VI. 23. Voltamogramme cyclique à l'électrode de carbone vitreux de $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ (0.1mmol), en milieu organique (Bu_4NBF_4 (33mg) ; l' électrolyte support CH_3CN (10ml)), vitesse de balayage ($v=80, 100, 120\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	95
Figure VI. 24. Voltamogramme d'onde carrée à l'électrode de carbone vitreux de $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ (0.1mmol), en milieu organique (Bu_4NBF_4 (33mg) ; l' électrolyte support CH_3CN (10ml)), step time 55ms vitesse de balayage ($v=36.36\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	96

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma I. 1. Système délocalisé de l'anneau imidazole.....	4
Schéma I. 2. Préparation de sels d'imidazolium par quaternisation	7
Schéma I. 3. Quaternisation d'imidazoles facilement disponibles	7
Schéma I. 4. Préparation en une étape d'un sel de 1,3-dialkyl-imidazolium	7
Schéma I. 5. Synthèse en un seul pot de sels d'imidazolium hautement substitués	8
Schéma I. 6. Synthèse de sels d'imidazolium symétriques	8
Schéma I. 7. Synthèse des sels d'imidazolium asymétriques	9
Schéma I. 8. Préparation de sels d'imidazolium par réaction acido-basique	9
Schéma I. 9. Préparation des sels d'imidazolium par échange d'ions	10
Schéma I. 10. Synthèse des liquides ioniques de sels de N,N' -dialkyl imidazolium.....	11
Schéma I. 11. Synthèse des liquides ioniques de sels de N,N' -dialkyl imidazolium.....	11
Schéma I. 12. Synthèse des liquides ioniques de sels de N,N' -dialkyl imidazolium.....	11
Schéma I. 13. Quaternisation du diméthylaminométhylferrocène avec de l'iodométhane	12
Schéma I. 14. Synthèse de sels de 1-ferrocényl-3-alkyle et de 1,3-di (ferrocénylméthyl) imidazolium	12
Schéma I. 15. Schémas de réaction du (a) ferrocénéméthanol et (b) du 1,1'-diferrocénéméthanol	13
Schéma I. 16. Synthèse de ferrocénylalkyl-4-nitro-imidazoles à partir d'alcools ferrocényliques et de 4-nitro-imidazoles	13
Schéma I. 17. Synthèse des dérivés d'indole.....	15
Schéma I. 18. Alkylation du phénol et de l'anisole	15
Schéma I. 19. Préparation de dérivés de tétrahydrobenzo [b] pyrane.....	16
Schéma I. 20. Réaction d'aza-Michael catalysée par un sel d'imidazolium.....	16
Schéma I. 21. Synthèse d'urée substituée à partir du dioxyde de carbone et des amines.....	16
Schéma I. 22. Addition asymétrique de Michael des cétones avec des nitroalcènes	17
Schéma I. 23. Addition asymétrique de Michael d'aldéhydes avec des nitroalcènes	17
Schéma I. 24. Condensation de la benzoïne, l'hydroacylation et l'oxydation d'alcools	18
Schéma I. 25. Réaction de Bignelli catalysée par un sel d'imidazolium	18
Schéma I. 26. Hydrosilylation de cétones catalysée par un sel d'imidazolium	18
Schéma I. 27. Synthèse des NHC par réduction chimique des imidazol-2 (3H) -thiones.....	22
Schéma I. 28. Synthèse du dimésitylimidazol-2-ylidène par réduction chimique ou électrochimique du sel d'imidazolium correspondant	23
Schéma II. 1. Synthèse des triflates métalliques.....	30
Schéma II. 2. Catalyse d'une réaction de type <i>Mannich</i>	31
Schéma II. 3. Acylation de dérivés aromatiques monosubstitués par des chlorures d'acides	31
Schéma II. 4. Synthèse catalysée par Yb(OTf) ₃ de dibenzoxanthènes.....	32
Schéma II. 5. Synthèse de prop-1-ène-1,1-diylidibenzènes en utilisant Sc(OTf) ₃ et [Bmim] [SbF ₆].....	32

Schéma II. 6. Yb(OTf) ₃ - 1,3-oxathiolanes catalysés à partir de composés carbonylés dans un sel d'imidazolium.....	33
Schéma II. 7. Acylation de <i>Friedel – Crafts</i> catalysée par Cu(OTf) ₂ dans [bmim][BF ₄].....	33
Schéma II. 8. M(OTf) ₃ propargylation catalysée des arènes et des hétéroarènes dans les sels d'imidazolium.....	33
Schéma II. 9. Synthèse catalysée par Hf(OTf) ₄ de 4-phénylcoumarines et de 2 (1H) –quinolinones	34
Schéma II. 10. Synthèse catalysée par Cu(OTf) ₂ de β-dicétones substituées	34
Schéma II. 11. Acylation des arènes catalysée par Bi(OTf) ₃ de <i>Friedel-Crafts</i>	34
Schéma II. 12. Synthèse de α-aminophosphonates catalysée par Yb(OTf) ₃	35
Schéma II. 13. Synthèse catalysée par CuI / La(OTf) ₃ de dérivés isomériques de l'ellipticine	35
Schéma IV. 1. Synthèse du composé (1)	52
Schéma IV. 2. Synthèse du composé (2)	53
Schéma IV. 3. Synthèse de 1-mésityl-1H-imidazole (3).....	53
Schéma IV. 4. Synthèse de 1-(2,6-diisopropylphényl)-1H-imidazole (4)	54
Schéma IV. 5. Substitution nucléophile de 2 par des 1-R-imidazoles	55
Schéma IV. 6. Synthèse de (2d) (2e) par échange d'anions	56
Schéma IV. 7. Synthèse de sels d'imidazolium avec anion CuI ₂ ⁻ (2f) et (2g).....	57
Schéma IV. 8. Hydrosilylation de la propiophénone	58

LISTE DES ABREVIATIONS

a-Acronymes des sels d'imidazolium

[BMIM][BF ₄]	tétrafluoroborate de Butyl-1-méthyl-3-imidazolium
[BMIM][PF ₆]	hexafluorophosphate de 1-Butyl-3-methylimidazolium
(EMIM) (F), 2.3HF	Fluorure de 1-éthyl-3- méthyl imidazolium
FcEImC1	Chlorure de 1-(méthylferrocényl)-3-méthyl- imidazolium
[MIMBS] [OTf]	Sulfate de 1-(4-sulfonic acid)butyl-3-méthylimidazolium hydrogène
[bmim]OH	hydroxide de 1-butyl-3-methylimidazolium
[C ₄ mim][BF ₄]	tetrafluoroborate de 1-butyl-3-methyl-1-imidazolium
[C ₄ mim][Cl]	Chlorure de 1-butyl-3-methyl-1-imidazolium
[C ₂ mim] [PF ₆]	hexafluorophosphate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium
[C ₂ mim] [BF ₄]	tétrafluoroborate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium
[EMIm] [BF ₄]	Tétrafluoroborate de 1-méthyl,3-éthylimidazolium
[C ₄ mpyr] [NTf ₂]	1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[HEMIm] [BF ₄]	tétrafluoroborate de 1- (2-hydroxyéthyl) -3-méthyl imidazolium

b-Abréviations

PCs	Polymères conducteurs	ATC	acide trichloracétique
PEDOT	Poly (3,4-éthylènedioxythiophène)	NHC	N-hétérocyclique carbène
MEB	Microscopie électronique à balayage	TfOH	Acide triflique
PMDOB	Poly (1,2-méthylènedioxybenzène)	Et ₂ O	Ether diéthylique
SWCNT	Single-walled nanotubes (nanotube de carbone monofeuillet)	ECS	Electrode à calomel saturé
LI-EPC	Electrode en pâte de carbone modifiée par liquide ionique	THF	Tétrahydrofurane
GPB	Graphite du plan basal	DMF	N, N-diméthylformamide
SWV	voltampérométrie différentielle à onde carrée	Cp ₂ Fe	Ferrocène
RMN	Résonance magnétique nucléaire	EPC	Electrode en pâte de carbone

CCM Chromatographie sur couche mince

c-Grandeurs

D	Coefficient de diffusion
E_{pc}	Potentiel du pic cathodique
E_{pc/2}	Potentiel de demi-pic cathodique
E_{pa}	Potentiel du pic anodique
F	Constante de Faraday (96485 C.mol ⁻¹)
I	Courant
i	Densité de courant
k⁰	Vitesse de transfert de charge
α	Coefficient de transfert de charge
T	Température
R	Constante des gaz parfaits (8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)

Introduction générale

Introduction générale

Les sels de ferrocényl-imidazolium sont une classe de matériaux qui ont attiré de nombreux scientifiques car ils sont très prometteurs pour différentes applications [1,2]. Paul Walden a donné une définition des liquides ioniques qui est encore reconnue aujourd'hui [3]. Ce sont des matériaux composés de cations et d'anions, qui fondent autour de 100°C ou moins en tant que limite de température arbitraire. Cette définition identifie la différence avec les sels fondus qui sont également connus depuis longtemps et qui sont des sels inorganiques avec des températures de fusion élevées [4]. Un sel d'imidazolium typique a un cation organique volumineux (par exemple : le N-alkylpyridinium et le N-N-dialkylimidazolium) qui est faiblement coordonné à un anion organique ou inorganique, comme BF_4^- , Cl^- , I^- , CF_3SO_3^- et AlCl_4^- .

La grande différence dans la taille d'un cation volumineux et d'un petit anion ne permet pas de tasser le réseau, ce qui se produit dans de nombreux sels inorganiques ; ce qui fait que les ions sont désorganisés. Il en résulte que certains de ces sels restent liquides à la température ambiante [5]. Les sels d'imidazolium sont des électrolytes liquides composés entièrement d'ions. En raison de la conductivité ionique élevée, de la non-volatilité, de la faible pression de vapeur, de la stabilité thermique, de l'hydrophobicité et de la large fenêtre électrochimique que possèdent les sels d'imidazolium, ces composés sont devenus une nouvelle solution aux problèmes rencontrés avec les solvants organiques et ces molécules sont une solution prospective aux limitations rencontrés dans les systèmes électrochimiques [6, 7].

Ce nouveau groupe chimique peut réduire l'utilisation de solvants organiques dangereux et polluants en raison de leurs caractéristiques distinctives et uniques, ils peuvent participer à diverses nouvelles synthèses. Pour cela, les sels d'imidazolium ont été largement utilisés dans différents domaines d'applications. Ces propriétés physiques peuvent être modifiées en sélectionnant différentes combinaisons d'ions [8, 9].

La fenêtre électrochimique des sels d'imidazolium purs dépend de la stabilité du cation et / ou de l'anion ainsi que de la compréhension du comportement ionique à la surface de l'électrode conduisant à l'amélioration et à la mise en œuvre du sel d'imidazolium au système électrochimique souhaité [10]. La présence d'une abondance de porteurs de charge signifie que lorsque ces sels sont utilisés comme solvants, aucun électrolyte support n'est nécessaire pour les expériences électrochimiques et cela minimise les déchets vers un site plus vert [11].

Plusieurs auteurs ont utilisé l'acide triflique et les triflates métalliques, comme catalyseurs efficaces dans de nombreuses réactions de synthèse organique.

L'objectif de ce travail est de synthétiser une famille de sels d'imidazolium, précurseurs de carbènes N-hétérocycliques, de vérifier leur performance catalytique sur la réaction

d'hydrosilylation de la propiophénone et d'étudier leurs propriétés électrochimique pour applications. Egalement, le but est desynthèser des catalyseurs triflates métalliques par voie électrochimique et étudier de leurs attitudes redox dans différents milieux.

Notre travail est composé de trois parties principales :

La première partie concerne une étude bibliographique quise compose de deux chapitres contenant respectivement :

Le premier chapitre, intitulé «Les sels d'imidazolium : synthèse, réactivité et applications» commence par des rappels bibliographiques sur la synthèse des sels d'imidazolium, leurs réactivités et leurs applications catalytiques et électrochimiques.

Dans le deuxième chapitre intitulé : «Généralités sur lestriflates métalliques», ce dernier décrit la réactivité de l'acide triflique et des triflates métalliques en catalyse dans diverses réactions de synthèse organique.

Dans le troisième chapitre intitulé «Méthode de l'étude électrochimique» décrit la base de la voltamétrie cyclique en s'appuyant sur les paramètres suivants : balayage de potentiel, vitesse de balayage, courbes intensité de courant-potentiel, etc...

Les résultats de nos manipulations ont été analysés dans la deuxième partie divisée elle-même en trois chapitres.

Dans le premier chapitre « Synthèse des sels de ferrocényl-imidazolium et étude catalytique » nous avons présenté les résultats de la synthèse de sels de ferrocényl-imidazolium, leurs caractérisations spectrales et leurs applications en catalyse.

Pour ce qui est du deuxième chapitre « Etude du comportement électrochimique des sels d'imidazolium » l'analyse électrochimique des courbes de la voltamétrie cyclique tracée à l'aide du logiciel OriginPro 9 nous a permis de déduire les paramètres électrochimiques les plus importants à savoir (le courant, le potentiel des pics anodiques et cathodiques, le potentiel de demi vague,...). L'effet de la vitesse de balayage sur l'allure des voltamogrammes et plus précisément sur l'intensité de courant cathodique et anodique a été discuté et nous avons terminé ce chapitre par le calcul du coefficient de diffusion et la vitesse de transfert de charge pour les sels de ferrocényl-imidazolium synthétisés.

Les résultats des triflates métalliques obtenus par voltamétrie cyclique ont été interprétés dans le dernier chapitre « Etude du comportement électrochimique des triflates métalliques »

La troisième partie présente la partie expérimentale dans laquelle sont détaillés les modes opératoires ainsi que les caractéristiques spectrales des composés synthétisés.

Enfin, la conclusion générale résumera les principaux résultats de cette thèse.

Références

- [1]Pan, Yunfeng, Walter E. Cleland Jr, and Charles L. Hussey. "Heterogeneous electron transfer kinetics and diffusion of ferrocene/ferrocenium in bis (trifluoromethylsulfonyl) imide-based ionic liquids." *Journal of the Electrochemical Society* 159.5 (2012): F125.
- [2]Naik, Prashant U., et al. "Imidazolium-2-Carboxylate as an Efficient, Expeditious and Eco-Friendly Organocatalyst for Glycerol Carbonate Synthesis." *Advanced Synthesis & Catalysis* 351.11-12 (2009): 1753-1756.
- [3]Silvester, Debbie S., and Richard G. Compton. "Electrochemistry in room temperature ionic liquids: A review and some possible applications." *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 220.10 (2006): 1247-1274.
- [4]Hallett, Jason P., and Tom Welton. "Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2." *Chemical reviews* 111.5 (2011): 3508-3576.
- [5]Bittermann, Agnes, et al. "Acceptor substituted N-heterocyclic carbenes and their Rh (I) complexes: Synthesis, structure and properties." *Journal of Organometallic Chemistry* 693.12 (2008): 2079-2090.
- [6]Nicholson, Richard S. "Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics." *Analytical chemistry* 37.11 (1965): 1351-1355.
- [7]Freemantle, Michael. "Designer solvents-Ionic liquids may boost clean technology development." *Chemical & engineering news* 76.13 (1998): 32-37.
- [8]Feroci, Marta, et al. "Stability and organocatalytic efficiency of N-heterocyclic carbenes electrogenerated in organic solvents from imidazolium ionic liquids." *Electrochimica Acta* 153 (2015): 122-129.
- [9]Tunckol, Meltem, Jérôme Durand, and Philippe Serp. "Carbon nanomaterial–ionic liquid hybrids." *Carbon* 50.12 (2012): 4303-4334.
- [10]Bentley, Cameron L., et al. "Mass-transport and heterogeneous electron-transfer kinetics associated with the ferrocene/ferrocenium process in ionic liquids." *The Journal of Physical Chemistry C* 120.30 (2016): 16516-16525.
- [11]Armand, Michel, et al. "Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future." *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group* (2011): 129-137.

1^{ERE} PARTIE

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Les sels d'imidazolium : synthèse, réactivité et applications

I. Les sels d'imidazolium : synthèse, réactivité et applications

I.1.Introduction

L'imidazole a été découvert pour la première fois en 1858 par *DeBus*[1] qui l'a synthétisé à partir de glyoxal et d'ammoniaque. Initialement, il a été nommé glyoxaline, mais a ensuite été renommé imidazole par *Hantzsch* [2], l'imidazole est un cycle hétérocyclique à cinq chaînons contenant trois atomes de carbone et deux atomes d'azote en positions 1 et 3 (**Figure I.1**).

L'imidazole a un caractère aromatique, les spectres RMN ^1H de l'imidazole ont des résonances de protons à 7,20-7,70 ppm, ce qui est dans la région aromatique.

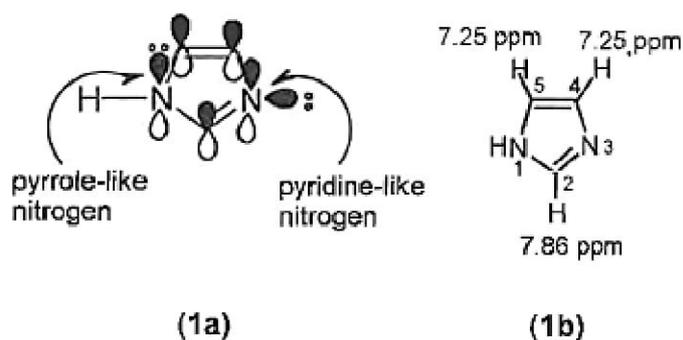


Figure I.1. (1a) Distribution de la densité électronique dans l'imidazole non substitué, (1b) RMN ^1H déplacement chimique de l'imidazole

Les structures de résonance du cycle imidazole sont présentées dans le **schéma I.1**.

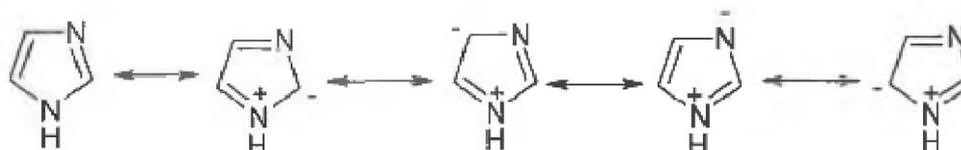


Schéma I. 1. Système délocalisé de l'anneau imidazole

Le système cyclique imidazole a un caractère amphotère basé sur des équilibres de transfert de protons, ce qui permet au cycle imidazole de fonctionner à la fois comme une base ou comme un acide. L'imidazole libre est une base organique moyennement forte ($\text{p}K_a=14,50$), mais il peut également agir comme un acide faible ($\text{p}K_a=7,01$). Les structures cationique et anionique sont toutes les deux symétriques et délocalisées, (**figure I.2**).

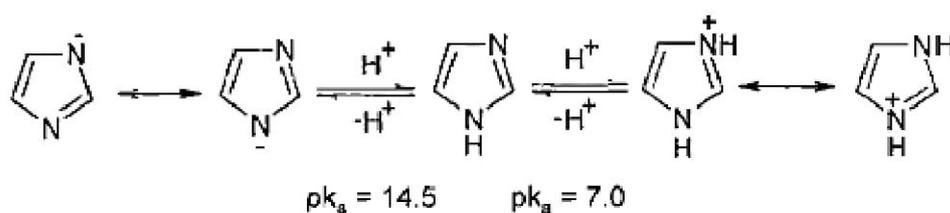


Figure I.2.Équilibres de transfert de protons de l'imidazole

Les imidazoles sont des composés hétérocycliques pentagonaux de la famille des azoles. Ces derniers possèdent au moins deux hétéroatomes parmi lesquels, on trouve l'azote (thiazole, triazole, etc...) (**Figure I.3**) [3]. Ils sont la classe la plus importante et la plus étudiée parmi les liquides ioniques. L'imidazolium est un noyau aromatique hétérocyclique à cinq chaînons dont la charge positive est délocalisée sur les cinq atomes du cycle [3]. Il possède deux atomes d'azote en positions 1 et 3, ce qui permet de les fonctionnaliser et de modifier leurs propriétés, par le simple changement du groupement latéral.

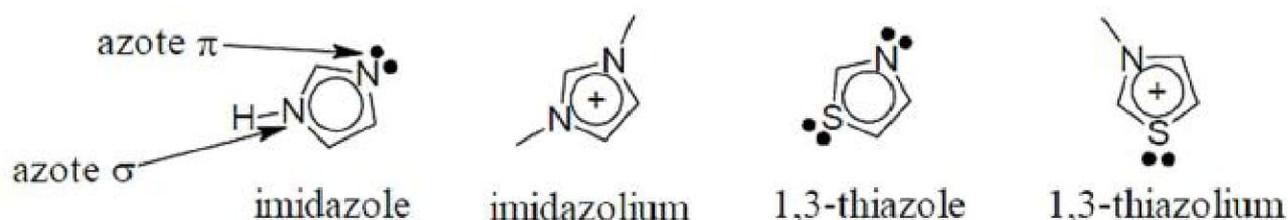


Figure I.3. Quelques azoles et sels d'azolium dérivés

I.2. Propriétés physicochimiques des sels d'imidazolium

Les sels d'imidazolium présentent un certain nombre de propriétés physicochimiques qui font d'eux une classe de solvants très convoitée, telles que : la facilité de préparation, la haute stabilité thermique (qui les placent avantageusement comme solvant de choix pour les réactions à haute température) et la pression de vapeur négligeable, qui les rend non-inflammables et facilement recyclables. Ils sont liquides sur une large gamme de températures. Les sels d'imidazolium montrent un haut degré d'organisation, ceux à base étant considérés comme des solvants nanostructurés [4].

I.3. Purification des sels d'imidazolium

Chacune des étapes de synthèse des sels d'imidazolium est suivie d'étapes de purification (séparation, filtration, lavage, séchage...). En effet, les sels d'imidazolium sont souvent légèrement colorés à cause de la formation d'impuretés dont l'origine n'a pas encore été clairement démontrée.

La purification de sels d'imidazolium formés par métathèse peut poser différents problèmes. Les impuretés les plus communes sont les anions halogénures. La présence de ceux-ci peut être extrêmement nuisible à la performance des sels d'imidazolium, particulièrement dans des applications utilisant des catalyseurs à base de métaux de transition.

En général, ce problème n'a lieu que pour les sels d'imidazolium hydrophiles, car pour les hydrophobes, le fait de les laver abondamment à l'eau permet d'éliminer les impuretés ioniques. L'ensemble des réactifs est généralement facilement extractible, notamment l'eau, en chauffant le sel d'imidazolium sous vide. Cependant, un conditionnement rigoureux du liquide ionique est nécessaire, car dans le cas contraire, l'eau présente dans l'atmosphère contamine de nouveau le liquide ionique. C'est pourquoi, lorsque le sel d'imidazolium est utilisé avec des catalyseurs sensibles à l'eau, celle-ci est considérée comme étant l'impureté la plus importante [4].

I.4. Synthèse des sels d'imidazolium

Au cours des siècles, une multitude de liquides ioniques vit le jour, cependant, pour certains, leurs utilisations furent brèves du fait de leur instabilité (comme les ammoniums ou les pyridiniums), leur coût (comme les triazoliums dans les années 1980 qui coûtent très chers). De nos jours, les liquides ioniques des dernières générations sont basés sur l'emploi des ions imidazoliums.

Le premier exemple d'un sel d'imidazolium stable à l'air et à l'eau a été rapporté en 1992 par Wilkes et Zaworotko [4], qui ont décrit la préparation de deux sels d'imidazolium, possédant tous deux un cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium ([Emim]) avec pour anion un ion tétrafluoroborate (BF_4^-) et un ion acétate. Ces travaux ont ouvert la porte au développement de ces liquides ioniques en particulier (**Figure I.4**).

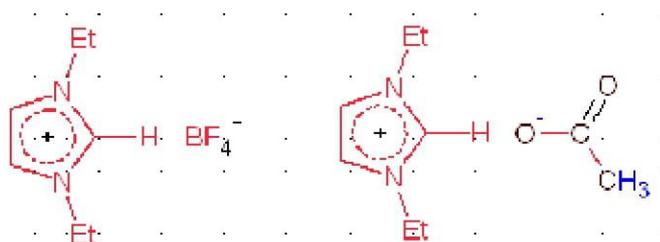


Figure I. 4. Premiers sels d'imidazolium stables à l'air

Il existe différentes façons d'obtenir des sels d'imidazolium :

- synthèse par substitution nucléophile
- synthèse par réaction acide-base
- synthèse par échanges d'ions

I.4.1. Synthèse par substitution nucléophile

La préparation de ces composés s'effectue par alkylation de l'azote N-3 d'un imidazole N-1 alkylé, suivie d'une réaction de métathèse d'anions permettant d'accéder à une large gamme de composés possédant des propriétés différentes (**Schéma I.2**). D'autres voies de synthèse plus vertes, à l'aide de micro-ondes, ont été plus récemment développées [5]. Cette réaction conduit avec de bons rendements (80-85%) aux halogénures d'imidazolium correspondants [6,7].

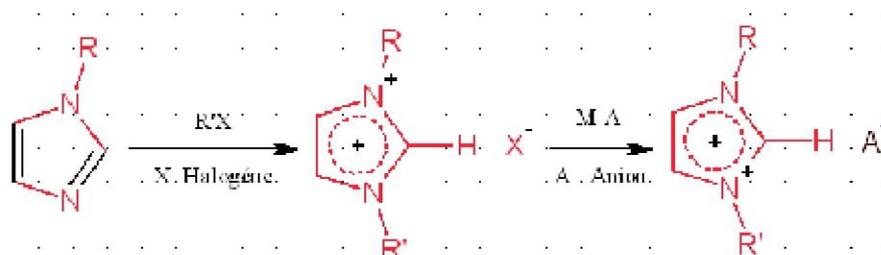


Schéma I. 2. Préparation de sels d'imidazolium par quaternisation

La quaternisation de l'imidazole [8, 9] et des imidazoles substitués facilement disponibles dans le commerce ou par synthèse [10, 11, 12] par réaction avec des halogénures d'alkyle primaires représente une voie facile vers des sels d'imidazolium à substitution alkyle (**Schéma I.3**).

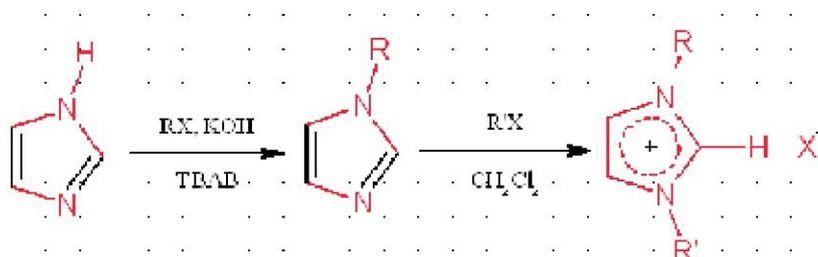


Schéma I. 3. Quaternisation d'imidazoles facilement disponibles

Des espèces de chlorure d'imidazolium à substitution 1,3-dialkyle peuvent également être préparées par addition directe de deux équivalents du chlorure d'alkyle primaire correspondant au 7V-triméthylsilyl-imidazole (**Schéma I.4**) [13]. L'avantage de cette méthodologie est que le précurseur du carbène hétérocyclique imidazolium 7V est facilement séparé du sous-produit de chlorure de triméthylsilyle volatil.

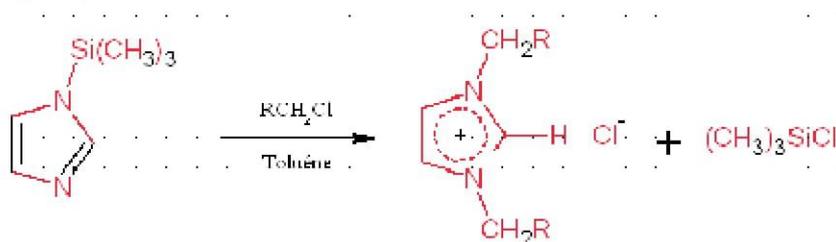


Schéma I. 4. Préparation en une étape d'un sel de 1,3-dialkyl-imidazolium

Une synthèse pratique de sels d'imidazolium hautement substitués, et possédant des substituants stériquement plus exigeants sur les hétéroatomes et ce via une réaction de condensation impliquant des amines et des composés carbonylés (**Schéma I.5**) a été développée par *Arduengo et al.* [14,15] sur les imidazol-2-ylidènes substitués.

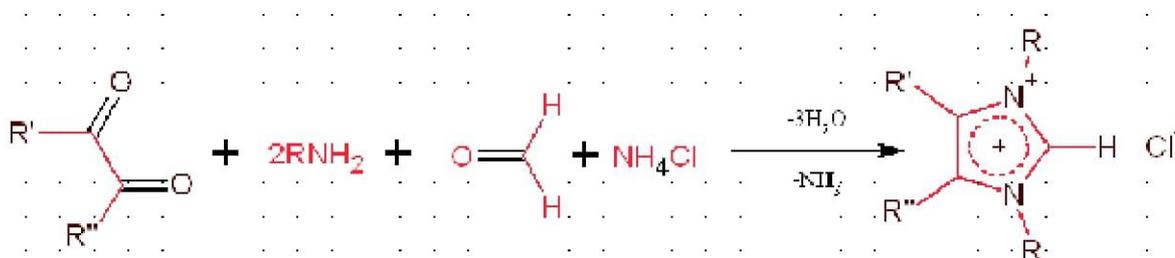


Schéma I. 5. Synthèse en un seul pot de sels d'imidazolium hautement substitués

D'une autre manière, pour la synthèse des sels d'imidazolium 1, deux voies différentes peuvent être distinguées. D'une part, les imidazoles existants peuvent être alkylés en utilisant des électrophiles appropriés, conduisant à la formation des sels d'imidazolium N-alkyl-substitués. En variante, le cycle imidazolium peut être construit, par exemple par des réactions de condensation (**Schéma I.6, 7**).

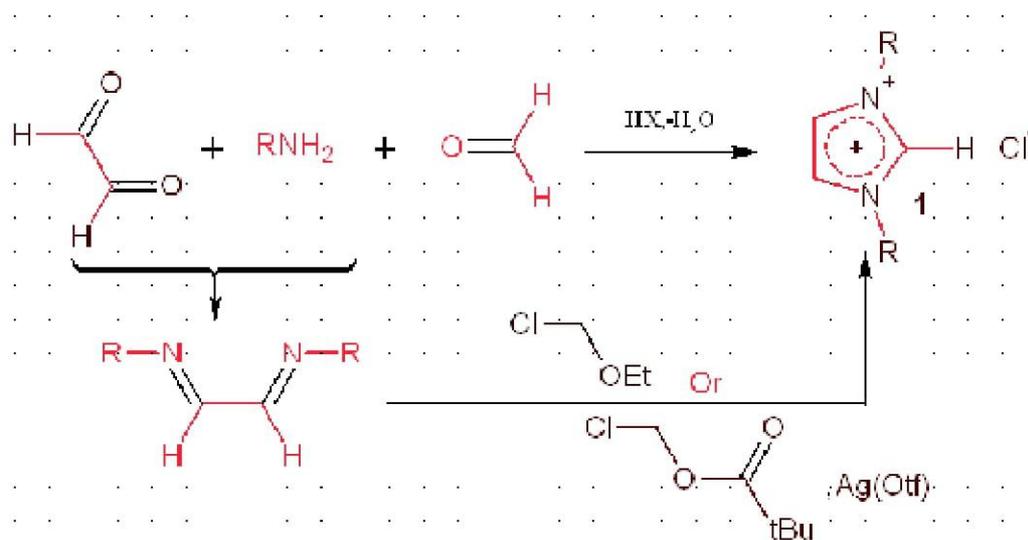


Schéma I. 6. Synthèse de sels d'imidazolium symétriques

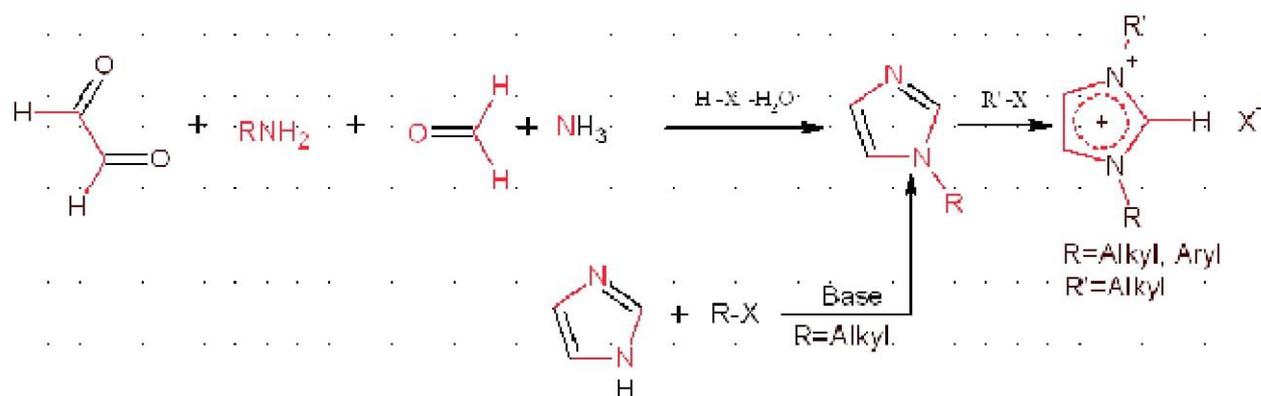


Schéma I. 7. Synthèse des sels d'imidazolium asymétriques

Cette dernière voie est devenue la méthode de choix pour de nombreux sels d'imidazolium stériquement exigeants. En raison de l'intérêt accru pour les carbènes N-hétérocycliques et les sels d'imidazolium, de nombreuses méthodes de synthèse ont été améliorées récemment. Par exemple, le glyoxal est mis à réagir avec du formaldéhyde et une amine primaire en présence d'un acide fort, ce qui entraîne la formation de sels d'imidazolium. En variante, l'intermédiaire bisimine peut être isolé et traité avec des fragments C1 électrophiles comme l'éther chlorométhyléthylique ou le pivalate de chlorométhyle [16,17]. Dans certains cas critiques, l'ajout de quantités stoechiométriques de triflate d'argent s'est avéré bénéfique [17]. Des sels d'imidazolium non symétriques N, N -disubstitués peuvent être formés par alkylation d'imidazoles monosubstitués (**Schéma I.7**) [18,19].

Enfin, un choix judicieux du contre-anion est conseillé car il influence grandement la solubilité du sel d'imidazolium, et les contre-ions non coordonnés (comme OTf^- ou BF_4^-). En augmentant la solubilité des sels, il est possible de réaliser cette substitution à température ambiante.

I.4.2. Synthèse par réaction acide-base

Il est possible de synthétiser un sel d'imidazolium par simple réaction acide-base, c'est à dire en milieu acide (**Schéma I.8**). Cette protonation des imidazoles par un acide de type HX, conduit directement aux sels désirés.

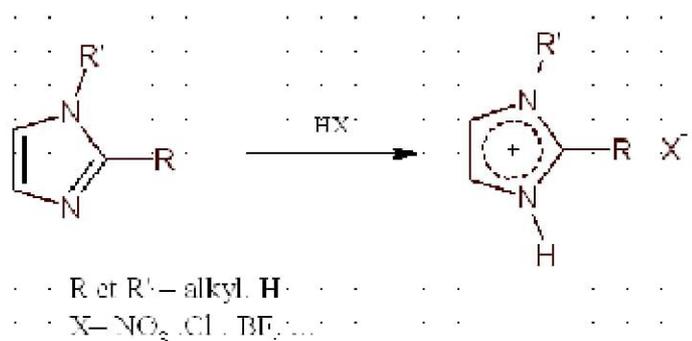


Schéma I. 8. Préparation de sels d'imidazolium par réaction acido-basique

La protonation est une méthode utilisée pour la synthèse des sels d'imidazolium protiques. L'ajout d'un acide à une solution d'imidazoles N-1 substitués conduit directement à l'obtention des sels d'imidazolium souhaités. Cependant, cette réaction est limitée car elle ne permet pas d'obtenir de sels d'imidazolium alkylés en position 3.

I.4.3. Synthèse par échanges d'ions

Cette réaction peut s'effectuer de deux façons : soit par traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de *Lewis*MB (**Schéma I.9**), soit par réaction d'échange par métathèse d'anions. Avec le premier traitement, il y a formation d'un contre-ion métallique [20,21].

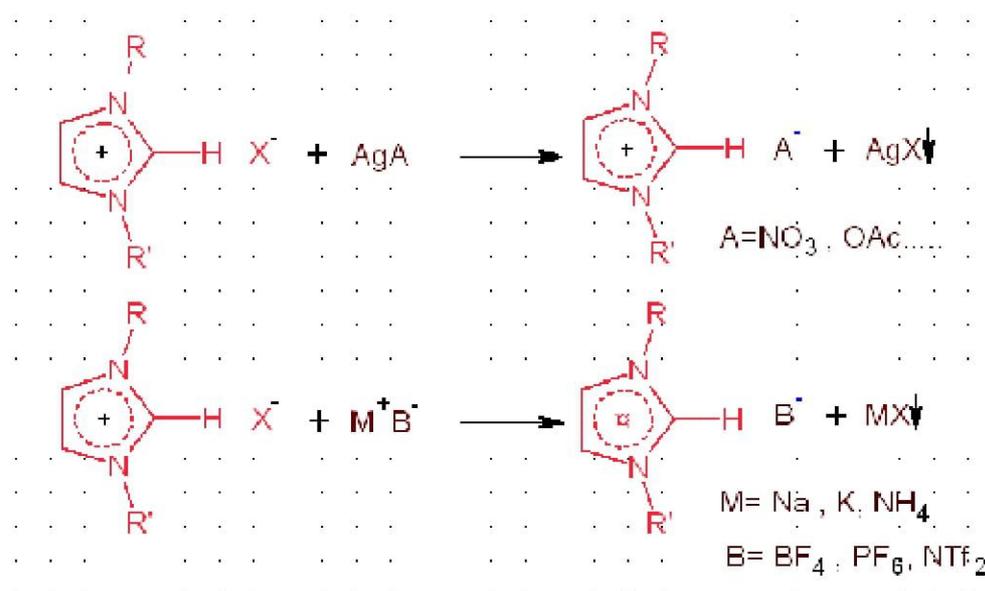


Schéma I. 9. Préparation des sels d'imidazolium par échange d'ions

Cette réaction est exothermique et doit être réalisée en conditions anhydres. Le second traitement consiste à réaliser l'échange de l'anion du sel d'imidazolium avec un autre sel inorganique. Cette réaction conduit à des sels d'imidazolium avec de hauts rendements et une grande pureté. Cependant, ce traitement a pour limite la contamination du sel d'imidazolium si l'échange anionique n'est pas complet. De plus, il s'avère très compliqué de retirer le produit MX par la suite.

I.5. Quelques exemples de synthèse des sels d'imidazolium

I.5.1. Synthèse de sels de N,N'-dialkyl imidazolium

Fluller et al. [22] ont aussi réalisé la synthèse des [BMIM][BF₄] et [BMIM][PF₆] à partir du tétrafluoroborate ou de l'hexafluorophosphate de sodium dans l'acétone à température ambiante pendant 24 h avec des rendements quantitatifs (**Schéma I.10**).

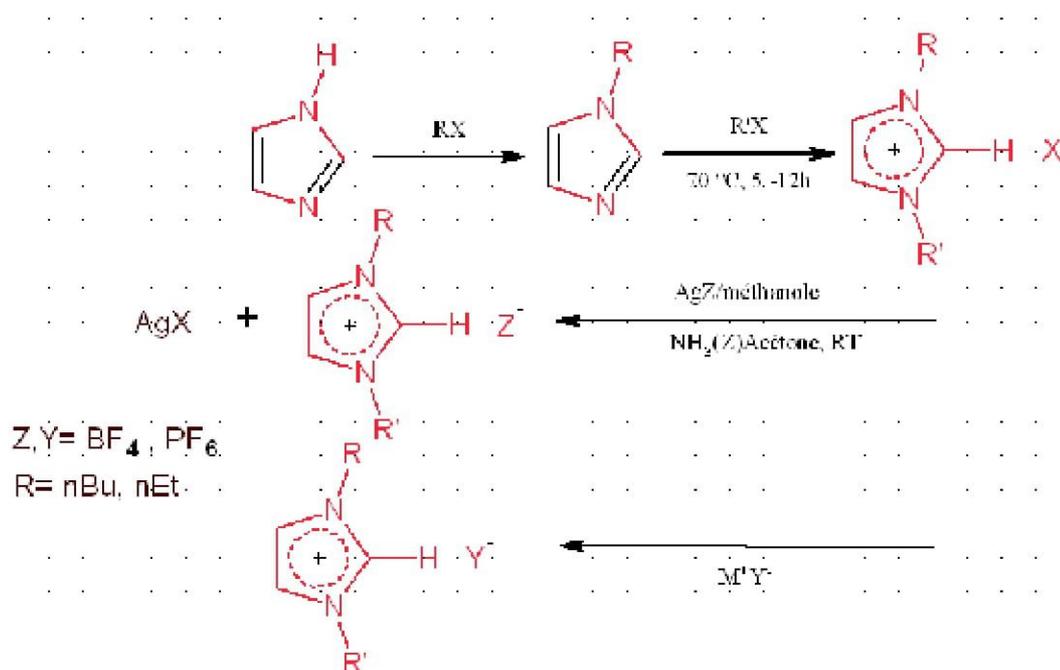


Schéma I. 10. Synthèse des liquides ioniques de sels de N,N'-dialkyl imidazolium

Une nouvelle classe de liquides ioniques d'imidazolium a été préparée récemment par *Larsen et al.* [23] avec les ions de carbone inertes : $(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})^-$, $(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{C}_{16})^-$, $(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6)^-$

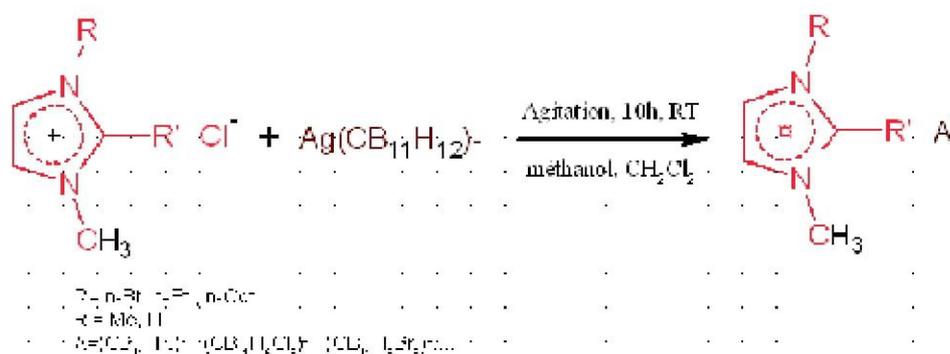


Schéma I. 11. Synthèse des liquides ioniques de sels de N,N'-dialkyl imidazolium

Récemment, *Hagiwara et al.* [24,25] ont décrit la synthèse de sels de fluorure de 1-éthyl-3-méthyl imidazolium, (EMIM) (F), 2.3HF.

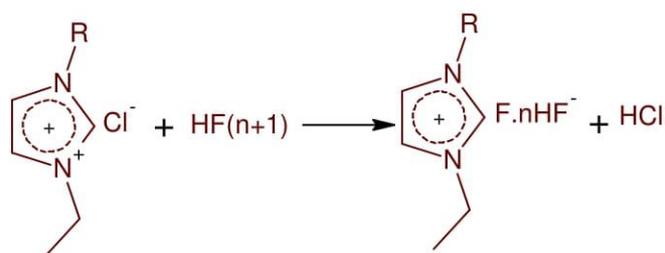


Schéma I. 12. Synthèse des liquides ioniques de sels de N,N'-dialkyl imidazolium

I.5.2.Synthèse de Ferrocényl-Imidazolium

Gelinas et al. [26] ont présenté les étapes de synthèse des alkylimidazoliums modifiés par ferrocène présentées sur le **Schéma I.13**. En bref, la procédure est basée sur la quaternisation du diméthylaminométhylferrocène avec de l'iodométhane pour donner du méthiodure de diméthylaminométhylferrocène avec un rendement de 86%. Ceci a été suivi par un déplacement S_N2 de l'iodure de triméthylamine avec un alcool primaire pour donner l'hydroxyméthylferrocène avec un rendement de 57%. Ce produit a été mis à réagir avec du N, N'-carbonyldiimidazole pour donner le (ferrocénylméthyl) imidazole souhaité avec un rendement de 56%. L'iodure de FcEImCl a été obtenu selon la procédure de la littérature [27, 28].

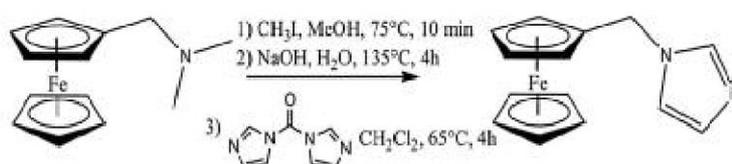


Schéma I. 13. Quaternisation du diméthylaminométhylferrocène avec de l'iodométhane

Howarth et al. [29] ont développé une synthèse rapide et facile de sels de 1-ferrocényl-3-alkyle et du 1,3-di (ferrocénylméthyl) imidazolium. Les sels d'imidazolium sont formés avec d'excellents rendements (**Schéma I.14**).

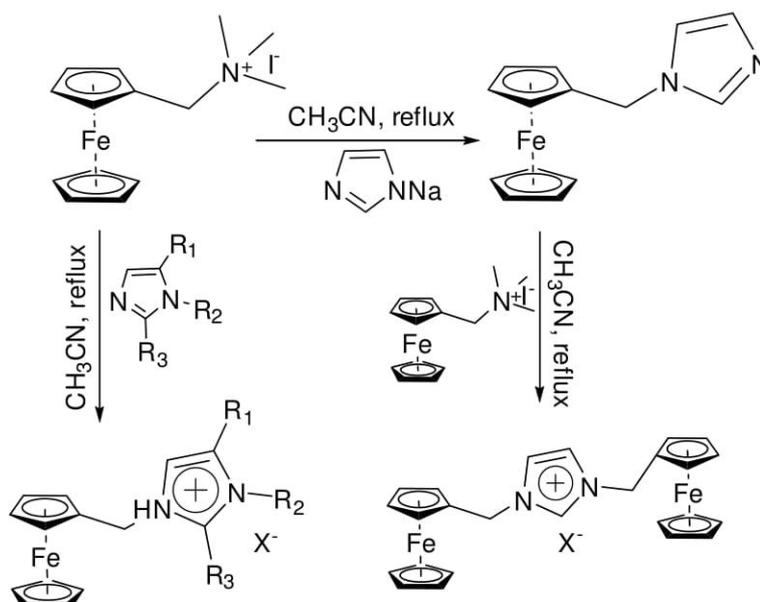


Schéma I. 14. Synthèse de sels de 1-ferrocényl-3-alkyle et de 1,3-di (ferrocénylméthyl) imidazolium

Dans une publication récente par *Ayomide et al* [30], des composés de ferrocényl imidazole mono- (1–3) et disubstitués (4–6) ont été synthétisés selon une méthode de la littérature, à savoir la réaction du ferrocénéméthanol et du 1,1'-ferrocènediméthanol, respectivement, avec 1H-imidazoles deux substitués (-Cl, -NO₂ et -CH₃) en présence d'acide acétique glacial [31] (**Schéma I.15**). Tous les composés ont été obtenus avec des rendements isolés relativement élevés (75 à 83%)[32].

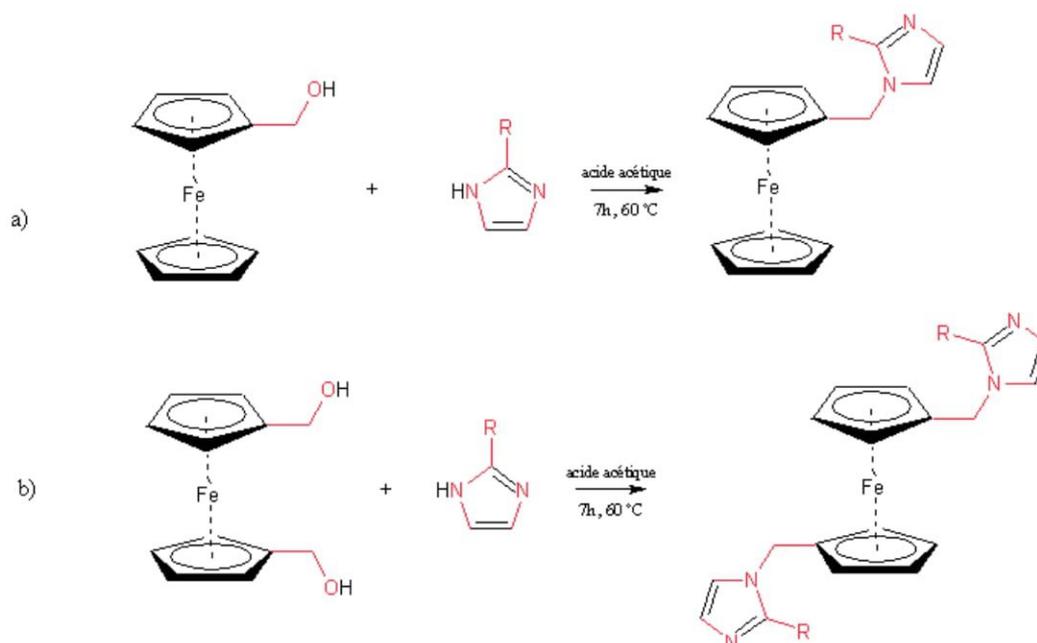


Schéma I. 15. Schémas de réaction du (a) ferrocénéméthanol et (b) du 1,1'-diferrocénéméthanol

Les imidazoles et les benzimidazoles, étant les ingrédients centraux de nombreux médicaments, sont souvent utilisés pour des modifications chimiques par le ferrocène pour des recherches médicales [32, 33, 34].

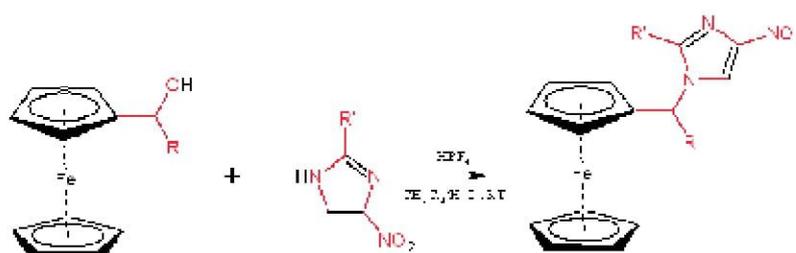


Schéma I. 16. Synthèse de ferrocénylalkyl-4-nitro-imidazoles à partir d'alcools ferrocényliques et de 4-nitro-imidazoles

I.6.Applications des sels d'imidazolium

L'ensemble des caractéristiques et des propriétés des sels d'imidazolium a suscité un véritable engouement scientifique notamment en tant que nouvelle classe de solvants[35]. Leur application comme milieux réactionnels pour la catalyse homogène (en particulier biphasique)

inclut des réactions d'hydrogénation, d'oxydation, de carbonylation, etc...[36]. D'autres utilisations concernent les réactions en électrochimie[37], en catalyse [38], et en séparation liquide/liquide [39] (**Figure I.5**).

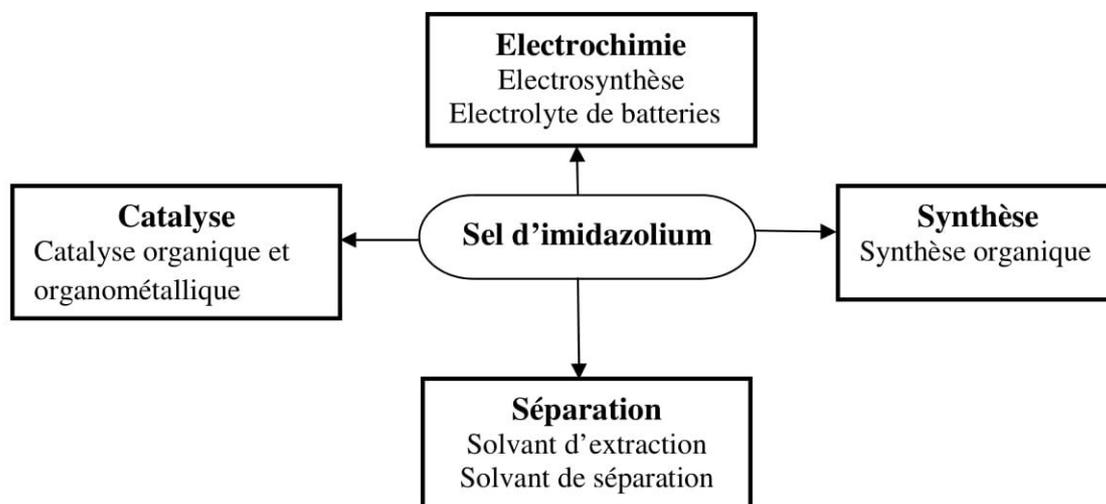


Figure I. 5. Domaines d'applications des sels d'imidazolium

I.6.1. Application en catalyse

Bien que les sels d'imidazolium aient été initialement introduits comme milieux réactionnels verts alternatifs en raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques, ils ont aujourd'hui marché bien au-delà de cette frontière, montrant leur rôle significatif dans le contrôle de la réaction en tant que catalyseurs [40,41]. En fonction du groupe fonctionnel attaché au cation et / ou à l'anion, le sel d'imidazolium peut se comporter comme un catalyseur acide, basique ou organocatalyseur.

I.6.1.1. En tant que catalyseurs acides

L'application des liquides ioniques spécifiques à une tâche acide (*Brønsted* et *Lewis*) comme matériau catalytique se développe rapidement dans le domaine de la catalyse [42, 43]. Combinant les caractéristiques utiles des acides solides et des acides minéraux, les TSIL ont été synthétisées pour remplacer les acides liquides minéraux traditionnels, tels que l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, dans les réactions chimiques. Au vu de la chimie verte, la substitution d'acides liquides nocifs par des TSIL réutilisables est l'un des systèmes catalytiques les plus prometteurs en chimie.

Dans une publication très récente de TSIL, *Das* et *al* ont rapporté un sel d'imidazolium fonctionnalisé à l'acide sulfonique pour une synthèse efficace des dérivés d'indole [44]. L'avantage de cette IL est qu'elle peut être réutilisée jusqu'à 10 cycles sans aucune perte substantielle d'activité catalytique. Le catalyseur est polyvalent car il est également applicable aux amines aliphatiques et aromatiques et à la synthèse de bis (indolyl) méthane (**Schéma I.17**).

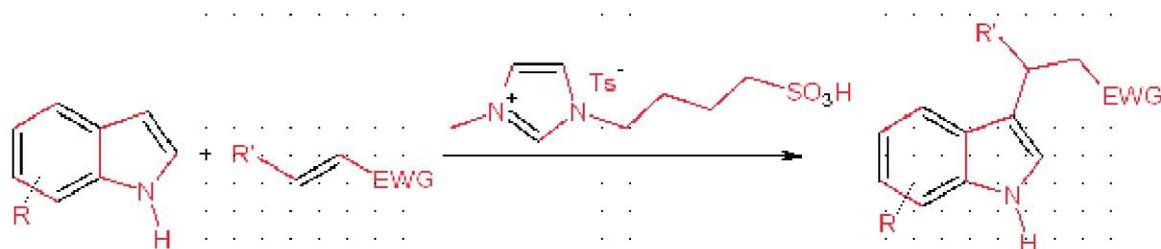


Schéma I. 17. Synthèse des dérivés d'indole

Titze-Frech et al.[45] ont développé une méthodologie efficace et sélective pour l'alkylation du phénol et de l'anisole en utilisant le sel d'imidazolium triflate acide de *Brönsted* [MIMBS] [OTf] comme catalyseur dans un milieu réactionnel biphasique. Ce protocole est avantageux par rapport aux protocoles existants car il élimine la nécessité de neutraliser l'excès d'acide formé comme sous-produit. De plus, le catalyseur liquide ionique étant moins oxophile par rapport aux acides minéraux, il conduit à des sélectivités plus importantes (Schéma I.18).

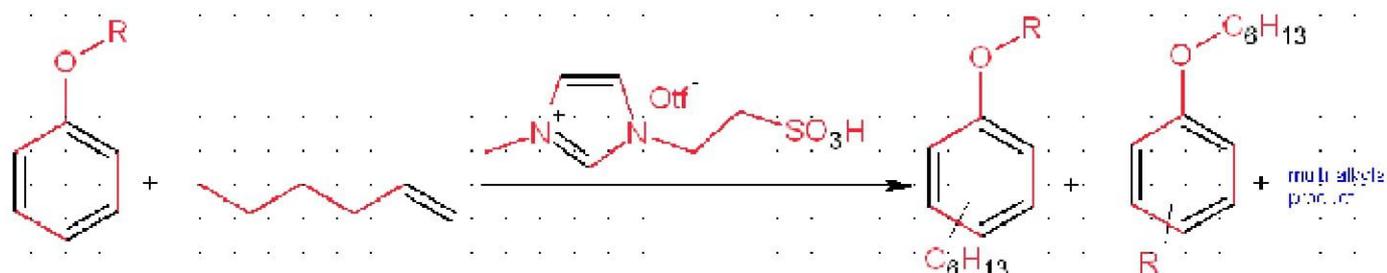


Schéma I. 18. Alkylation du phénol et de l'anisole

1.6.1.2. En tant que catalyseurs de base

Les sels basiques d'imidazolium fonctionnalisés ont suscité un intérêt sans précédent car ils ont montré plus d'avantages, tels qu'un recyclage pratique et une efficacité catalytique plus élevée que le mélange de base inorganique et du liquide ionique pour certains procédés catalysés par une base [46].

Une procédure facile, douce et quantitative pour la préparation de dérivés de tétrahydrobenzo-[b]-pyrane en présence d'un sel d'imidazolium basique facilement accessible [bmim]OH comme catalyseur a été développée par *Wen et al.* [47]. Le liquide ionique a été utilisé au moins neuf fois avec une activité constante (Schéma I.19).

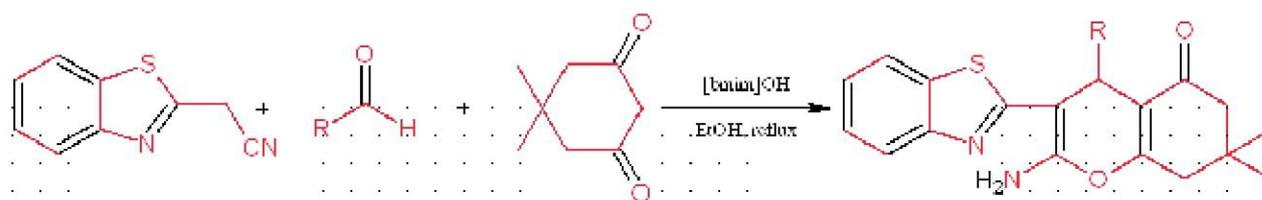


Schéma I. 19. Préparation de dérivés de tétrahydrobenzo [b] pyrane

Xu et al. [48] mis au point un protocole pour l'addition de *Michael* des N-hétérocycles à des composés α , β -insaturés à température ambiante en utilisant un sel d'imidazolium basique [bmim]OH comme catalyseur et milieu réactionnel (**Schéma I.20**).

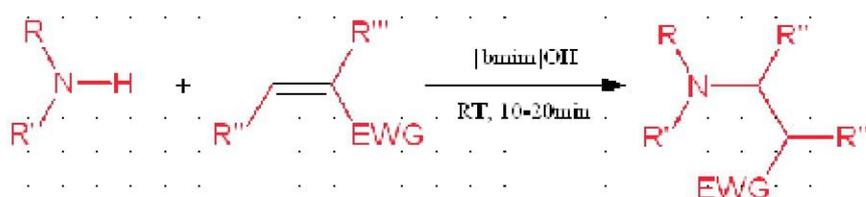


Schéma I. 20. Réaction d'aza-Michael catalysée par un sel d'imidazolium

Le sel d'imidazolium basique [bmim]OH a été utilisé avec succès comme catalyseur efficace pour la synthèse d'urée substituée à partir du dioxyde de carbone et des amines [49]. Les principaux avantages de cette méthodologie sont les conditions de réaction sans solvant, la non-nécessité d'agents de déshydratation pour éliminer l'eau formée comme sous-produit, la recyclabilité du catalyseur et la simplicité opérationnelle. Le protocole développé est assez général car les amines aliphatiques, la cyclohexylamine et la benzylamine sont converties en urées correspondantes de manière efficace et sélective (voir **Schéma I.21**).

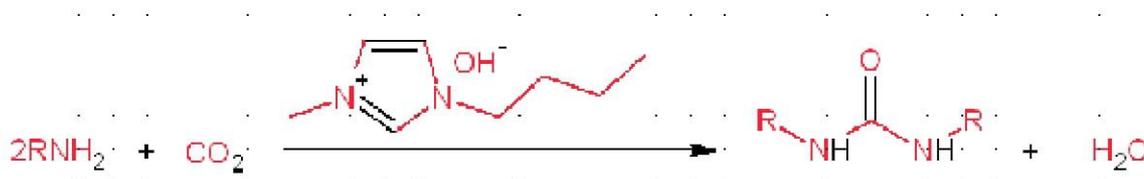


Schéma I. 21. Synthèse d'urée substituée à partir du dioxyde de carbone et des amines

1.6.1.3. En tant qu'organocatalyseurs

Ces dernières années, un regain d'intérêt pour l'utilisation de composés organiques comme catalyseurs a commencé à émerger. Les liquides ioniques ont le potentiel d'avoir un impact énorme dans ce domaine [50,51]. L'une des approches prometteuses de l'organocatalyse consiste à utiliser

des interactions de liaison hydrogène, et les réactions auxquelles cela a été le plus souvent appliqué sont les cycloadditions *Diels-Alder* et leurs dérivés.

Luo et al. [52] ont utilisé un sel d'imidazolium chiral fonctionnalisé comme organocatalyseur réutilisable efficace pour l'addition asymétrique de *Michael* des cétones / aldéhydes avec des nitroalcènes (**Schéma I.22**).

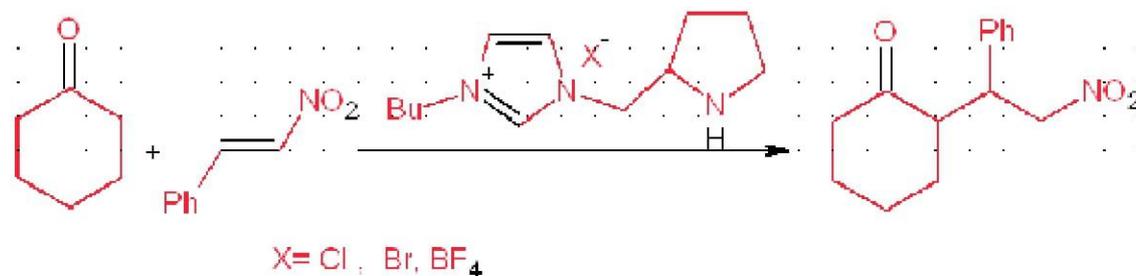


Schéma I. 22. Addition asymétrique de Michael des cétones avec des nitroalcènes

Un sel d'imidazolium chiral à base de pyrrolidine a été développé par *Ni et al.* [53]. Ce sel d'imidazolium chiral s'est avéré catalyser la réaction d'addition de *Michael* d'aldéhydes et de nitrostyrènes pour donner des rendements modérés, de bonnes énantiosélectivités, des diastéréosélectivités élevées et une recyclabilité (**Schéma I.23**).

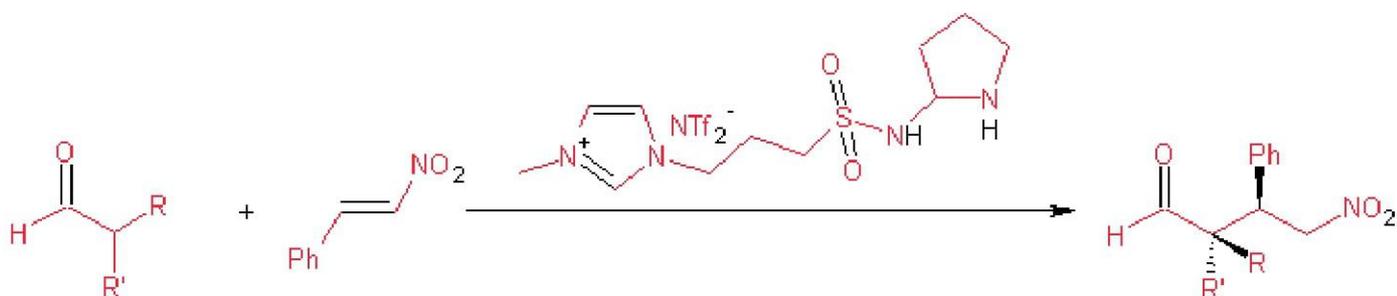
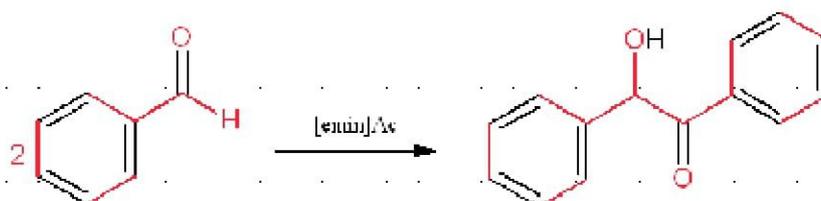


Schéma I. 23. Addition asymétrique de Michael d'aldéhydes avec des nitroalcènes

Kelemen et al ont utilisé avec succès l'acétate d'imidazolium comme organocatalyseur pour la condensation de la benzoiné, l'hydroacylation et l'oxydation d'alcools en utilisant du dioxyde de carbone et de l'air [54] (**Schéma I.24**).



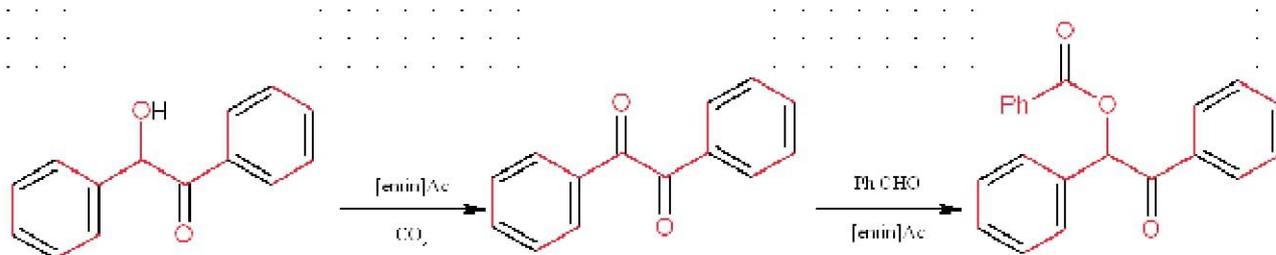


Schéma I. 24. Condensation de la benzoïne, l'hydroacylation et l'oxydation d'alcools

Des réactions de *Bignelli*[55] à trois composants, sans solvant, effectuées en présence de 0,4 % de $[C_4mim][BF_4]$, donnent aussi d'excellents rendements. L'utilisation du $[C_4mim][Cl]$ donne seulement 56 % de rendement dans le cas du benzaldéhyde (**Schéma I.25**), mais la même réaction sans catalyseur, ou avec le $[Bu_4N][Cl]$ comme catalyseur, ne donne aucune conversion.

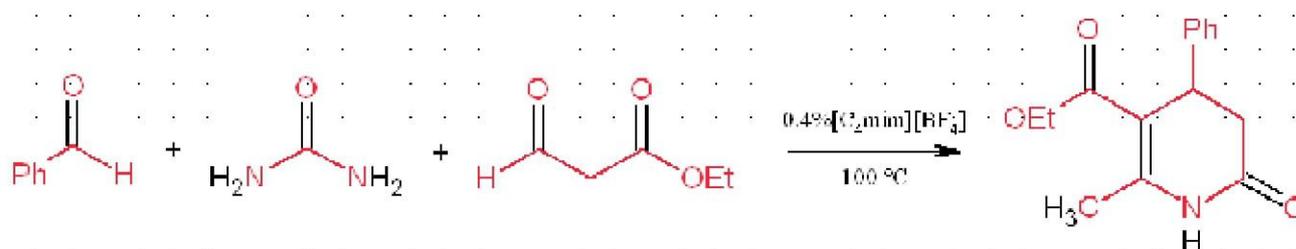


Schéma I. 25. Réaction de Bignelli catalysée par un sel d'imidazolium

Lipshutz a également rapporté un protocole simple pour la conversion des dialcylcétones en éthers silyliques correspondants en présence d'un catalyseur d'hydrure de cuivre généré *in situ* (**Schéma I.26**) [56].

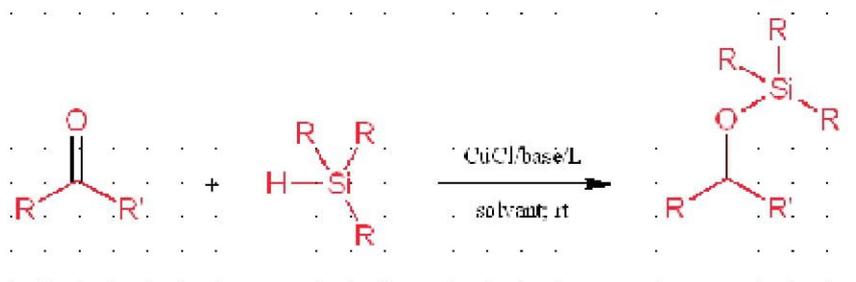


Schéma I. 26. Hydrosilylation de cétones catalysée par un sel d'imidazolium

I.6.2. Fenêtre électrochimique

Une caractéristique commune générale des sels d'imidazolium est leur robustesse redox inhérente, en raison de la robustesse des cations et des anions utilisés pour leur préparation. Les sels d'imidazolium présentent généralement une large fenêtre de potentiel, ce qui est une propriété hautement souhaitable pour appliquer les sels d'imidazolium en tant que solvants électrochimiques.

Des fenêtres typiques de 4,5-5 V ont été rapportées pour les sels d'imidazolium [57, 58] et même une fenêtre électrochimique agrandie jusqu'à 7 V a été trouvée pour certaines sels d'imidazolium comme le tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium [59]. Dans l'ensemble, cette plage de fenêtres potentielles est égale à légèrement plus large que celle observée dans les électrolytes organiques classiques mais dépasse largement celle accessible dans les électrolytes aqueux.

1.6.2.1. Applications des sels d'imidazolium dans les synthèses de polymères

L'utilisation des sels d'imidazolium pour la synthèse et l'utilisation de polymères conducteurs (PCs) rassemble deux des domaines de recherche les plus passionnants et prometteurs de ces dernières années. Les PCs sont des matériaux organiques qui peuvent afficher des propriétés électroniques, magnétiques et optiques similaires aux métaux, mais qui ont également les propriétés mécaniques et la faible densité d'un polymère. Ils ont le potentiel de permettre la conception et la fabrication d'un grand nombre de dispositifs électrochimiques, y compris le photovoltaïque, les batteries, les capteurs chimiques, les supercondensateurs, les textiles conducteurs, l'électrochromie et les actionneurs électromécaniques [60, 61].

La recherche sur les PCs a été de plus en plus intense au cours des 3 dernières décennies, depuis que *MacDiarmid*, *Heeger* et *Shirakawa* ont publié leurs travaux fondateurs sur le polyacétylène, qui ont démontré que la conductivité de ces matériaux peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur par dopage avec des anions [62, 63]. L'importance de ces matériaux et les progrès réalisés dans ce domaine se reflètent dans l'attribution du prix *Nobel* de chimie en 2000 à ces chercheurs fondateurs dans ce domaine.

Les sels d'imidazolium sont de nouveaux solvants pour les réactions de polymérisation. Les avantages potentiels de l'utilisation des sels d'imidazolium comme électrolytes dans les dispositifs PCs ont été étudiés par un certain nombre d'auteurs pour des applications telles que les actionneurs [64], les supercondensateurs [65, 66], les dispositifs électrochromiques [67] et les cellules solaires [68] avec des améliorations significatives de la durée de vie et des performances de l'appareil signalées.

Le potentiel des sels d'imidazolium comme milieu d'électrosynthèse des PCs a été démontré pour la première fois à la fin des années 1980 pour le polyfluorène [69], le polythiophène [70] ou le polyphénylène [71] dans les liquides ioniques chloroaluminés. Mais la haute sensibilité de ces sels d'imidazolium à l'eau a produit du HCl qui a conduit à une décomposition rapide du polymère. Il faut se rappeler que la polymérisation électro-oxydante implique le couplage entre deux cations radicalaires du monomère ou des oligomères produits [72]. Il est probable que les interactions

stabilisatrices jouent un rôle favorable dans le couplage entre deux espèces chargées, expliquant les bons résultats constatés dans les sels d'imidazolium.

Lu et al. [73] ont signalé des améliorations significatives des performances de l'appareil lorsque les sels d'imidazolium 1-éthyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate, [C2mim] [PF₆] et 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, [C2mim] [BF₄], ont été utilisés comme électrolytes de soutien respectivement pour les actionneurs pPy et poly (aniline) et pour PEDOT dans les dispositifs électrochromiques. Pour l'étude PEDOT, le sel d'imidazolium a également été utilisé comme milieu de croissance pour l'électropolymérisation.

L'influence de la nature des sels d'imidazolium sur la préparation, la morphologie et l'activité électrochimique des polymères a été étudiée [74, 75, 76]. L'électropolymérisation du pyrrole s'est avérée plus efficace dans [EMIm] [OTf] que dans [EMIm] [BF₄] et [EMIm] [PF₆], avec une formation de films polymères plus lisses et plus dopés que ceux de ces derniers sels d'imidazolium.

Ce résultat indique une influence significative de l'anion [77]. Le thiophène, le bithiophène et le terthiophène ont été polymérisés dans des sels d'imidazolium [NTf₂] à base d'imidazolium et de pyrrolidinium. Quel que soit le monomère, l'utilisation des sels de pyrrolidinium conduit à des films de polythiophène plus lisses et plus denses et ayant une surface électroactive inférieure à ceux des sels d'imidazolium [78]. Des différences très frappantes entre les films cultivés dans des solvants conventionnels et ceux cultivés dans des sels d'imidazolium ont été observées en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) [79, 80, 81]. En général, les films formés à partir des sels d'imidazolium semblent être considérablement plus lisses, ce qui peut également entraîner des conductivités améliorées. L'analyse MEB du poly (thiophène) cultivé à partir de [C2mim] [NTf₂] et [C4mpyr] [NTf₂] révèle une morphologie légèrement plus lisse pour les films de poly (thiophène) du liquide ionique de pyrrolidinium [82].

Dong et al. [83] ont étudié la polymérisation électrochimique du 1,2-méthylènedioxybenzène (MDOB) dans un hexafluorophosphate de sel d'imidazolium 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIm] [PF₆]. Ce polymère poly (1,2-méthylènedioxybenzène) (PMDOB) a montré une bonne activité redox et une bonne stabilité même dans l'acide sulfurique concentré. Contrairement à l'acétonitrile contenant 0,1 mol / L de Bu₄NBF₄, BMImPF₆ sert à la fois de milieu de croissance et d'électrolyte. Par conséquent, une stabilité électrochimique améliorée du PMDOB peut être facilement obtenue sur des cycles redox répétitifs, et tel que formé, le PMDOB représentait de bonnes propriétés électrochromiques de l'herbe verte à l'opalescence entre les états dopé et dédopé. Les résultats de MEB ont démontré que des films PMDOB lisses et compacts composés de nanostructures ordonnées ont été obtenus, ce qui implique leurs utilisations possibles

dans des films de tamisage ionique, sélectifs aux ions et des matrices pour les particules de catalyseur.

Sekiguchi et al. [84] ont rapporté l'électropolymérisation du pyrrole dans le triflate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium, à la fois pur et sous forme de solution 0,1 M dans l'acétonitrile ou dans l'eau et ont observé une amélioration de la morphologie et de la capacité électrochimique des films.

De plus, *Pringle et al.* [85] ont rapporté la synthèse électrochimique de PC intrinsèquement tels que le polypyrrole dans un système solvant / électrolyte moléculaire tel que l'acétonitrile / perchlorate de lithium et les sels d'imidazolium utilisés 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate, 1-éthyl-3-méthylimidazolium, bis (trifluorométhanesulfonyl) amide et N, N-butylméthylpyrrolidinium bis(trifluorométhanesulfonyl) amide, à la fois comme milieu de croissance et comme un électrochoc pour l'électrochimie de films de polypyrrole.

L'utilisation du sel d'imidazolium comme milieu de croissance entraîne des morphologies de films significativement modifiées et des activités électrochimiques améliorées par rapport aux solvants organiques traditionnels.

1.6.2.2. Application des sels d'imidazolium dans les capteurs électrochimiques

Sun et al. [86] ont utilisé le tétrafluoroborate du sel d'imidazolium 1-éthyl-3-méthylimidazolium hydrophile [EMIm] [BF₄] comme modificateur dans le EPC pour fabriquer un nouveau type d'électrode en pâte de carbone modifiée par sel d'imidazolium (LI-EPC). Le LI-EPC fabriqué a montré de bons comportements électrocatalytiques vis-à-vis de l'oxydation du métal avec l'amélioration du courant de crête redox et la diminution de la séparation crête à crête avec une limite de détection de $2,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. La méthode établie a été appliquée avec succès à la détection des échantillons synthétiques et des solutions photographiques avec une bonne récupération.

Ding et al. [87] ont utilisé le sel d'imidazolium tétrafluoroborate de 1- (2-hydroxyéthyl) -3-méthyl imidazolium ([HEMIm][BF₄]), comme électrolyte de soutien pour la réponse électrochimique directe de la myoglobine (Myb) au graphite du plan basal (GPB) électrode. Les courants de crête anodiques et cathodiques ont augmenté linéairement avec la vitesse de balayage potentielle. Comparé à l'électrolyte de support du tampon phosphate, [HEMIm] [BF₄] a joué une promotion évidente pour le transfert direct d'électrons entre Myb et l'électrode BPG. Une enquête plus approfondie a suggéré que Myb était adsorbé étroitement sur la surface de l'électrode GPB en présence de [HEMIm] [BF₄] pour former un film Myb monocouche stable et approximatif. Myb adsorbé sur la surface de l'électrode GPB a montré une activité électrocatalytique remarquable pour la réduction de l'oxygène dans une solution aqueuse [HEMIm] [BF₄]. Sur cette base, un capteur de

troisième génération pourrait être construit pour détecter directement la concentration d'oxygène dans une solution aqueuse avec une limite de détection de $2 \cdot 10^{-8}$ M.

Tu et al [88] ont développé un matériau composite à base de nanotube de carbone à paroi unique (SWCNT), une porphyrine insoluble dans l'eau (hydroxyferriprotoporphyrine, hématine) et [BMIm] [PF₆]. Ce matériau composite a été utilisé pour modifier une électrode GC afin d'étudier l'électrochimie directe et la propriété électrochimique de la porphyrine. La porphyrine dissoute dans [BMIm] [PF₆] peut être auto-assemblée sur SWCNT par interaction π - π non covalente, ce qui conduit à une bonne dispersion des SWCNT dans le [BMIm] [PF₆] et à une réponse électrochimique directe correspondant au Fe³⁺/ Fe²⁺ couple redox. La présence de SWCNT et de [BMIm] [PF₆] produit un effet synergique qui accélère le transfert d'électrons entre la porphyrine et l'électrode. En conséquence, la GC modifiée porphyrine / SWCNT / [BMIm] [PF₆] a montré une excellente activité électrocatalytique vers la réduction de l'acide trichloracétique (ATC). Cette étude fournit un moyen facile de préparer des matériaux biofonctionnels, d'accélérer le transfert d'électrons et d'étendre l'application de porphyrines / matériaux composites à base de sel d'imidazolium dans les applications de capteurs.

1.6.2.3 Réduction chimique ou électrochimique des sels d'imidazolium

La réduction des sels d'imidazolium ou des imidazol-2 (3H) -thiones conduit également à des NHC libres. Ceci a d'abord été mis en œuvre en faisant réagir du potassium dans du THF bouillant (**Schéma I.27**), comme l'ont démontré *Kuhn et al.* [89]. De même, *Clyburne et al.*[90] ont constaté que les dimésitylimidazol-2-ylidènes pouvaient être réduits à la fois électrochimiquement ou chimiquement par le potassium métallique (**Schéma I.28**). Cependant, cette dernière stratégie n'a pas été généralisée à d'autres sels d'imidazolium

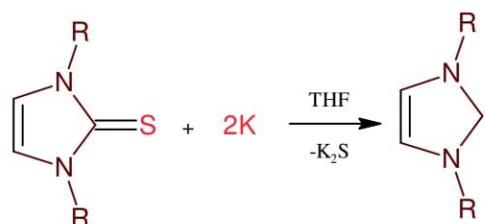


Schéma I. 27. Synthèse des NHC par réduction chimique des imidazol-2 (3H) -thiones

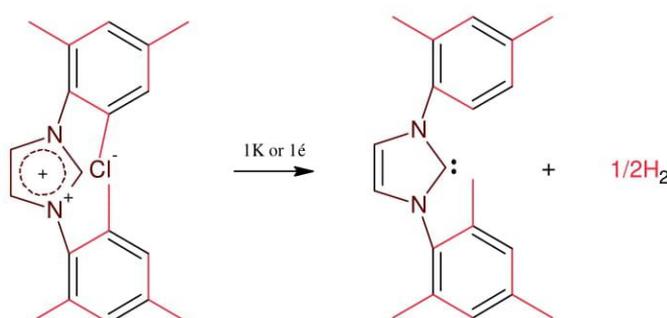


Schéma I. 28. Synthèse du dimésitylimidazol-2-ylidène par réduction chimique ou électrochimique du sel d'imidazolium correspondant

Conclusion

Les sels d'imidazolium, de par leurs propriétés physico-chimiques, trouvent des applications dans de nombreux domaines. Ils peuvent être utilisés aussi bien « tels quels » que pour des applications électrochimiques. Toutefois, le potentiel des liquides ioniques reste à être entièrement découvert, avec la récente classe des liquides ioniques à tâche spécifique. En effet, le couplage d'un noyau imidazolium à un groupement fonctionnel ouvre la voie à une multitude de composés combinant les propriétés des sels d'imidazolium et les fonctionnalités du groupement choisi.

Références du chapitre I

- [1] Debus, Heinrich. "Ueber die einwirkung des ammoniaks auf glyoxal." *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 107.2 (1858): 199-208.
- [2] Neghmouche, N. S., and Touhami Lanez. "Calculation of electrochemical parameters starting from the polarization curves of ferrocene at glassy carbon electrode." *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* 4 (2013): 37-45
- [3] Wasserscheid, Peter, and Thomas Welton, eds. *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons, 2008.
- [4] Wilkes, John S., and Michael J. Zaworotko. "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids." *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 13 (1992): 965-967.
- [5] Deetlefs, Maggel, and Kenneth R. Seddon. "Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation." *Green Chemistry* 5.2 (2003): 181-186.
- [6] Welton, Thomas. "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis." *Chemical reviews* 99.8 (1999): 2071-2084.
- [7] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [8] Juliá, Sebastian, et al. "N-polyazolylmethanes. 1. Synthesis and nmr study of N, N'-diazolylmethanes." *Journal of Heterocyclic Chemistry* 19.5 (1982): 1141-1145.
- [9] Diez-Barra, E., et al. "Phase transfer catalysis without solvent: synthesis of bisazolyllkanes." *Heterocycles (Sendai)* 34.7 (1992): 1365-1373.
- [10] Claramunt, Rosa Maria, José Elguero, and Teresa Meco. "N-polyazolylméthanés. III. Synthèse et étude rnm du proton des dérivés du méthylène-1, 1' diimidazole et du méthylène-1, 1' dibenzimidazole." *Journal of heterocyclic chemistry* 20.5 (1983): 1245-1249.
- [11] Weskamp, Thomas, Volker PW Böhm, and Wolfgang A. Herrmann. "N-Heterocyclic carbenes: state of the art in transition-metal-complex synthesis." *Journal of Organometallic Chemistry* 600.1-2 (2000): 12-22.
- [12] Herrmann, Wolfgang A. "N-heterocyclic carbenes: a new concept in organometallic catalysis." *Angewandte Chemie International Edition* 41.8 (2002): 1290-1309.
- [13] Harlow, Karsten J., Anthony F. Hill, and Tom Welton. "Convenient and General Synthesis of Symmetrical N, N'-Disubstituted Imidazolium Halides." *Synthesis* 1996.06 (1996): 697-698.
- [14] Arduengo III, Anthony J., et al. "Electronic stabilization of nucleophilic carbenes." *Journal of the American Chemical Society* 114.14 (1992): 5530-5534.
- [15] Herrmann, Wolfgang A., et al. "Chiral heterocyclic carbenes in asymmetric homogeneous catalysis." *Angewandte Chemie International Edition in English* 35.23-24 (1996): 2805-2807.
- [16] Favre, F., et al. "From monophasic Dimersol to biphasic Difasol." *Erdöl, Erdgas, Kohle* 121.6 (2005): OG83-OG87.
- [17] Welton, Thomas. "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis." *Chemical reviews* 99.8 (1999): 2071-2084.

- [18]Picquet, Michel, et al. "Ionic liquids, 3. Synthesis and utilisation of protic imidazolium salts in homogeneous catalysis." *Advanced Synthesis & Catalysis* 345.8 (2003): 959-962.
- [19]Noda, Akihiro, Kikuko Hayamizu, and Masayoshi Watanabe. "Pulsed-gradient spin-echo 1H and 19F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids." *The Journal of Physical Chemistry B* 105.20 (2001): 4603-4610.
- [20]Lecocq, Vincent, et al. "Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2, 3-dimethylimidazolium chloride/ZnCl₂." *New journal of chemistry* 29.5 (2005): 700-706.
- [21]Abbott, Andrew. "Electrochemistry in media of low dielectric constant." *Chemical Society Reviews* 22.6 (1993): 435-440.
- [22]Fuller, Joan, Richard T. Carlin, and Robert A. Osteryoung. "The room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: electrochemical couples and physical properties." *Journal of the Electrochemical Society* 144.11 (1997): 3881.
- [23]Larsen, Anna S., et al. "Designing ionic liquids: Imidazolium melts with inert carborane anions." *Journal of the American Chemical Society* 122.30 (2000): 7264-7272.
- [24]Hagiwara, Rika, et al. "Acidic 1-ethyl-3-methylimidazolium fluoride: a new room temperature ionic liquid." *Journal of Fluorine Chemistry* 99.1 (1999): 1-3.
- [25]Gélinas, Bruno, John C. Forgie, and Dominic Rochefort. "Conductivity and electrochemistry of ferrocenyl-imidazolium redox ionic liquids with different alkyl chain lengths." *Journal of the Electrochemical Society* 161.4 (2014): H161.
- [26]Wang, Wei, Ramjee Balasubramanian, and Royce W. Murray. "Electron transport and counterion relaxation dynamics in neat ferrocenated imidazolium ionic liquids." *The Journal of Physical Chemistry C* 112.46 (2008): 18207-18216.
- [27]Forgie, John C., et al. "Electrochemical characterisation of a lithium-ion battery electrolyte based on mixtures of carbonates with a ferrocene-functionalised imidazolium electroactive ionic liquid." *Physical chemistry chemical physics* 15.20 (2013): 7713-7721.
- [28]Howarth, J., et al. "1, 3-Di (ferrocenylmethyl) imidazolium and 1-ferrocenylmethyl-3-alkylimidazolium salts: A high yield and facile synthesis." *Synthetic Communications* 30.10 (2000): 1865-1878.
- [29]Labulo, Ayomide H., Bernard Omondi, and Vincent O. Nyamori. "Synthesis, crystal structures and electrochemical properties of ferrocenyl imidazole derivatives." *Heliyon* 5.10 (2019): e02580.
- [30]P. He, Y. Du, S. Wang, C. Cao, X. Wang, G. Pang, Y. Shi, *Anorg. Allg. Chem.* 639 (2013) 1004–1010.
- [31]Nyamori, Vincent O., Mhleli Gumede, and Muhammad D. Bala. "Synthesis, characterisation and properties of ferrocenylalkylimidazolium salts." *Journal of Organometallic Chemistry* 695.8 (2010): 1126-1132.
- [32]Lubov'V, Snegur, et al. "Synthesis, structure and redox potentials of biologically active ferrocenylalkyl azoles." *Journal of organometallic chemistry* 689.15 (2004): 2473-2479.
- [33]Narasimhan, Balasubramanian, Deepika Sharma, and Pradeep Kumar. "Biological importance of imidazole nucleus in the new millennium." *Medicinal Chemistry Research* 20.8 (2011): 1119-1140.

- [34] Quintal, Susana, et al. "Silver (I) and copper (I) complexes with ferrocenyl ligands bearing imidazole or pyridyl substituents." *Journal of Organometallic Chemistry* 695.4 (2010): 558-566.
- [35] Toro, Patricia, et al. "Organometallic benzimidazoles: Synthesis, characterization and antimalarial activity." *Inorganic Chemistry Communications* 35 (2013): 126-129.
- [37] Plechkova, Natalia V., and Kenneth R. Seddon. "Applications of ionic liquids in the chemical industry." *Chemical Society Reviews* 37.1 (2008): 123-150.
- [38] Dupont, Jairton, Roberto F. de Souza, and Paulo AZ Suarez. "Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis." *Chemical reviews* 102.10 (2002): 3667-3692.
- [39] Armand, Michel, et al. "Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future." *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group* (2011): 129-137..
- [40] Welton, Tom. "Ionic liquids in catalysis." *Coordination chemistry reviews* 248.21-24 (2004): 2459-2477.
- [41] Fei, Zhaofu, et al. "From dysfunction to bis-function: on the design and applications of functionalised ionic liquids." *Chemistry—A European Journal* 12.8 (2006): 2122-2130.
- [42] Greaves, Tamar L., and Calum J. Drummond. "Protic ionic liquids: properties and applications." *Chemical reviews* 108.1 (2008): 206-237.
- [43] He, Ling, et al. "One-pot synthesis of Lewis acidic ionic liquids for Friedel-Crafts alkylation." (2006).
- [44] Das, Sudarshan, et al. "Task-specific ionic-liquid-catalyzed efficient synthesis of indole derivatives under solvent-free conditions." *Canadian Journal of Chemistry* 88.2 (2010): 150-154.
- [45] Titzze-Frech, Karin, et al. "Highly selective aromatic alkylation of phenol and anisole by using recyclable brønsted acidic ionic liquid systems." *European Journal of Organic Chemistry* 2013.30 (2013): 6961-6966.
- [46] Hajipour, A. R., and F. Rafiee. "Basic ionic liquids. A short review." *Journal of the Iranian Chemical Society* 6.4 (2009): 647-678.
- [47] Wen, Li-Rong, Huai-Yuan Xie, and Ming Li. "A basic ionic liquid catalyzed reaction of benzothiazole, aldehydes, and 5, 5-dimethyl-1, 3-cyclohexanedione: Efficient synthesis of tetrahydrobenzo [b] pyrans." *Journal of Heterocyclic Chemistry* 46.5 (2009): 954-959.
- [48] Xu, Jian-Ming, et al. "A Basic Ionic Liquid as Catalyst and Reaction Medium: A Rapid and Simple Procedure for Aza-Michael Addition Reactions." (2007): 1798-1802.
- [49] Jiang, Tao, et al. "Solvent-free synthesis of substituted ureas from CO₂ and amines with a functional ionic liquid as the catalyst." *Green Chemistry* 10.4 (2008): 465-469.
- [50] Yu, Feng-li, et al. "Synthesis of thermoregulated phase-separable triazolium ionic liquids catalysts and application for Stetter reaction." *Tetrahedron* 66.47 (2010): 9145-9150.
- [51] Khan, Sadaf Sadiq, Jabbar Shah, and Jürgen Liebscher. "Ionic-liquid tagged prolines as recyclable organocatalysts for enantioselective α -aminoxylations of carbonyl compounds." *Tetrahedron* 67.10 (2011): 1812-1820.

- [52]Luo, Sanzhong, et al. "Functionalized chiral ionic liquids as highly efficient asymmetric organocatalysts for Michael addition to nitroolefins." *Angewandte Chemie* 118.19 (2006): 3165-3169.
- [53]Ni, Bukuo, Qianying Zhang, and Allan D. Headley. "Functionalized chiral ionic liquid as recyclable organocatalyst for asymmetric Michael addition to nitrostyrenes." *Green Chemistry* 9.7 (2007): 737-739.
- [54]Kelemen, Zsolt, et al. "An organocatalytic ionic liquid." *Organic & biomolecular chemistry* 9.15 (2011): 5362-5364.
- [55] Peng, Jiajian, and Youquan Deng. "Ionic liquids catalyzed Biginelli reaction under solvent-free conditions." *Tetrahedron Letters* 42.34 (2001): 5917-5919.
- [56]Lipshutz, Bruce H., et al. "Applications of asymmetric hydrosilylations mediated by catalytic (DTBM-SEGPBOS) CuH." *Organic letters* 8.14 (2006): 2969-2972.
- [57] Kappe, C. Oliver. "100 years of the Biginelli dihydropyrimidine synthesis." *Tetrahedron* 49.32 (1993): 6937-6963.
- [60] Sandman, Daniel J. "Book Reviews-Handbook of Conducting Polymers." *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 325 (1998): 260-260.
- [61]Wallace, Gordon G., et al. *Conductive electroactive polymers: intelligent materials systems*. CRC press, 2002.
- [62]Shirakawa, Hideki, et al. "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH) x." *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 16 (1977): 578-580.
- [63]Chiang, C. K., et al. "Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene,(CH) x." *Journal of the American Chemical Society* 100.3 (1978): 1013-1015.
- [64]Ding, Jie, et al. "Use of ionic liquids as electrolytes in electromechanical actuator systems based on inherently conducting polymers." *Chemistry of materials* 15.12 (2003): 2392-2398
- [65]Stenger-Smith, John D., et al. "Poly (3, 4-alkylenedioxythiophene)-based supercapacitors using ionic liquids as supporting electrolytes." *Journal of the Electrochemical Society* 149.8 (2002): A973.
- [66]Balducci, Andrea, et al. "Ionic liquids for hybrid supercapacitors." *Electrochemistry communications* 6.6 (2004): 566-570.
- [67]Lu, Wen, et al. "Use of ionic liquids for π -conjugated polymer electrochemical devices." *Science* 297.5583 (2002): 983-987.
- [68]Yang, Chunhe, et al. "Ionic liquid doped polymer light-emitting electrochemical cells." *The Journal of Physical Chemistry B* 107.47 (2003): 12981-12988.
- [69]Oudard, J. F., R. D. Allendoerfer, and R. A. Osteryoung. "Simultaneous EPR electrochemical measurements on polyfluorene in ambient temperature ionic liquids." *Synthetic metals* 22.4 (1988): 407-414.
- [70]Janiszewska, Laura, and Robert A. Osteryoung. "Electrochemistry of polythiophene and polybithiophene films in ambient temperature molten salts." *Journal of the Electrochemical Society* 134.11 (1987): 2787.
- [71]Arnautov, S. A. "Electrochemical synthesis of polyphenylene in a new ionic liquid." *Synthetic metals* 84.1-3 (1997): 295-296.

- [72]Audebert, P., and P. Hapiot. "Fast electrochemical studies of the polymerization mechanisms of pyrroles and thiophenes. Identification of the first steps. Existence of π -dimers in solution." *Synthetic Metals* 75.2 (1995): 95-102.
- [73]Lu, Wen, et al. "Use of ionic liquids for π -conjugated polymer electrochemical devices." *Science* 297.5583 (2002): 983-987.
- [74]Wagner, Klaudia, et al. "Investigation of the electropolymerisation of EDOT in ionic liquids." *Synthetic metals* 153.1-3 (2005): 257-260.
- [75]Pang, Yuehong, et al. "Electrochemical synthesis, characterization, and electrochromic properties of poly (3-chlorothiophene) and its copolymer with 3-methylthiophene in a room temperature ionic liquid." *Electrochemistry communications* 8.11 (2006): 1757-1763.
- [76]Sekiguchi, Kei, Mahito Atobe, and Toshio Fuchigami. "Electropolymerization of pyrrole in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate room temperature ionic liquid." *Electrochemistry communications* 4.11 (2002): 881-885.
- [77]Damlin, Paul, C. Kvarnström, and Alex Ivaska. "Electrochemical synthesis and in situ spectroelectrochemical characterization of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) in room temperature ionic liquids." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 570.1 (2004): 113-122.
- [78]Pringle, Jennifer Mary, et al. "The influence of the monomer and the ionic liquid on the electrochemical preparation of polythiophene." *Polymer* 46.7 (2005): 2047-2058.
- [79]Wagner, Klaudia, et al. "Investigation of the electropolymerisation of EDOT in ionic liquids." *Synthetic metals* 153.1-3 (2005): 257-260.
- [80]Pringle, Jennifer M., et al. "Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids." *Polymer* 45.5 (2004): 1447-1453.
- [81]Li, Mei Chao, et al. "A novel electrolyte 1-ethylimidazolium trifluoroacetate used for electropolymerization of aniline." *Electrochemistry Communications* 7.2 (2005): 209-212.
- [82]Naudin, Eric, et al. "Electrochemical polymerization and characterization of poly (3-(4-fluorophenyl) thiophene) in pure ionic liquids." *The Journal of Physical Chemistry B* 106.41 (2002): 10585-10593.
- [83]Dong, Bin, et al. "Electropolymerization of 1, 2-methylenedioxybenzene in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquid." *Polymer* 48.19 (2007): 5548-5555.
- [84]Sekiguchi, Kei, Mahito Atobe, and Toshio Fuchigami. "Electropolymerization of pyrrole in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate room temperature ionic liquid." *Electrochemistry communications* 4.11 (2002): 881-885.
- [85]Pringle, Jennifer M., et al. "Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids." *Polymer* 45.5 (2004): 1447-1453.
- [86] Sun, Wei, et al. "Electrochemical behaviors of metal on hydrophilic ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate-modified electrode." *Sensors and Actuators B: Chemical* 136.2 (2009): 419-424.

[87] Ding, Su-Fang, et al. "Direct electrochemical response of Myoglobin using a room temperature ionic liquid, 1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate, as supporting electrolyte." *Electrochemistry communications* 9.2 (2007): 216-220.

[88] Tu, Wenwen, Jianping Lei, and Huangxian Ju. "Functionalization of Carbon Nanotubes with Water-Insoluble Porphyrin in Ionic Liquid: Direct Electrochemistry and Highly Sensitive Amperometric Biosensing for Trichloroacetic Acid." *Chemistry—A European Journal* 15.3 (2009): 779-784.

[89] Moniotte, Ph G., André J. Hubert, and Ph Teyssie. "The role of copper (I) complexes in the selective formation of oxazoles from unsaturated nitriles and diazoesters." *Journal of Organometallic Chemistry* 88.1 (1975): 115-120.

[90] Hedwig, G. R., and A. J. Parker. "Solvation of ions. XXIII. Enthalpies of transfer of some divalent metal ions from water to nonaqueous solvents." *Journal of the American Chemical Society* 96.21 (1974): 6589-6593.

Chapitre II

Généralités sur les triflates métalliques

II. Généralités sur les triflates métalliques

les nouveaux catalyseurs trouvés sont en général des triflates métalliques ($M^{n+}(\text{OTf})_n$ ou $M^{n+}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_n$). Ils sont appelés « superacides » car le métal est complexé à des groupes très électroattracteurs, ce qui accentue son acidité. En 1995, une équipe de chercheurs japonais a utilisé le triflate de hafnium(IV) ($\text{Hf}(\text{OTf})_4$) pour catalyser les réactions d'acylation et d'alkylation de *Friedel* et *Crafts*[1]. Cependant, le principal problème des acides de Lewis est leur sensibilité à l'humidité. Or, réaliser des réactions sous atmosphère inerte dans des solvants organiques anhydres a un coût économique et écologique.

II.1. Synthèse de triflates métalliques

La préparation de ces sels métalliques est en général effectuée par réaction de l'acide triflique avec un dérivé métallique. Ces synthèses se différencient par la nature du dérivé métallique utilisé, qui se présente généralement sous la forme d'oxyde ou d'hydroxyde [2], de carbonate [3] ou d'halogénure [4, 5] (**Schéma II.1**) et permettent l'obtention de triflates le plus souvent hydratés.

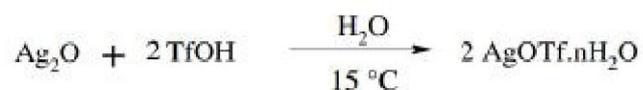


Schéma II. 29. Synthèse des triflates métalliques

II.2. Synthèse des triflates métalliques par voie électrochimique

Cette méthode de synthèse a été mise au point au laboratoire par Mlle Isabelle Favier au cours de sa thèse de doctorat [6]. La préparation des triflates métalliques a été réalisée par voie électrochimique en milieu organique, non-aqueux, en partant directement du métal désiré et de l'acide triflique, selon le procédé à anode soluble [7,8].

Ce procédé consiste à réduire directement l'acide triflique à la cathode, et à oxyder directement le métal constituant l'anode (qui se présente sous la forme d'un barreau ou d'une plaque). Les réactions aux électrodes sont les suivantes :

Réaction à la cathode : Réduction de l'acide triflique, accompagné d'un dégagement gazeux d'hydrogène $\text{TfOH} + n e^- \rightarrow \text{TfO}^- + n (\frac{1}{2} \text{H}_2)$ \longrightarrow

Réaction à l'anode : Oxydation du métal $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n e^-$ \longrightarrow

En solution : Formation du sel $n \text{TfO}^- + \text{M}^{n+} \rightarrow \text{M}(\text{OTf})_n$ \longrightarrow

II. 3. Réactivité des triflates métalliques comme catalyseurs en synthèse organique

Il existe désormais un très grand nombre de réactions en synthèse organique catalysées par les triflates métalliques. Nous ne présenterons que quelques exemples récemment décrits concernant leur réactivité comme acides de Lewis puissants dans des réactions de formation de liaison C-C (Diels-Alder, Friedel-Crafts...) et qui permettent d'illustrer la diversité de l'utilisation des ces catalyseurs [9].

Parmi les divers triflates métalliques, ceux de scandium(III) et d'ytterbium(III) semblent être les plus utilisés. Par exemple, dans la catalyse d'une réaction de type Mannich, le triflate de scandium est plus efficace que celui d'ytterbium (**Schéma II.2**)[10]. En 1993, Kobayashi fut le premier à utiliser le triflate de scandium ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$) dans diverses réactions de synthèse organique.



Schéma II. 30. Catalyse d'une réaction de type *Mannich*

Alors que la plupart des acides de Lewis classiques réagissent immédiatement avec l'eau plutôt qu'avec le substrat organique, et qu'ils sont alors hydratés, désactivés ou hydrolysés, le triflate de scandium semble être stable dans l'eau tout en restant efficace comme acide de *Lewis* [11].

La réaction de *Friedel-Crafts* est bien connue par l'utilisation de divers acides de *Lewis* classiques, notamment le chlorure d'aluminium, en quantités stoechiométriques. Le remplacement de ces acides de Lewis par des catalyseurs plus efficaces comme certains triflates métalliques a permis de rendre des réactions catalytiques[12, 13, 14]. Le triflate de bismuth est l'un des triflates qui a, par exemple, été employé comme catalyseur pour l'acylation de dérivés aromatiques monosubstitués par des chlorures d'acides (**Schéma II.3**)[15]. Dans la réaction avec le chlorure de benzoyle, le produit para a été obtenu avec une bonne sélectivité.

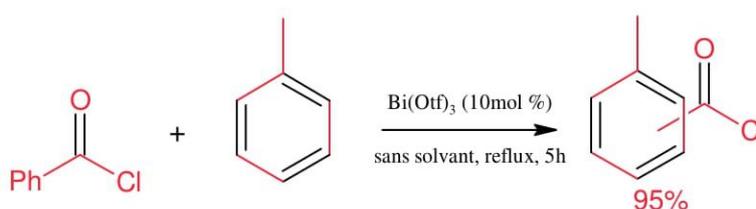


Schéma II. 31. Acylation de dérivés aromatiques monosubstitués par des chlorures d'acides

Parmi les diverses réactions de formation de liaison C-C, la réaction de Diels-Alder est l'une des méthodes les plus employées pour la synthèse de structures cycliques. Bien que l'ajout d'acides de Lewis classiques permette de réaliser cette réaction à température ambiante, elle est souvent accompagnée par la polymérisation des diènes et requiert des quantités importantes de catalyseurs.

II.4. Triflate métallique catalysé des réactions organiques dans les sels d'imidazolium

Su et al. [16] ont rapporté la synthèse de dibenzoxanthènes à partir de 2-naphtol et d'arylaldehydes en utilisant $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ dans un sel d'imidazolium $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$. La formation du produit a été améliorée en présence d'un sel d'imidazolium comme solvant. Cette méthode fournit une approche plus verte pour préparer les dibenzoxanthènes dans des temps de réaction plus courts, avec des rendements élevés (**Schéma II.4**).

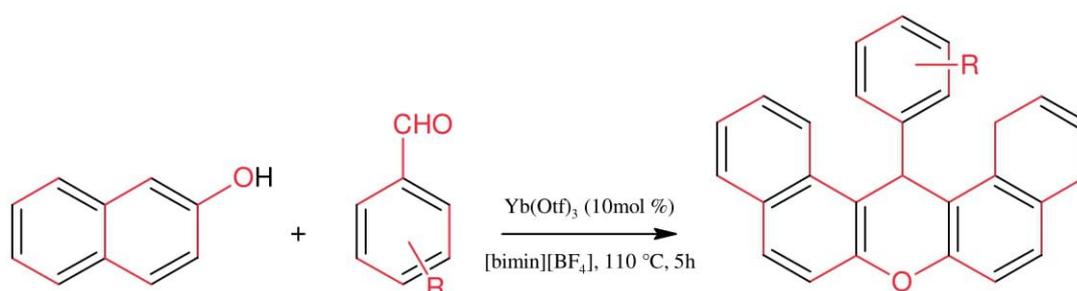


Schéma II. 32. Synthèse catalysée par $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ de dibenzoxanthènes

Song et al. [17] ont démontré la synthèse de prop-1-ène-1,1-diylidibenzènes en utilisant $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ dans un sel d'imidazolium $[\text{Bmim}][\text{SbF}_6]$ (**Schéma II.5**). Il convient de mentionner que le remplacement du liquide ionique par d'autres solvants a diminué les rendements du produit d'alcénylation *Friedel-Craft*.

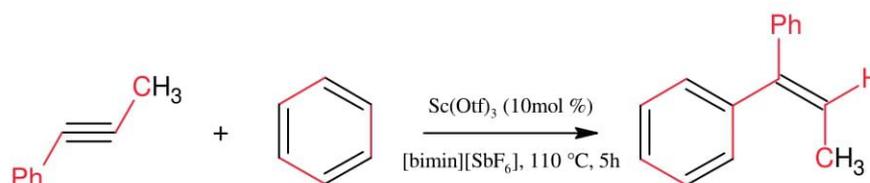


Schéma II. 33. Synthèse de prop-1-ène-1,1-diylidibenzènes en utilisant $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ et $[\text{Bmim}][\text{SbF}_6]$

Chauhan et al. [18] ont synthétisé des 1,3-oxathiolanes dans des liquides ioniques en utilisant $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ comme catalyseur (**Schéma II.6**). Les 1,3-oxathiolanes ont été obtenus à partir de la réaction de composés carbonylés avec du 2-mercaptoéthanol avec un rendement élevé et le catalyseur peut être facilement récupéré et réutilisé dans cette réaction. L'activité catalytique des triflates métalliques a considérablement augmenté en présence de liquide ionique comme solvant.

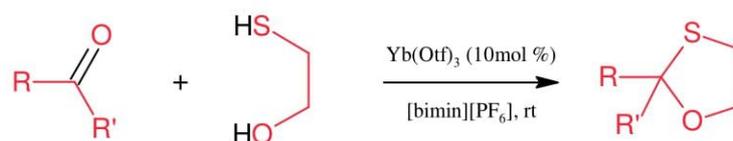


Schéma II. 34. Yb(OTf)₃ - 1,3-oxathiolanes catalysés à partir de composés carbonylés dans un sel d'imidazolium

Xiao et al. [19] ont démontré des acylations de *Friedel – Crafts* catalysées par Cu(OTf)₂ dans un sel d'imidazolium [bmim][BF₄] (**Schéma II.7**). La régiosélectivité de l'acétylation et la vitesse de réaction ont considérablement augmenté dans le liquide ionique par rapport aux conditions de solvant conventionnelles.

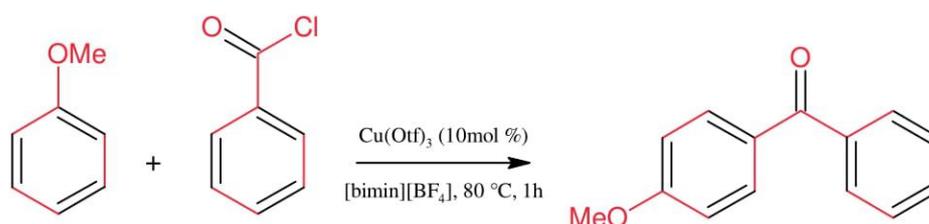


Schéma II. 35. Acylation de *Friedel – Crafts* catalysée par Cu(OTf)₂ dans [bmim][BF₄]

Laali et al. [20] ont rapporté que les triflates métalliques immobilisés dans des liquides ioniques imidazolium étaient des systèmes efficaces pour la propargylation des arènes et des hétéroarènes (**Schéma II.8**). Le produit final a été obtenu avec un rendement élevé à partir de la réaction d'alcools propargyliques et d'aryl arènes et d'hétéroarènes correspondants, respectivement. En outre, ils n'ont démontré aucune diminution appréciable du produit après réutilisation du sel d'imidazolium.

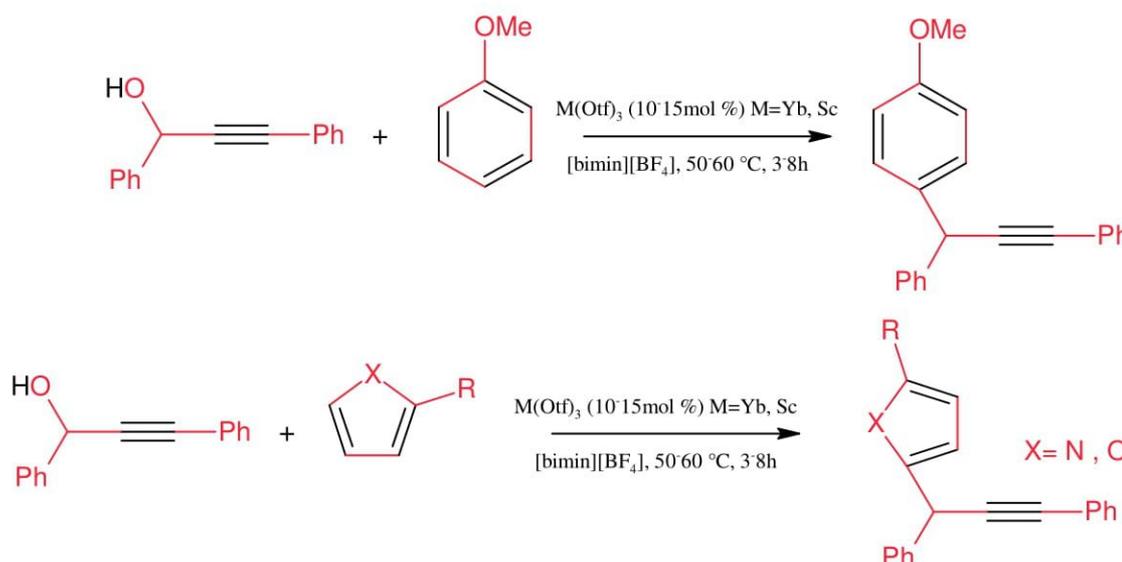


Schéma II. 36. M(OTf)₃ propargylation catalysée des arènes et des hétéroarènes dans les sels d'imidazolium

Lee et al [21]. Ont exploré la réaction d'alcénylation intramoléculaire de *Friedel-Crafts* d'arylphénylpropiolates et de phénylpropinamide catalysée par $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ dans un mélange de [bmim] [SbF₆] et de méthylcyclohexane. Les 4-phénylcoumarines et les 2- (1H) -quinolinones ont été obtenues avec des rendements modérés à bons (**Schéma II.9**).

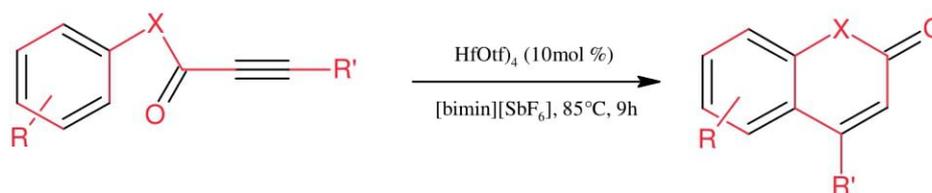


Schéma II. 37. Synthèse catalysée par $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ de 4-phénylcoumarines et de 2 (1H) –quinolinones

Wu et al. [22] Ont rapporté une addition régio-sélective catalysée par $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ de β -dicétones aux styrènes, au norbornène, à l'énoléther cyclique et au diène (**Schéma II.10**). Le solvant joue un rôle important sur ces réactions et les produits d'addition souhaités ont été obtenus avec de bons rendements.

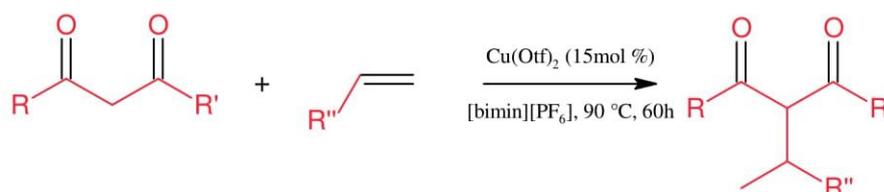


Schéma II. 38. Synthèse catalysée par $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ de β -dicétones substituées

Tran et al. [23] Ont rapporté $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ immobilisé dans un sel d'imidazolium [bmim][PF₆] comme système catalytique efficace pour l'acylation de *Friedel-Crafts* (**Schéma II.11**) d'arène sous irradiation micro-ondes permettant une synthèse rapide d'arylcétones 9 in excellents rendements. Le catalyseur a été réutilisé jusqu'à cinq fois.

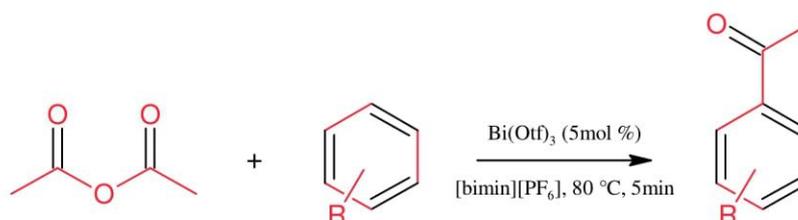


Schéma II. 39. Acylation des arènes catalysée par $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ de *Friedel-Crafts*

Lee et al. [24] Ont réalisé une réaction de *Kabachnik-Fields* en utilisant $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ comme catalyseur dans des conditions de micro-ondes (**Schéma II.12**). Les α -aminophosphonates ont pu être synthétisés rapidement sous forme d'arylaldehyde, d'arylaniline et de diéthylphosphate et le catalyseur a été récupéré et réutilisé plusieurs fois sans perte d'activité catalytique.

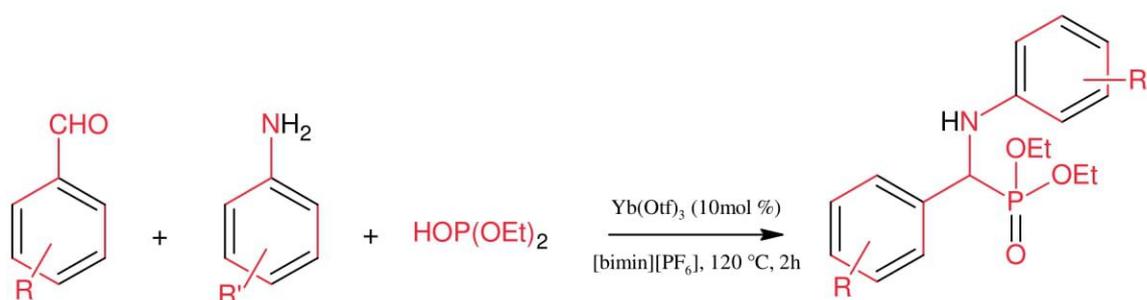


Schéma II. 40. Synthèse de α -aminophosphonates catalysée par $\text{Yb}(\text{OTf})_3$

Nagarajan et al. [25] ont développé une réaction en tandem catalysée par $\text{CuI}/\text{La}(\text{OTf})_3$ pour la synthèse efficace de dérivés d'ellipticine isomères dans un liquide ionique $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ (**Schéma II.13**). La réaction a été réalisée à partir d'aminocarbazole, d'arylaldehydes et d'arylalkynes. Il a été constaté que l'absence d'acide de Lewis réduit le rendement du produit.

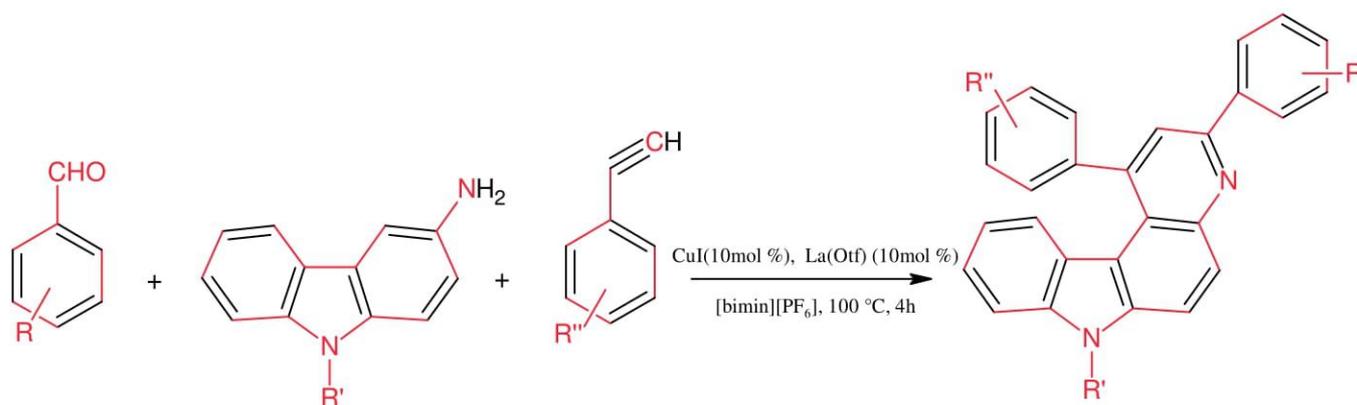


Schéma II. 41. Synthèse catalysée par $\text{CuI} / \text{La}(\text{OTf})_3$ de dérivés isomériques de l'ellipticine

Références du chapitre II

- [1] Imuta, J. ; Saito, J. ; Ueda, T. Preparation of silver sulfonate salts (Mitsui Petrochemical Industries, Co. Ltd. Japan.), JP 05213854,(1992)10-2.
- [2] Dalziel, John R., and F. Aubke. "Trifluoromethanesulfonates of iodine." *Inorganic Chemistry* 12.11 (1973): 2707-2711.
- [3] Olah, George A., et al. "Friedel-Crafts chemistry. 11. Boron, aluminum, and gallium tris (trifluoromethanesulfonate)(triflate): effective new Friedel-Crafts catalysts." *Journal of the American Chemical Society* 110.8 (1988): 2560-2565.
- [4] Petrov, Viacheslav A. "Reaction of boron triflate with polyfluoroolefins. Synthesis of polyfluorinated allyl trifluoromethanesulfonates." *The Journal of Organic Chemistry* 63.9 (1998): 2988-2992.
- [5] Yonezawa, Noriyuki, Tetsuo Hino, and Tomiki Ikeda. "New Approaches in Friedel—Crafts Type Carbon—Carbon Bond Formation Using Novel Types of Friedel—Crafts Mediators." *ChemInform* 30.38 (1999): no-no.
- [6] Favier, Isabelle. *Oxydation des acides mandéliques catalysée par des dérivés du bismuth et nouvelle synthèse de bis (trifluorométhanesulfonyl) imidures et de triflates métalliques par voie électrochimique: étude de leur réactivité*. Diss. Nice, 2001.
- [7] Dunach, C. I. "Electrochemical preparation method for metallic salts. FR2818994A1, 2002;(b) Favier, I.; Dunach, E., Novel electrosynthesis of metallic bis (trifluoromethanesulfonyl) imides." *Tetrahedron Lett* 44 (2003): 2031-2032.
- [8] Favier, Isabelle, and Elisabet Duñach. "Novel electrosynthesis of metallic bis (trifluoromethanesulfonyl) imides." *Tetrahedron letters* 44.10 (2003): 2031-2032.
- [9] Gaspard-Iloughmane, Hafida, and Christophe Le Roux. "Bismuth (III) triflate in organic synthesis." *European Journal of Organic Chemistry* 2004.12 (2004): 2517-2532.
- [10] Kobayashi, Shu, et al. "Activation of imines by rare earth metal triflates. Ln (OTf) 3-or Sc (OTf) 3-catalyzed reactions of imines with silyl enolates and Diels-Alder reactions of imines." *Synlett* 1995.03 (1995): 233-234.
- [11] Kobayashi, Shū. "Scandium triflate in organic synthesis." *European Journal of Organic Chemistry* 1999.1 (1999): 15-27.
- [12] Clark, JamesáH, and DuncanáJ Macquarrie. "Catalysis of liquid phase organic reactions using chemically modified mesoporous inorganic solids." *Chemical Communications* 8 (1998): 853-860.
- [13] Kobayashi, Shū, and Shunsuke Iwamoto. "Catalytic Friedel-Crafts acylation of benzene, chlorobenzene, and fluorobenzene using a novel catalyst system, hafnium triflate and trifluoromethanesulfonic acid." *Tetrahedron letters* 39.26 (1998): 4697-4700.
- [14] Matsushita, Yoh-ichi, Kazuhiro Sugamoto, and Takanao Matsui. "The Friedel—Crafts acylation of aromatic compounds with carboxylic acids by the combined use of perfluoroalkanoic anhydride and bismuth or scandium triflate." *Tetrahedron letters* 45.24 (2004): 4723-4727.

- [15] Desmurs, J. R., et al. "Surprising catalytic activity of bismuth (III) triflate in the Friedel-Crafts acylation reaction." *Tetrahedron letters* 38.51 (1997): 8871-8874.
- [16]Piloto, Ana M., Susana PG Costa, and M. Sameiro T. Gonçalves. "A naphtho [2, 1-b] furan as a new fluorescent label: synthesis and spectral characterisation." *Tetrahedron letters* 46.28 (2005): 4757-4760.
- [17]Piloto, Ana M., et al. "Carboxylic fused furans for amino acid fluorescent labelling." *Tetrahedron* 62.39 (2006): 9258-9267.
- [18]Zeni, Gilson, and Richard C. Larock. "Synthesis of heterocycles via palladium-catalyzed oxidative addition." *Chemical reviews* 106.11 (2006): 4644-4680.
- [19]Wu, Xiao-Feng, Helfried Neumann, and Matthias Beller. "Synthesis of heterocycles via palladium-catalyzed carbonylations." *Chemical reviews* 113.1 (2013): 1-35.
- [20]Lyons, Thomas W., and Melanie S. Sanford. "Palladium-catalyzed ligand-directed C–H functionalization reactions." *Chemical reviews* 110.2 (2010): 1147-1169.
- [21]Ackermann, Lutz, Ruben Vicente, and Anant R. Kapdi. "Transition-metal-catalyzed direct arylation of (hetero) arenes by C–H bond cleavage." *Angewandte Chemie International Edition* 48.52 (2009): 9792-9826.
- [22]Marshman, R. W. "RARE-EARTH TRIFLATES IN ORGANIC-SYNTHESIS." *Aldrichimica Acta* 28.3 (1995): 77-84.
- [23]Tran, Phuong Hoang, Fritz Duus, and Thach Ngoc Le. "Friedel–Crafts acylation using bismuth triflate in [BMI][PF₆]." *Tetrahedron letters* 53.2 (2012): 222-224.
- [24]Lee, Sang-gi, et al. "Microwave-assisted Kabachnik-Fields reaction in ionic liquid." *Bulletin of the Korean Chemical Society* 23.5 (2002): 667-668.
- [25]Gaddam, Vikram, Subburethinam Ramesh, and Rajagopal Nagarajan. "CuI/La (OTf)₃ catalyzed, one-pot synthesis of isomeric ellipticine derivatives in ionic liquid." *Tetrahedron* 66.23 (2010): 4218-4222.

Chapitre III

Méthode de l'étude électrochimique

III. Méthode de l'étude électrochimique

III.1. La voltamétrie cyclique

Les techniques de la voltamétrie se basent sur l'étude de la relation qui s'établit entre le potentiel d'électrode E et le courant i qui parcourt une cellule électrochimique lorsque ce potentiel est imposé. Le courant mesuré reflète le mécanisme et le taux des différentes réactions associées à un processus d'électrode, et permet une détermination qualitative ou quantitative des paramètres caractéristiques (thermodynamiques et cinétiques) associés lorsqu'un modèle théorique du processus est disponible. En voltamétrie cyclique (CV), le potentiel imposé est une fonction linéaire du temps à taux constant (vitesse de balayage), et dans une même expérience, il est varié d'abord dans une direction (généralement vers les potentiels négatifs), et ensuite dans la direction inverse. Le balayage permet d'observer facilement le comportement du système à différents potentiels et ainsi d'identifier les différentes espèces électroactives. L'inversion de la direction de variation du potentiel permet d'observer à la fois le comportement électrochimique des réactifs et des produits, et donc la réversibilité des réactions. De plus, la vitesse de balayage offre un moyen direct de contrôle du régime cinétique des réactions (régime réversible, quasi-réversible, irréversible) et sa variation permet d'observer les réactions sous différents régimes et de diagnostiquer leur mécanistique. La technique de la voltamétrie cyclique est généralement applicable à tous types d'électrodes et électrolytes. La **Figure II.1** montre la forme générale du potentiel et du courant dans une expérience de la voltamétrie cyclique.

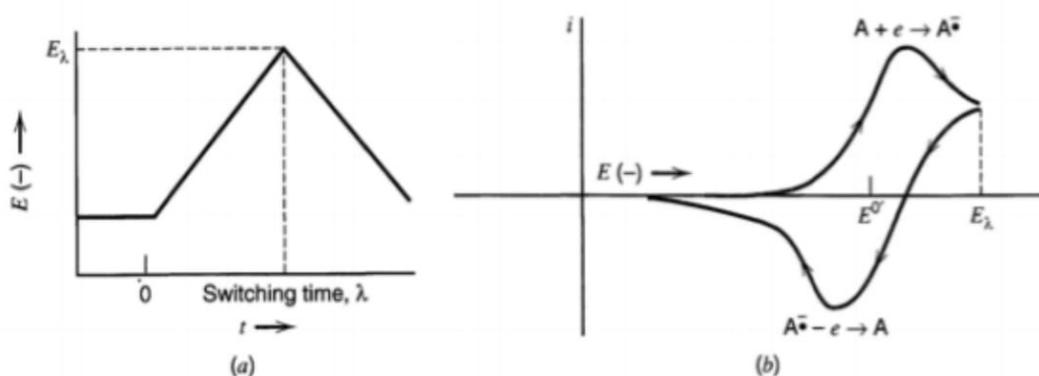


Figure III. 1. Voltamétrie cyclique : (a) forme du potentiel d'électrode (b) Forme du voltammogramme résultant

Différentes techniques de voltamétrie peuvent être mises en œuvre pour étudier la réponse d'un système électrochimique soumis à une polarisation : voltamétrie linéaire, cyclique, à vague carrée.... Chacune présente une modulation particulière du potentiel en fonction du temps. Le choix se fait généralement au regard des informations souhaitées : les méthodes impulsionnelles sont très souvent mises en place pour détecter de très faibles concentrations (nano molaires), leur seuil de détection et leur sensibilité sont améliorés par une minimisation du courant capacitif. La voltamétrie cyclique est une des plus importantes techniques d'électroanalyse et une des plus largement utilisées. Sa force réside dans la simplicité de mise en œuvre et la richesse des informations collectées pour l'étude de processus redox. Cette technique consiste à faire varier linéairement avec le temps, le potentiel de l'électrode de travail entre deux bornes de potentiel et de mesurer le courant qui en résulte. Le balayage du potentiel se fait dans un sens puis dans l'autre, définissant un cycle de mesure.

$$E_t = E_i \pm vt$$

Dans laquelle v est la vitesse de balayage de potentiel (généralement comprises entre 10 et 10^8 mV.s⁻¹ selon les appareils) et E_i sont choisis pour qu'aucune réaction n'ait lieu.

III.2. Allure et informations des voltamogrammes

L'étude des courbes intensité-potential enregistrées, appelées communément voltamogrammes cycliques, rend compte des caractéristiques du système étudié. Trois cas sont à considérer : les systèmes dits réversible, irréversible ou quasi-réversible. Sur la **Figure II.2** sont présentés les voltamogrammes cycliques caractéristiques de ces trois situations. L'allure de ces courbes donne de nombreuses informations cinétiques et mécanistiques[1].

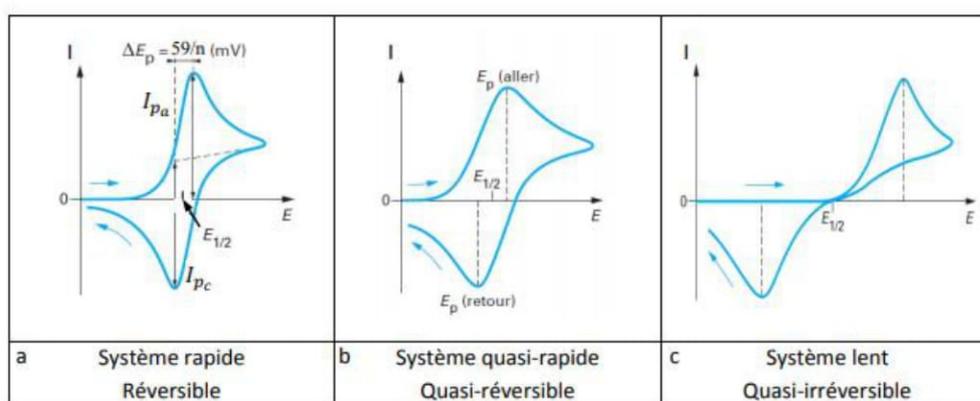


Figure III. 2. Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système

III.2.1. Les systèmes réversibles

Si le transfert électronique est très rapide à la surface de l'électrode, le rapport des concentrations interfaciales en oxydant et en réducteur est donné par la loi de Nernst et est fonction du temps. Ce problème a été résolu numériquement par *Randles* et *Sevcik* puis par *Nicholson* et *Shain* et permet d'exprimer les différentes caractéristiques de la courbe intensité-potential en fonction des différents paramètres du système. L'intensité du pic I_p est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage et est donnée par la relation de *Randles-Sevcik*:

$$I = -nFS[Ox](\pi D_{Ox})^{\frac{1}{2}} \left(\frac{nF}{RT}v\right)^{\frac{1}{2}} \chi(\delta, t) \quad (01)$$

Où $\chi(\delta, t)$ est une variable sans dimension, est une fonction de E , calculée numériquement pour certaines valeurs de $(E - E_{1/2})$ et $\delta = \frac{nF}{RT}v$ [2, 3, 4].

Le traitement mathématique a été abordé successivement par *Randles-Sevcik* [5] puis par *Nicholson* et *Shain* [6].

La fonction $\chi(\sigma, t)$ présente un maximum égal à 0,25 correspondant au courant de pic I_p , pour une réaction réversible est donné par la relation de *Randles-Sevcik* [7].

$$I_{pc} = -0.4463nF \left(\frac{nF}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} S[Ox]D_{Ox}^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (02)$$

Cette équation peut se mettre sous la forme à 25 °C.

$$I_{pc} = -0.269 \cdot 10^5 n^{\frac{3}{2}} S[Ox]D_{Ox}^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (03)$$

Où I_{pc} : intensité cathodique de pic s'exprime en A à 25°C

n : nombre d'électrons mis en jeux

S : surface de l'électrode en cm^2

$[Ox]$: concentration de substance électroactive dans la solution en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$

D_{ox} : coefficient de diffusion de l'oxydant est exprimé en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$

v : vitesse de balayage de potentiel (en Vs^{-1})

La réaction précédente peut être utilisée pour des analyses quantitatives étant donné la proportionnalité de I_p avec la concentration C_i . Le principal avantage réside dans la rapidité de la méthode ; une seule détermination de concentration peut être effectuée en quelques secondes. Le domaine de concentration utilisable est de 10^{-2} à 10^{-5} M. pour un système réversible, le potentiel de pic E_{pc} (potentiel de pic cathodique) peut être calculé, à 25°C par la relation 4, son unité est le mV :

$$E_{pc} = E_{\frac{1}{2}} - 1.1 \frac{RT}{nF} = E_{\frac{1}{2}} - \frac{28}{n} \quad (04)$$

Les grandeurs caractéristiques de telles courbes sont d'une part le rapport $\left| \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \right|$, d'autre part l'intervalle de potentiel $E_{pa} - E_{pc}$.

III.2.2. Les systèmes quasi-rapides

Dans le cas d'un système quasi-rapide, il est nécessaire de prendre en compte la relation inverse et donc de prendre en compte la relation de *Butler-Volmer* complète. Les développements théoriques ont été développés par plusieurs auteurs [8,9]. Rappelons que le courant est donné par la relation :

$$j = -nFC_{Ox}D_{Ox}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{nF}{RT} \cdot v \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \psi(E) \quad (05)$$

Où ψ est une fonction tabulée pour différentes valeurs de $(E - E_{1/2})$.

A partir de ces expressions, on constate que, suivant la vitesse de balayage que l'on adopte pour appliquer les potentiels, on se trouve dans un système ou dans un autre. Il sera donc important dans le tracé des voltampérogrammes expérimentaux de bien appréhender ce paramètre de vitesse.

III.2.3. Les systèmes lents

Dans le cas d'un système lent, au lieu de la relation de Nernst, pour prendre en compte les vitesses réactionnelles à la surface des électrodes, on utilise la relation de *Butler-Volmer* et si le système est vraiment lent, on peut prendre l'approximation de *Tafel*. Après intégration nous obtenons l'équation suivante [10, 11, 12] :

$$j = -nFC_{Ox}(\pi \cdot D_{Ox})^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\alpha nF}{RT} \cdot v \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \chi \left(\frac{\alpha nF}{RT} \sigma, t \right) \quad (06)$$

Où $\chi(\sigma, t)$ est une fonction de E , calculée numériquement pour certaines valeurs de $(E-E_{1/2})$, La densité de courant j sera exprimée en A/cm^2 si D est exprimé en cm^2/s , v en V/s et la concentration c en mol/cm^3 , à $25^\circ C$.

III.3.Courant dans un électrolyte

Après avoir mentionné les expressions générales à partir desquelles le courant est calculé, nous donnerons la relation de *Butler-Volmer* qui est reprise dans tous les traités de l'électrochimie. Cette relation tient compte des constantes de vitesse, de transfert de charge et de l'activité faradique.

Enfin, en nous plaçant dans le cas de nos expériences, nous rappellerons les simplifications permettant d'aboutir à la relation de *Tafel* et à l'expression de la résistance de transfert de charge. Dans le cas général, pour tout système $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$, les réactions électrochimiques reliant les nombres de mole N_{Ox} ou N_{Red} produites ou consommées aux électrodes à la charge électrique totale Q transférée à travers l'interface électrode/solution sont données par la loi de Faraday.

$$N_{Ox} = N_{Red} = \frac{Q}{nF} \quad (7)$$

Le courant électrique I traversant l'interface électrochimique dépend de la vitesse du processus. Ces deux grandeurs sont reliées par l'expression classique suivante :

$$\frac{I}{nFA} = \frac{J}{nF} = K_a C_{Red}^0 - K_c C_{Ox}^0 \quad (8)$$

Avec $A(cm^2)$: aire de l'électrode,

$I(A)$: intensité du courant,

$j(A/cm^2)$: densité du courant,

k_a et k_c (cm/s) : constantes de vitesse caractéristiques du processus d'oxydation et de réduction,

C_{Ox}^* et C_{Red}^* : les concentrations respectives de Ox et Red à la surface de l'électrode.

C' est en tenant compte :

- de ces vitesses de transferts de charges k_a et k_c qui obéissent à la loi d'activation d'Arrhenius,
- de l'activité Faradique,
- de l'application d'un sur potentiel $\eta = E - E_{eq}$ que l'on abouti à la relation de Butler- Volmer :

$$j = j^0 \left[\left(\frac{C_{Red}^0}{C_{Red}^{sol}} \right) \cdot \exp \left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta \right) - \left(\frac{C_{Ox}^0}{C_{Ox}^{sol}} \right) \cdot \exp \left(\frac{-\alpha nF}{RT} \cdot \eta \right) \right] \quad (9)$$

Avec j_0 la densité de courant d'échange à l'équilibre.

Lorsque le courant d'électrolyte est faible ou que la solution est très saturée de telle sorte que l'on puisse considérer les concentrations constantes dans toute la cellule d'expérience (comme c'est notre cas) la relation de *Butler-Volmer* se simplifie et devient :

$$j = j^0 \left[\exp \left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta \right) - \exp \left(\frac{-\alpha nF}{RT} \cdot \eta \right) \right] \quad (10)$$

La relation de *Tafel* est déduite de cette expression lorsque la surtension η appliquée au système est relativement élevée :

$$\log(j_a) = \log(j^0) + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta \quad (11)$$

$$\text{et } \log(-j_c) = \log(j^0) - \frac{\alpha nF}{RT} \cdot \eta \quad (12)$$

Avec respectivement j_a et j_c les densités de courant d'oxydation et de réduction[13]. Ces expressions sont intéressantes d'un point de vue expérimental car elles permettent de déterminer les constantes j^0 , k^0 et α comme le montre la **figure II.3**.

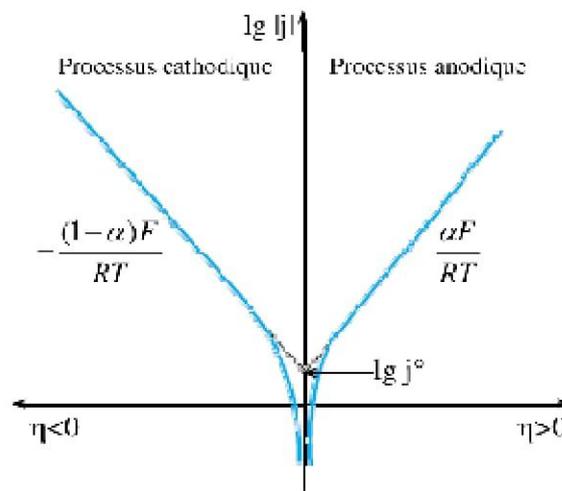


Figure III. 3. Détermination expérimentale des constantes cinétiques j^0 et α en utilisant la relation de Tafel

La résistance de transfert de charge peut être calculée pour des surtensions η très faibles car la relation de Butler-Volmer se simplifie :

$$j = j^0 \left(\frac{nF}{RT} \right) \eta \quad (13)$$

Où le terme $\frac{1}{j^0} \left(\frac{RT}{nF} \right)$ est la résistance de transfert de charge au potentiel d'équilibre, Rtc et dont la valeur est :

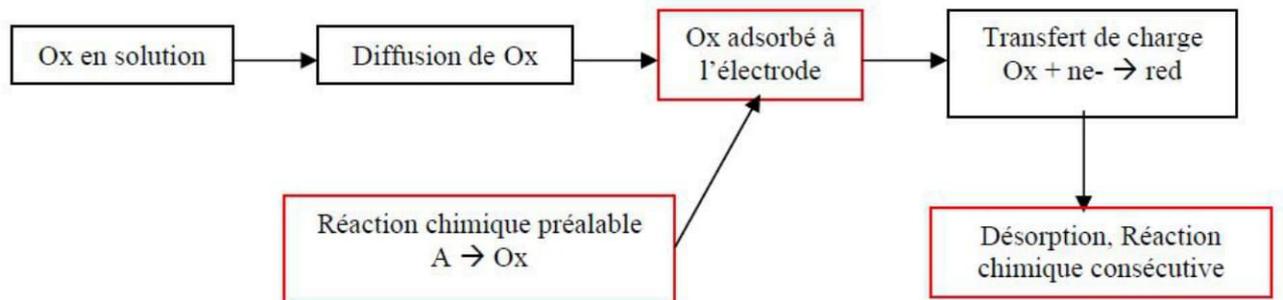
$$Rtc = \frac{RT}{nFk^0(C_{Red})^\alpha(C_{Ox})^{(1-\alpha)}} \quad (14)$$

III.4. Etapes d'une réaction électrochimique

Le courant électrique traduit la vitesse du processus électrochimique.

Considérons une réaction électrochimique $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$

On peut décomposer cette réaction en une série d'étapes élémentaires et le courant dépend de la vitesse des différents processus.



III.5. Transfert et transport de matière : il existe trois modes de transport de matière

III.5.1. Convection (mouvement)

Naturelle : différences de température, de densité au sein du fluide.

Forcée : agitation mécanique ou rotation de l'électrode.

III.5.2. Migration (déplacement des espèces chargées dans un champ électrique)

Le passage du courant dans la solution est assuré par la migration des ions sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} . Les anions circulent dans le même sens que les électrons vers l'anode et les cations vers la cathode (origine de leur dénomination).

III.5.3. La diffusion : c'est le mouvement des espèces électroactives provoqué par un gradient de concentration créé à la suite d'oxydoréduction des espèces à la surface de l'électrode.

III.6. Constante de vitesse de transfert d'électrons hétérogène (k^0)

Tous les processus électrochimiques passent par un état de transition (ts) moins stable que les réactifs et les produits. α est une indication de la façon dont le ts réactif ou produit est en termes de son comportement électrique. La valeur de α est comprise entre zéro et un. Elle est souvent (mais pas toujours) de l'ordre de 0,5. S'il est proche de l'un des deux extrêmes (zéro ou un), on peut dire que le ts est soit très réactif, soit très produit. La constante de vitesse pour un processus électrochimique dépend exponentiellement à la fois du potentiel d'électrode et de α .

Les constantes de vitesse hétérogènes pour le ferrocène pur et ses dérivés ont été calculées en utilisant la relation entre la constante de vitesse pour le transfert d'électrons hétérogène et la séparation des pics formulée comme indiqué ci-dessous [14].

La méthode de Nicholson [15,16] est fréquemment utilisée pour déterminer la constante de vitesse de transfert d'électrons hétérogène standard k^0 en la reliant à un paramètre cinétique sans dimension Ψ (Eq. (15)).

$$k^0 = \psi \left[\frac{\pi D_o \frac{nFv}{RT}}{\gamma^\alpha} \right]^{1/2} \quad (15)$$

Où $\gamma = (D_O / D_R)$ et $\alpha = 0,5$. La valeur de α est presque indépendante pour les réactions réversibles. Kochi [17] a rapporté l'expression suivante (Eq. (16)).

$$k^0 = 2.18 \left[\frac{\alpha D_o n F v}{RT} \right]^{1/2} \exp \left[\frac{-\alpha^2 n F (E_{pa} - E_{pc})}{RT} \right] \quad (16)$$

Une méthode relativement plus simple pour l'évaluation du k^0 est la méthode de Gileadi [18,19]; puis en suivant l'équation (7) est utilisé pour calculer la valeur de k^0 .

$$\log(k^0) = -0.48\alpha + 0.52 + \log \left[\frac{\alpha D_o n F v}{2.303 RT} \right]^{1/2} \quad (17)$$

III.7. Chronoampérométrie

C'est une technique qui consiste à appliquer un potentiel fixe (exemple du potentiel de déposition) et à observer la variation du courant en fonction du temps.

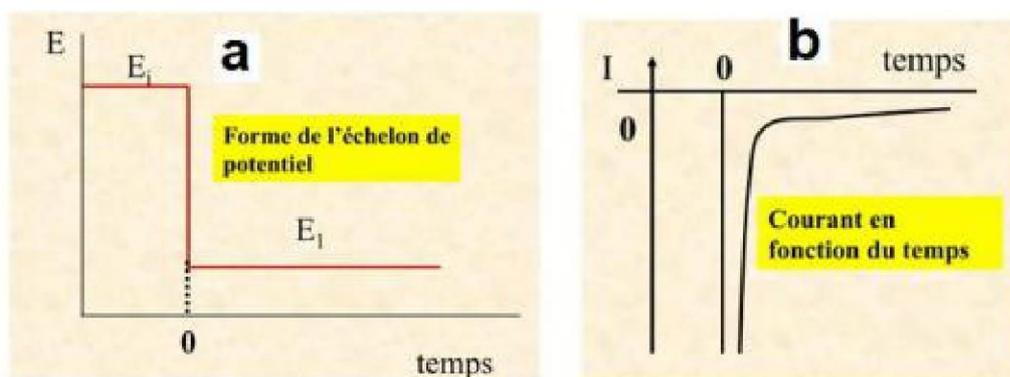


Figure III. 4. Principe de la chronoampérométrie a) impulsion de potentiel. b) courbe de chronoampérométrie illustrant la variation du courant en fonction du temps

Le potentiel initial E_i correspond au potentiel d'équilibre de la solution. Lorsqu'on applique une valeur plus négative qu' E_i pour E_1 (**Figure III.4a**), on assiste à une réduction des ions métalliques en solution accompagnée par la variation du courant cathodique en fonction du temps (**Figure III.4b**). La valeur de la densité de courant de diffusion a été établie par l'équation de Cottrell[20.21].

$$I_d(t) = nFAD_{Ox}^{\frac{1}{2}} C_o / \pi^{1/2} t^{1/2} \quad (18)$$

n : nombre d'électrons échangés

F : Constante de Faraday ($96485 \text{ C. mol}^{-1}$)

D_o : Coefficient de diffusion (mol.cm^{-3})

C_o : Concentration initiale de l'espèce en solution (mol/L)

A : Surface de l'électrode (cm^2)

i_d : Densité de courant de diffusion (mA/cm^2)

t : temps (s)

Cette équation est applicable pour un système d'oxydoréduction réversible

III.8. Voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV)

La voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV) est une variante de la DPV où la durée de l'impulsion est égale à la moitié de la durée du palier de potentiel. Cependant, il est plus aisé de la considérer comme étant la surimposition d'une onde carrée à la rampe de potentiel, d'où son nom. Dans ce cas, chaque palier est constitué d'une impulsion de potentiel dans le même sens que le sens de balayage suivi d'une impulsion de même amplitude mais dans le sens inverse au sens de balayage. La différence de courant reportée sur la courbe intensité-potentiel est alors $I = i_{\text{dir}} - i_{\text{inv}}$ avec i_{dir} : le courant mesuré sur l'impulsion dans le même sens que le balayage (dir pour direct) et

i_{inv} : le courant mesuré sur l'impulsion dans le sens opposé (inv pour inverse). La **Figure II.5** présente la séquence de balayage de potentiel utilisée en SWV ainsi qu'un exemple type de voltampérogramme obtenu.

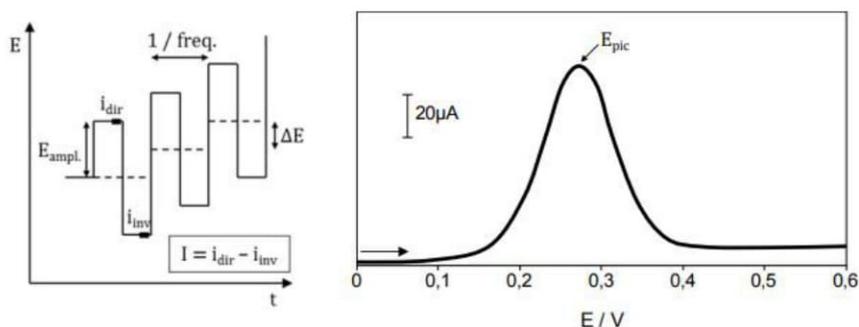


Figure III. 5. Séquence de balayage de potentiel utilisée en SWV (gauche) et exemple de courbe courant-potentiel obtenue (droite).

III.9. Voltampérométrie différentielle à impulsions constantes surimposées (DPV)

La voltampérométrie différentielle à impulsions constantes surimposées (DPV) consiste à effectuer une LSV et à ajouter une impulsion de potentiel à la fin de chaque palier de potentiel. L'amplitude de l'impulsion E_{pulse} est en général grande (de l'ordre de 10 à 50 mV) devant l'incrément de potentiel ΔE et sa durée est courte (de l'ordre de 20 à 100 ms) devant la durée du palier de potentiel. Le courant est mesuré juste avant et juste à la fin de chaque impulsion. C'est la différence entre ces deux courants qui est ensuite reportée sur la courbe intensité-potentiel d'où le nom de voltampérométrie différentielle. La **Figure II.6** présente la séquence de potentiel utilisée ainsi que l'allure d'une courbe courant-potentiel.

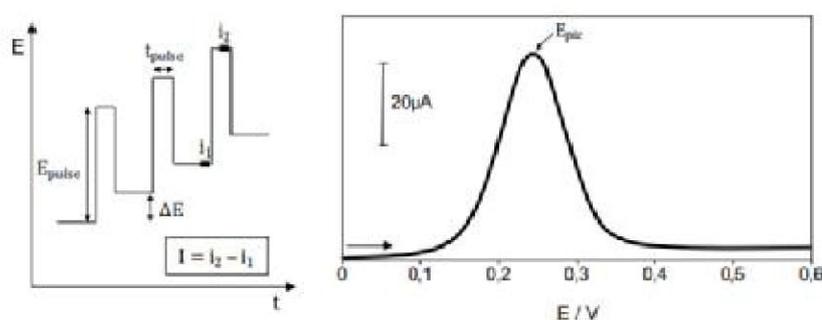


Figure III. 6. Séquence de balayage de potentiel utilisée en DPV (gauche) et exemple de courbe

Références du chapitre III

- [1] Vilas-Boas, Miguel, et al. "Oxidation of ferrocene derivatives at a poly [Ni (saltMe)] modified electrode." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 538 (2002): 47-58.
- [2] Fethi Bedioui, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, p126.
- [3] A. Laforgue, synthèse et caractérisation de polymères conducteurs -application au stockage de l'énergie, thèse de doctorat, université Paris XII- val de marne, 23. 2001
- [4] Ševčík, A. "Oscillographic polarography with periodical triangular voltage." *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 13 (1948): 349-377.
- [5] Nicholson, R. S., and Irving Shain. "Experimental Verification of an ECE Mechanism for the Reduction of p-Nitrosophenol, Using Stationary Electrode Polarography." *Analytical Chemistry* 37.2 (1965): 190-195.
- [6] Ševčík, A. "Oscillographic polarography with periodical triangular voltage." *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 13 (1948): 349-377.
- [7] Nicholson, R. S., and Irving Shain. "Correction. Theory of stationary electrode polarography." *Analytical Chemistry* 36.7 (1964): 1212-1212.
- [8] Reinmuth, William H. "Nernst-controlled currents in hanging-drop polarography." *Journal of the American Chemical Society* 79.24 (1957): 6358-6360.
- [9] Matsuda, Hiroaki, and Yuzo Ayabe. "Zur Theorie der Randles-Sevčikschen Kathodenstrahl-Polarographie." *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 59.6 (1955): 494-503.
- [10] Nacer, Salah Neghmouche, and Touhami Lanez. "Electrochemical properties of N'-ferrocenylmethyl-N'-phenylbenzohydrazide in aqueous and organic mediums." *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* 5 (2013): 76-85.
- [11] Li, Q., et al. "Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. Green Energy Environ 1: 18–42." (2016).
- [12] Matsubara, Yasuo. "Standard electrode potentials for the reduction of CO₂ to CO in acetonitrile–water mixtures determined using a generalized method for proton-coupled electron-transfer reactions." *ACS Energy Letters* 2.8 (2017): 1886-1891.
- [13] Isse, Abdirisak A., et al. "Estimation of standard reduction potentials of halogen atoms and alkyl halides." *The Journal of Physical Chemistry B* 115.4 (2011): 678-684.
- [14] Gagne, Robert R., Carl A. Koval, and George C. Lisensky. "Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements." *Inorganic Chemistry* 19.9 (1980): 2854-2855.
- [15] Howarth, J., et al. "1, 3-Di (ferrocenylmethyl) imidazolium and 1-ferrocenylmethyl-3-alkylimidazolium salts: A high yield and facile synthesis." *Synthetic Communications* 30.10 (2000): 1865-1878.
- [16] Arumugam, Kuppuswamy, et al. "Redox-switchable ring-closing metathesis: Catalyst design, synthesis, and study." *Chemistry—A European Journal* 19.33 (2013): 10866-10875.

- [17] Neghmouche, N. S., and Touhami Lanez. "Calculation of electrochemical parameters starting from the polarization curves of ferrocene at glassy carbon electrode." *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* 4 (2013): 37-45.
- [18] Everson, Daniel A., Brittany A. Jones, and Daniel J. Weix. "Replacing conventional carbon nucleophiles with electrophiles: nickel-catalyzed reductive alkylation of aryl bromides and chlorides." *Journal of the American Chemical Society* 134.14 (2012): 6146-6159.
- [19]Chaussard, J., et al. "Scale-up of electrocarboxylation reactions with a consumable anode." *Journal of applied electrochemistry* 19.3 (1989): 345-348.
- [20] Gougis, Maxime. *Développement de capteurs électrochimiques non-enzymatiques pour la gestion du diabète*. Diss. Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, 2014.
- [21] Bard, Allen J., and Larry R. Faulkner. "Fundamentals and applications." *Electrochemical Methods* 2.482 (2001): 580-632.

2^{EME} PARTIE

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre IV

Synthèse des sels de ferrocenylimidazolium et étude de l'effet catalytique

IV. Synthèse de sels de ferrocényl-imidazolium et étude catalytique

IV.1. introduction

L'intérêt pour les composés contenant du ferrocène augmente même s'il a été découvert il y a plus de 50 ans. Ceci est dû aux propriétés uniques possédées par le fragment ferrocène qui sont de nature géométrique et électronique [1]. Ces propriétés uniques, en particulier l'oxydoréduction (électronique), a conduit à leur utilisation dans de nombreuses applications industrielles telles que les plastiques, la métallurgie, le pétrole et les textiles [2]. De plus, la stabilité des ferrocènes vis-à-vis de l'air et de l'humidité, par rapport à d'autres composés organométalliques, a facilité son utilisation dans des applications biologiques [3,4]. Actuellement, la chimie du ferrocène a également trouvé une large application dans les dosages immunologiques, les capteurs [5,6] et la catalyse [7].

L'étude des sels d'imidazolium contenant des substituants ferrocényle devient aujourd'hui un domaine de recherche intéressant en raison du groupement ferrocène permettant l'utilisation des sels dans les procédés électrochimiques [8]. La réversibilité du couple ferrocène / ferrocénium redox (Fc / Fc^+) a fait ils sont utiles comme espèces de reconnaissance d'anions [9], ce qui facilite l'étude des interactions électroniques dans les sels de ferrocénylimidazolium en utilisant la voltamétrie cyclique. Le potentiel du couple redox ferrocène / ferrocénium varie avec le changement de propriété électronique des substituants qui lui sont attachés. Le couple Fc/Fc^+ dépend également du type d'espaceurs ou de lieurs (par exemple alkyle ou phényle) entre les groupements ferrocényle et imidazolium [10].

La synthèse des sels de ferrocénylimidazolium a suscité de l'intérêt en raison de la riche chimie et des applications associées au ferrocène[11]. La fonctionnalisation de telles que la capacité à stabiliser les carbocations [12].

De plus, la puissante capacité de donneur du ferrocène est en principe avantageuse pour la stabilisation supplémentaire du fragment carbène déficient en électrons [13,14]. Cela a conduit à son utilisation dans de nombreuses applications industrielles et en particulier en médecine [15,16]. Domaines d'intérêt actuels de la chimie du ferrocène comprennent également son utilisation en catalyse [17,18], comme capteurs [19], et comme réactifs d'immunoanalyse [20, 14,16].

En outre, les sels de ferrocénylimidazolium se sont révélés utiles dans le processus électrochimique en tant qu'espèce de reconnaissance moléculaire [21]. Ceci est dû à la présence de deux espèces électro-actives, à savoir le ferrocène et l'imidazole dans ces composés. La présence de ferrocène dans les sels de ferrocénylimidazolium donne naissance à un couple redox ferrocène / ferrocénium, les N-substituants du cycle potentiel redox [22]. En outre, l'interaction entre le

ferrocène et le cycle imidazolium dépend de la nature de l'espaceur ou du lieu *Thomas et al.*[23], ont synthétisé de nouveaux composés ferrocényliques à utiliser comme molécules de reconnaissance d'anions où ils ont étudié les propriétés électrochimiques des sels par une technique voltammétrique cyclique. *Bai et al.* [1] ont également synthétisé des sels de ferrocénylbenzimidazolium et étudié leur application pour la liaison anionique des ions Cl^- , Br^- et I^-

Les études de *Bildstein et al.* [12] sur les propriétés électrochimiques des sels de ferrocénylbenzimidazolium, en utilisant la voltamétrie cyclique a montré une communication électronique significative entre le groupement carbène et le substituant N-ferrocényle. La voltampérométrie cyclique des complexes de fer (II) N-hétérocyclique carbène (NHC) [3,4] a également été menée afin d'établir l'influence du NHC sur l'activité catalytique du centre du fer. Par conséquent, de nombreux exemples existent dans la littérature sur la synthèse des sels de ferrocénylimidazolium [24].

IV.2. Stratégies de synthèse

Il existe de nombreuses méthodologies à la disposition du chimiste organicien pour créer des composés de sel de N, N-imidazolium. Cependant, un certain nombre de stratégies de synthèse pour la préparation des sels de 1,3-ferrocénylméthylimidazolium étaient nécessaires. L'objectif initial de cette recherche était de préparer une série de sels de 1-ferrocénylméthyl-3-alkylimidazolium (**2a**) (**2b**) (**2c**) par un certain nombre de voies, puis d'utiliser ces voies pour créer une série de sels similaires, mais qui ont des groupes attracteurs d'électrons présents sur C-2, C-4 ou C-5 du cycle imidazolium.

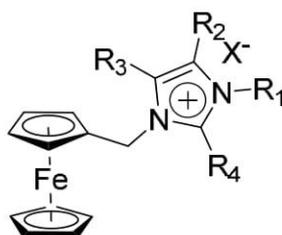


Figure IV. 1. 1-ferrocénylméthyl-3-alkylimidazolium

Le sel de méthiodure de N, N-diméthylamino-méthylferrocène (**2**) a été choisi comme intermédiaire approprié pour l'incorporation de la fraction ferrocényle dans un noyau cationique d'imidazolium.

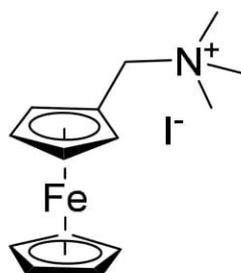


Figure IV. 2. N, N-diméthylamino-méthylferrocène (2)

Ce qui rend ce composé si utile comme matière de départ est sa synthèse relativement facile et son rendement élevé, et le fait que le produit brut peut être utilisé sans autre purification. Le composé possède également le groupe amino quaternaire $-N^+Me_3$ qui fonctionne comme un très bon groupe partant dans une réaction SN_2 . Le déplacement nucléophile se produit via les atomes d'azote dans divers imidazoles substitués.

IV.2. Synthèse de la matière première

IV.2.1. Synthèse du N,N-diméthylaminométhylferrocène (1)

Le composé diméthylaminométhylferrocène(1) est préparé par la réaction entre le réactif de Mannichet le ferrocène dans un mélange d'acide acétique glacial et l'acide phosphorique (SchémaVI.1).

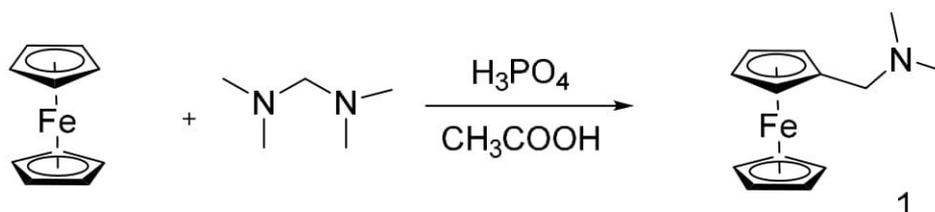


Schéma IV. 1. Synthèse du composé(1)

La structure du N,N-diméthylaminométhylferrocène (1) obtenue est confirmée par les méthodes spectrales suivantes :

Le spectre RMN 1H montre quatre signaux à 2.16, 3.27, 4.10, 4.16 ppm, correspondant successivement aux six hydrogènes de deux groupements méthyle, aux deux hydrogènes du groupement méthylène, aux cinq hydrogènes du cycle pentadiényle non substitué et aux quatre hydrogènes du cycle pentadiényle aminométhylé.

Le spectre RMN ^{13}C présente deux signaux à 44.93 et 59.33, correspondants respectivement aux carbones des deux méthyles et au carbone du groupement méthylène. Quatre autres signaux à 68.09, 68.56, 70.18 et à 83.53 ppm caractérisent les carbones de ferrocényle.

IV.2.2. Synthèse de ferrocénylméthyltriméthylamonium (2)

L'iodure de ferrocénylméthyltriméthylamonium (2) est préparé par l'ajout d'un excès d'iodométhane à une solution de la diméthylaminométhylferrocène (1) dans le méthanol [25] (Schéma IV.2).

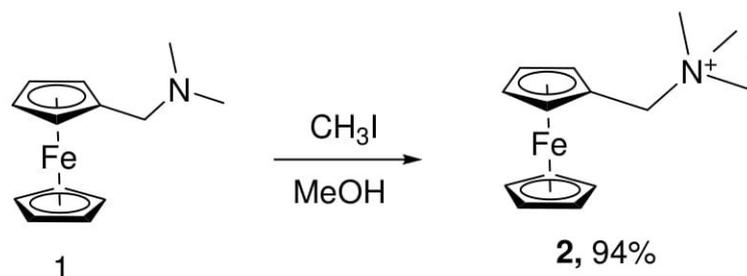


Schéma IV. 2. Synthèse du composé (2)

Le spectre RMN ¹H du ferrocénylméthyltriméthylamonium (2) présente cinq signaux caractéristiques : le premier à 3.31 ppm représente les neuf protons du groupement méthyle, le deuxième à 4.30 ppm relatif aux cinq protons de cyclopentadièneyle non substitué, le troisième et le quatrième à 4.34, 4.57 ppm correspondent aux quatre protons de cyclopentadièneyle substitué, et un signal relatif aux deux protons du groupement méthylène à 4.90 ppm.

Le spectre RMN ¹³C montre six signaux, le premier à 52.72 ppm équivalent aux trois carbones de méthyle, le deuxième à 67.16 relatif au carbone du groupement méthylène, pour le groupement ferrocényle, on remarque une superposition de signaux caractéristiques des carbones ferrocéniques non substitués, situés dans l'intervalle 69.68-72.32 ppm. Le pic caractéristique du carbone ferrocénique substitué apparaît à 80.21 ppm.

IV.2.3. Synthèse de 1-mésityl-1H-imidazole (3)

Nous avons suivi le même protocole décrit par Liu et al. [26] afin de synthétiser et nous avons proposé la synthèse des 1-arylimidazoles en utilisant les conditions. Cette procédure a été modifiée par notre groupe. En prolongeant le temps de réaction jusqu'à 24 h, nous avons obtenu le 1-mésityl-1H-imidazole souhaité avec un rendement de 63% (Schéma IV.3).

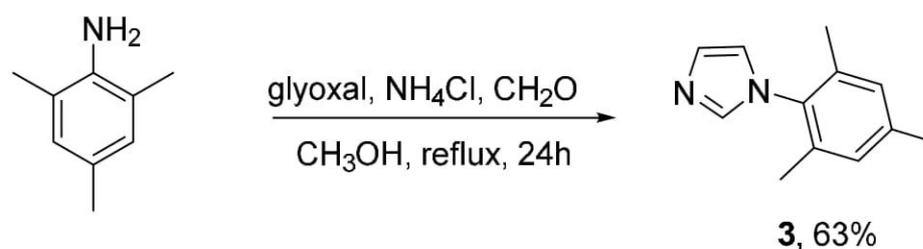


Schéma IV. 3. Synthèse de 1-mésityl-1H-imidazole (3)

La figure IV.1 résume l'analyse du spectre RMN¹H et ¹³C du composé (3) réalisée dans le chloroforme deutéré (CDCl₃).

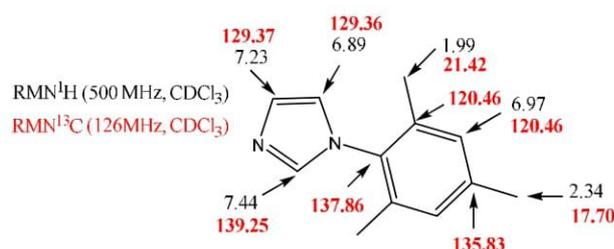


Figure IV.3. Représentation de déplacements chimiques de composé (3)

IV.2.4. Synthèse de 1-(2,6-diisopropylphényl)-1H-imidazole(4)

Le même protocole de synthèse du composé (3), a été utilisé pour préparer de 1-(2,6-diisopropylphényl)-1H-imidazole(4), le rendement du composé (4) obtenue est de 72%, après purification sur colonne chromatographique de gel de silice (Schéma IV.4).

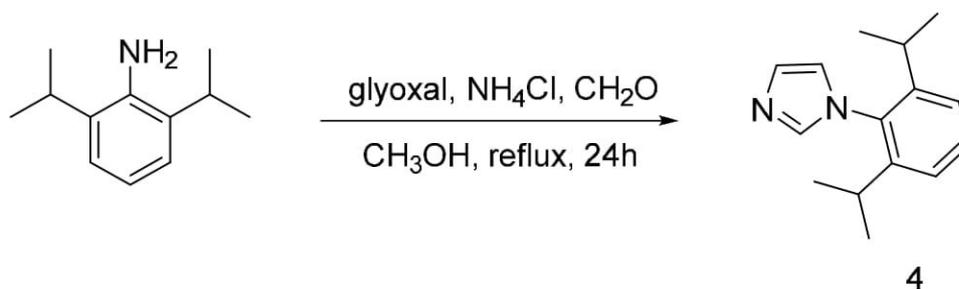


Schéma IV. 4. Synthèse de 1-(2,6-diisopropylphényl)-1H-imidazole (4)

Les résultats d'analyse des spectres RMN ¹H et ¹³C du composé (4) enregistrés dans le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO-d₆) sont présentés dans la figure IV.2

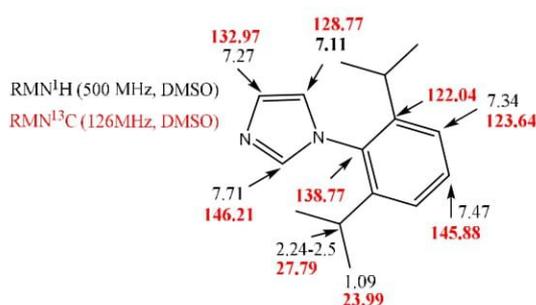
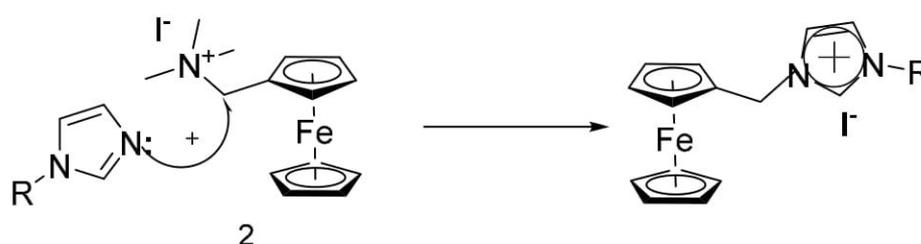


Figure IV.4. Représentation de déplacements chimiques de composé (4)

IV.3. Synthèse de sels d'iodure d'imidazolium (2a) (2b) (2c)

Dans la seconde approche, les imidazoles **2a**, **2b** et **2c** ont été préparés selon la procédure de *Bonhote et al.* [27]. le composé **2** a été utilisé comme produit de départ et a été chauffé à reflux dans l'acétonitrile avec le 1- (2,6-diisopropylphényl) -1H-imidazole **3** pour l'obtention du composé **2a**, avec le 1- (mésityl) imidazole **4** pour l'obtention du composé **2b** et le 1- (méthyl) imidazole **5** acheté dans le commerce pour l'obtention du composé **2c** (Schéma IV. 5). Cette méthode a rendu la synthèse globale du ferrocène en sels de 1-ferrocénylméthyl-3-imidazolium plus efficace (tableau 1). Cependant, dans le cas de substituants variés, une étape de synthèse supplémentaire est nécessaire pour la préparation du 1-alkylimidazole selon *Bonhote et al.* [27].



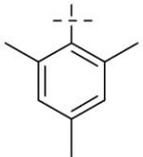
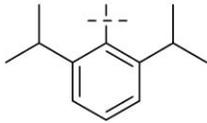
	2a	2b	2c
R	CH₃		

Schéma IV. 5. Substitution nucléophile de **2** par des 1-R-imidazoles

Parmi les nombreuses méthodes et techniques utilisées dans la littérature, nous avons choisi d'utiliser le composé **2** qui s'est avéré plus efficace en termes de rendements.

Cependant, la préparation des (**2a**), (**2b**) et (**2c**) s'est avérée plus exigeante pratiquement, car ce sont des liquides et sont donc plus difficiles à purifier que le solide (**2**).

L'analyse des spectres RMN ¹H, RMN ¹³C des composés (**2a**), (**2b**) et (**2c**) présentent des spectres similaires, avec de légères modifications introduites par la substitution du noyau phényle (voir la partie expérimentale).

IV.4. Synthèse de sels d'imidazolium par échange d'anions

IV.4.1. Synthèse de sels de tétrafluoroborate d'imidazolium (2d) (2e)

Des études antérieures sur les liquides ioniques (IL) démontrant la variation de l'anion et examinant le changement ultérieur de leur caractère, ont généralement adopté la méthode d'échange d'anions entre l'iodure d'imidazolium et les sels alcalins ou d'ammonium. Mais toutes les données disponibles indiquent que la paire d'ions organiques solubles n'est pas extraite proprement. Ainsi, nous avons trouvé que l'échange d'anions avec des sels de métaux lourds est essentiel pour la synthèse reproductible des sels de NHC.

Nous avons procédé par la suite à une métathèse d'anions. Les sels d'imidazolium **2a** et **2b** ont été solubilisés dans le chloroforme puis nous avons ajouté à cette solution dix équivalents d' AgBF_4 . Le mélange a été placé sous agitation à température ambiante pendant 30 min (**Schéma IV.6**). La recristallisation dans le système Hexane / CH_2Cl_2 donne le produit souhaité sous forme d'un solide blanc.

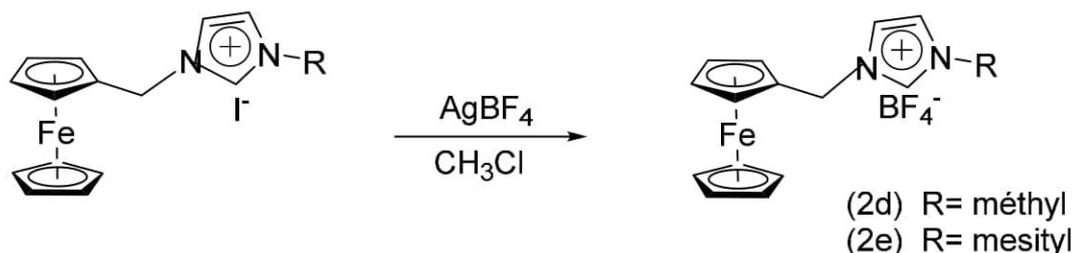


Schéma IV. 6. Synthèse de (2d) (2e) par échange d'anions

Les composés (**2a**) et (**2b**) ont été choisis comme substrat polyvalent et sont traités dans le chloroforme à température ambiante avec des sels d'argent disponibles dans le commerce. L'utilisation de sels de métaux lourds permet une isolation plus simple avec une élimination efficace de la teneur en halogénure, sans aucun traitement aqueux. BF_4^- a été utilisé dans cette réaction en 30 minutes; Pour éliminer AgI et les sels d'argent en excès, une filtration rapide par un court tampon de célite adonné les composés imidazolium correspondants.

L'analyse des spectres RMN ^1H , RMN ^{13}C et RMN ^{19}F des dérivés de tétrafluoroborate d'imidazolium (**2d**) et (**2e**) montre que les structures respectives de ces composés sont en accord avec celles proposées (voir la partie expérimentale).

IV.4.2. Synthèse de sels d'imidazolium avec anion CuI_2^- (**2f**) et (**2g**)

L'ensemble des réactions de préparation des sels d'imidazolium avec anion CuI_2^- (**2f**) et (**2g**) est illustré dans le schéma suivant, et les résultats obtenus sont réunis dans le tableau **IV.1**.

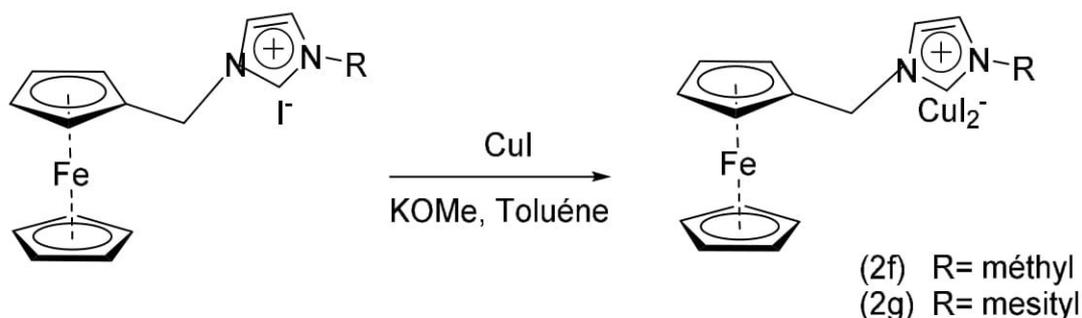


Schéma IV. 7. Synthèse de sels d'imidazolium avec anion CuI_2^- (**2f**) et (**2g**)

Les structures des composés (**2f**) et (**2g**) ont été élucidées par les méthodes spectroscopiques usuelles (RMN ^1H , RMN ^{13}C et SM), et sont conformes à celles proposées.

Tableau IV. 1. Synthèse des sels d'imidazolium et des réactifs

Sels d'imidazolium	Anion	Rendement (%) ^a	réactifs	Rendement (%) ^a
2a	I^-	72	1	92
2b	I^-	83	2	94
2c	I^-	64	3	64
2d	BF_4^-	94	4	72
2e	BF_4^-	92	5	Commercial
2f	CuI_2^-	92		
2g	CuI_2^-	90		

^a Rendement après recristallisation

IV.5. Etude catalytique :

IV.5.1. Hydrosilylation de la propiophénone

Lors de la recherche d'options pour améliorer le système catalytique par le complexe de cuivre pour la di-boration des cétones, de nombreux travaux sur la formation *in situ* du catalyseur au cuivre ont été réalisés. *Nolan et al.* [28] ont pu utiliser un catalyseur formé *in situ*, analogue à celui de *Sadighi et al.* [29] dans l'hydrosilylation des cétones. Le catalyseur a été formé *in situ* par la combinaison du sel d'imidazolium, du chlorure de cuivre et du tert-butoxyde de sodium

correspondants dans le ballon de réaction. Le catalyseur actif a été généré en commençant par l'espèce (NHC)CuCl en présence de *tert*-butoxyde de sodium. *Nolan et al.* [28] ont effectué ces réactions à température ambiante en utilisant une charge de catalyseur de 3% en mole {NHC - HX / CuCl ou (NHC) CuCl} et 20% en mole de NaOt-Bu. Les réactions ont fourni des rendements modérés à élevés de 66 à 99% des siloxanes correspondants.

L'hydrosilylation catalytique de composés carbonylés, qui conduit directement à des alcools protégés, est une alternative synthétique utile à la réduction des groupes carbonyle par des hydrures de groupe principal ou des méthodes d'hydrogénation catalytique. Un certain nombre de méthodes catalytiques centrées sur les métaux de transition ont été utilisées pour médier cette transformation.

Dans notre travail, nous avons examiné l'influence de divers sels d'imidazolium en tant que précurseurs de ligand dans l'hydrosilylation catalysée par le cuivre en utilisant la propiophénone comme substrat modèle (**Schéma IV.8**). Les résultats de ce dépistage sont présentés dans le **tableau IV.2**.

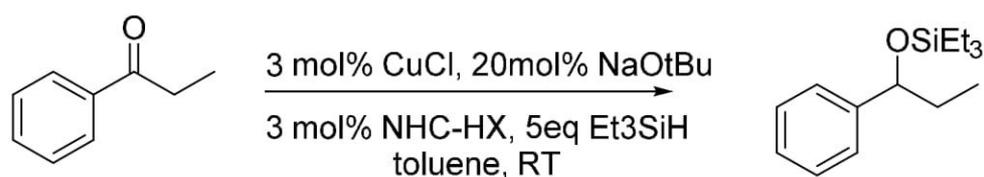


Schéma IV. 8. Hydrosilylation de la propiophénone

Tableau IV. 2. Criblage de catalyseurs pour l'hydrosilylation de la propiophénone

Entrée	NHC-HX	Temps (h)	Conversion (%) ^a
1	Pas de ligand	24	0
2	2a	24	6
3	2b	4	99
4	2c	16	32
5	2d	2	100
6	2e	1.5	100

^a Les conversions ont été calculées par analyse RMN ¹H

Nous avons criblé les sels d'imidazolium **2a–e** dans l'hydrosilylation de la propiophénone comme substrat modèle. Nous avons utilisé les conditions de réaction jugées optimales pour cette réaction.

Comme le montre le **tableau IV.2**, la plupart de ces sels ont conduit à la conversion élevée de la cétone de départ en moins de 4 h à température ambiante (tableau 2, entrées 3, 5 et 6). Les exceptions sont les sels d'imidazolium **2a** et **2c**, qui n'ont permis que de faibles conversions même après 24 h, inactifs dans cette transformation. Ces résultats mettent également en évidence l'influence importante de l'anion présent dans le catalyseur. En règle générale, les sels contenant du BF_4^- étaient actifs, tandis que les sels contenant de l'iodure étaient significativement les moins actifs, cela pourrait également être l'une des raisons de ce test une simple différence de solubilité entre les sels dans le toluène.

Les réactions de contrôle ont été examinées, où aucun ligand n'a été utilisé. Ces réactions de contrôle ne conduisent à la formation d'aucun produit même après 24 h. La meilleure conversion a été obtenue à des temps de réaction les plus courts en utilisant le tétrafluoroborate de 1-(ferrocénylméthyl)-3-mésityl-imidazolium (**2e**).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la synthèse d'une série de sels (NHC)-HX, les rendements sont globalement bons, et une utilisation catalytique efficace a été réalisée pour l'hydrosilylation de la propiophénone. Le ligand et le contre-ion ont montré une influence significative sur les performances catalytiques.

Références du chapitre IV

- [1] Bai, Yan, et al. "Anion induced binding electrochemical signal transduction in ferrocenyl benzolimidazolium podands." *New Journal of Chemistry* 30.2 (2006): 266-271.
- [2] Bildstein, Benno, et al. "N-Heterocyclic carbenes with N-ferrocenyl-N'-methyl-substitution: synthesis, reactivity, structure and electrochemistry." *Journal of organometallic chemistry* 572.2 (1999): 177-187.
- [3] Merics, Laszlo, et al. "Piano-stool iron (II) complexes as probes for the bonding of N-heterocyclic carbenes: indications for π -acceptor ability." *Organometallics* 25.23 (2006): 5648-5656.
- [4] Buchgraber, Philipp, Loïc Toupet, and Véronique Guerschais. "Syntheses, properties, and X-ray crystal structures of piano-stool iron complexes bearing an N-heterocyclic carbene ligand." *Organometallics* 22.24 (2003): 5144-5147.
- [5] Thomas, Jean-Luc, et al. "Ferrocenyl imidazolium salts as a new class of anion receptors with C-H... X- hydrogen bonding." *Tetrahedron Letters* 41.3 (2000): 413-416.
- [6] Horvath, Ulrike EI, et al. "A cytotoxic bis (carbene) gold (I) complex of ferrocenyl complexes: synthesis and structural characterisation." *New Journal of Chemistry* 32.3 (2008): 533-539.
- [7] Bildstein, Benno, et al. "Imidazoline-2-ylidene metal complexes with pendant ferrocenyl substituents." *Journal of organometallic chemistry* 552.1-2 (1998): 45-61.
- [8] Hongbing, J. I., et al. "Ni-mediated liquid phase reduction of carbonyl compounds in the presence of atmospheric hydrogen." *Chinese Journal of Chemical Engineering* 14.1 (2006): 118-121.
- [9] Nyamori, Vincent O., Mhleli Gumede, and Muhammad D. Bala. "Synthesis, characterisation and properties of ferrocenylalkylimidazolium salts." *Journal of Organometallic Chemistry* 695.8 (2010): 1126-1132.
- [10] Picquet, Michel, et al. "Ionic liquids, 3. Synthesis and utilisation of protic imidazolium salts in homogeneous catalysis." *Advanced Synthesis & Catalysis* 345.8 (2003): 959-962.
- [11] Coleman, Karl S., et al. "Synthesis of a new bidentate ferrocenyl N-heterocyclic carbene ligand precursor and the palladium (II) complex trans-[PdCl₂ (C \wedge fc \wedge C)], where (C \wedge fc \wedge C)= 1, 1'-di-tert-butyl-3, 3'-(1, 1'-dimethyleneferrocenyl)-diimidazol-2-ylidene." *Journal of organometallic chemistry* 690.3 (2005): 653-658.
- [12] Bildstein, Benno. "Carbenes with ferrocenyl substituents." *Journal of Organometallic Chemistry* 617 (2001): 28-38.
- [13] Atkinson, Robert CJ, Vernon C. Gibson, and Nicholas J. Long. "The syntheses and catalytic applications of unsymmetrical ferrocene ligands." *Chemical Society Reviews* 33.5 (2004): 313-328.
- [14] Wang, XuChun, et al. "Synthesis, crystal structures and electrochemical properties of two new metal-centered ferrocene complexes." *Science in China Series B: Chemistry* 52.7 (2009): 930-936.
- [15] Liu, Shu-Ting, et al. "Microwave enhanced Fenton process for the removal of methylene blue from aqueous solution." *Chemical Engineering Journal* 215 (2013): 586-590.

- [16] Van Staveren, Dave R., and Nils Metzler-Nolte. "Bioorganometallic chemistry of ferrocene." *Chemical reviews* 104.12 (2004): 5931-5986.
- [17] Albinati, Alberto, Paul S. Pregosin, and Karin Wick. "A new P, S-chiral auxiliary derived from thioglucose. X-ray structure of a palladium 1, 3-diphenylallyl complex with a strongly rotated allyl ligand." *Organometallics* 15.10 (1996): 2419-2421.
- [18] Forrow, Nigel J., et al. "Synthesis, characterization, and evaluation of ferrocene– theophylline conjugates for use in electrochemical enzyme immunoassay." *Bioconjugate chemistry* 15.1 (2004): 137-144.
- [19] Ferreira, Cara L., et al. "Synthesis, structure, and biological activity of ferrocenyl carbohydrate conjugates." *Inorganic chemistry* 45.20 (2006): 8414-8422.
- [20] Yu, C. J., et al. "2'-Ribose-ferrocene oligonucleotides for electronic detection of nucleic acids." *The Journal of organic chemistry* 66.9 (2001): 2937-2942.
- [21] Sutcliffe, Oliver B., Martin R. Bryce, and Andrei S. Batsanov. "Synthesis of novel chiral bis (ferrocenyl) ligands and their use as voltammetric metal cation sensors." *Journal of organometallic chemistry* 656.1-2 (2002): 211-216.
- [22] Togni, A., and T. Hayashi. "Ferrocenes: Homogeneous Catalysis." *Organic Synthesis, Materials Science* 2 (1995): 685-721.
- [23] Thomas, Jean-Luc, Joshua Howarth, and Anthony M. Kennedy. "Electrochemical anion recognition by novel ferrocenyl imidazole systems." *Molecules* 7.12 (2002): 861-866.
- [24] Howarth, Joshua, and Keith Hanlon. "Novel N-ferrocenylmethyl, N'-methyl-2-substituted benzimidazolium iodide salts with in vitro activity against the P. falciparum malarial parasite strain NF54." *Tetrahedron Letters* 42.4 (2001): 751-754.
- [25] Gasser, Gilles, et al. "Products of hydrolysis of (ferrocenylmethyl) trimethylammonium iodide: Synthesis of hydroxymethylferrocene and bis (ferrocenylmethyl) ether." *Journal of organometallic chemistry* 692.17 (2007): 3835-3840.
- [26] Liu, J. P., et al. "Li, L. & Zhang, HB (2003)." *Synthesis*: 2661-2666.
- [27] Bonhôte, Pierre, et al. "Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts." *Inorganic chemistry* 35.5 (1996): 1168-1178.
- [28] Noda, Akihiro, et al. "Brønsted acid– base ionic liquids as proton-conducting nonaqueous electrolytes." *The Journal of Physical Chemistry B* 107.17 (2003): 4024-4033.
- [29] Jordan, Abraham J., Gojko Lalic, and Joseph P. Sadighi. "Coinage metal hydrides: synthesis, characterization, and reactivity." *Chemical reviews* 116.15 (2016): 8318-8372.

Chapitre V

Etude du comportement électrochimique des sels d'imidazolium

V. Etude du comportement électrochimique des sels d'imidazolium

V.1.Introduction

Au cours des dernières années, les liquides ioniques se sont particulièrement bien développés en raison de leurs nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes [1], telles que faible pression de vapeur saturante, viscosité limitée, faible miscibilité avec les solvants les plus courants, disposition supramoléculaire, qui en font des outils puissants dans de nombreux domaines de la chimie. Les sels d'imidazolium constituent la plus grande famille de liquides ioniques à ce jour [2]. Leur modulabilité leur permet d'être dérivés pour de nombreuses applications spécifiques, notamment en synthèse organique, où ils sont principalement utilisés comme solvants, et plus récemment comme catalyseurs [3].

Le premier exemple de sel d'imidazolium stable à l'air et à l'eau a été rapporté en 1992 par *Wilkes et Zaworotko* [4]. Toutes ces propriétés des liquides ioniques rendues intéressantes dans les batteries rechargeables [5], il a montré une alternative potentielle aux batteries lithium-ion et le sulfate de lithium a joué un rôle dans l'amélioration de la capacité à utiliser des batteries électriques conventionnelles [6-7].

La stabilité électrochimique des électrolytes, définie comme la différence entre les potentiels de solvant et d'oxydo-réduction, joue un rôle important à grande échelle [8]. Le choix des matériaux cathodiques et anodiques à utiliser dans les batteries haute densité à haute énergie est limité par la stabilité électrochimique [9], ce qui entraîne une oxydation ou une réduction de l'électrolyte dans le potentiel des électrodes anodiques et cathodiques. Ce problème peut être résolu par l'utilisation d'électrolytes électrochimiques plus stables.

Des études expérimentales ont montré que de nombreux liquides ioniques semblent avoir une conductivité élevée. De plus, étant donné le grand nombre de processus d'absorption potentiels de cations et d'anions qui forment des liquides ioniques avec une large gamme de propriétés électrochimiques, l'application d'une méthode efficace telle que l'approche du cycle thermique connue réduira considérablement le temps et le coût associés [8, 10].

Dans une étude précédente, le ferrocène a été utilisé comme unité de stockage électronique dans des batteries à flux d'oxydation par des potentiels de réduction standard pour différentes comparaisons d'espèces [11, 12]. Le ferrocène, a un potentiel redox de Fc^+ / Fc^0 de $E_{1/2} = +514$ mV par rapport à l'électrode ESC [13].

Dans notre étude, nous avons préparé trois sels de ferrocényl imidazolium **2a**, **2b** et **2c** et les avons testés par technique de voltamétrie cyclique pour calculer leurs constantes électrochimiques.

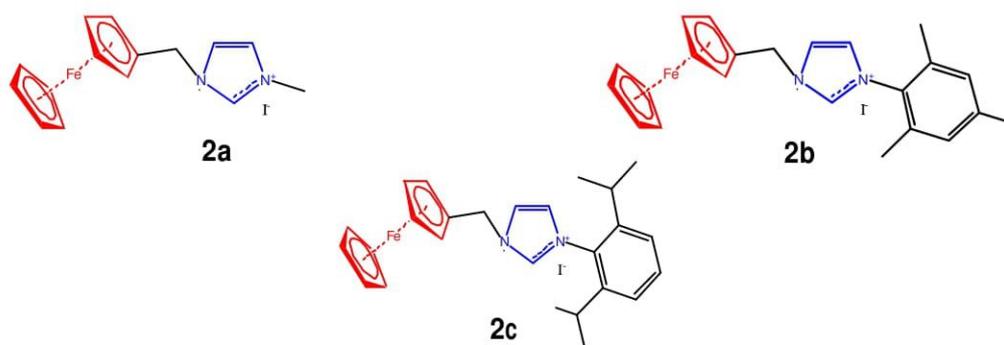


Figure V. 1. Les sels d'imidazolium utilisés pour les études de voltamétrie cyclique

V.2. Mesure électrochimique

Les courbes voltampérométriques ou Voltamogrammes ont été réalisées en utilisant un montage à 3 électrodes, à 25°C. L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux (2 mm de diamètre). L'électrode de référence est une électrode au calomel à KCl saturé, et l'électrode auxiliaire est constituée d'un disque de platine (10 mm de diamètre). Le dispositif engage un potentiostat Radiomètre PGZ-402, relié à un micro-ordinateur piloté par le logiciel **Voltmaster 4**.

Les solutions ont été dégazées avec de l'argon pendant environ 3 minutes avant chaque expérience. Toutes les mesures sont référencées par rapport à l' $E_{1/2}$ du couple redox Fc / Fc^+ . Les méthodes de Nicholson et Gileadi ont été utilisées pour la constante de vitesse de transfert d'électrons hétérogènes. L'équation Randless-Sevcik a été utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion et le nombre d'électrons impliqués dans le processus d'électrode.

V.3. Etude de l'électroactivité de solvant

Dans cette étude, nous avons choisi CH_3CN comme solvant. Afin d'assurer la conductivité électrique dans la solution à étudier nous avons pris le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (Bu_4NBF_4) comme électrolyte support. Le voltamogramme obtenu est présenté sur la **figure V.1**.

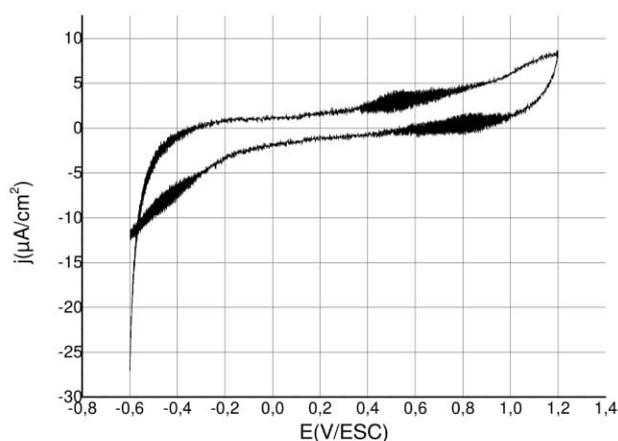


Figure V. 2. Voltammogramme du $CH_3CN // Bu_4NBF_4$, 0,1 M, sur électrode de carbone vitreux, enregistré dans un balayage de potentiel entre 0 et +1400 mV / ECS à $v = 100$ mV / s

V.4. Etude du comportement électrochimique de 2a

Le voltammogramme cyclique du dérivé iodure de 1-ferrocénylméthyle-3-méthylimidazolium (**2a**) est enregistré dans un domaine de potentiel de 0 à 1,1 V à une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (**Figure V.3**). Sur ce voltammogramme, deux pics anodiques sont notés : le premier à $+0,296 \text{ V/ECS}$ qui correspond à l'oxydation de la fonction d'imidazolium, le deuxième à $+0,615 \text{ V/ECS}$ qui correspond à l'oxydation du couple redox ferrocénium / ferrocène (Fc^+ / Fc). Le pic cathodique est observé à $+0,517 \text{ V}$, attribué à la réduction du couple redox ferrocénium / ferrocène (Fc^+ / Fc).

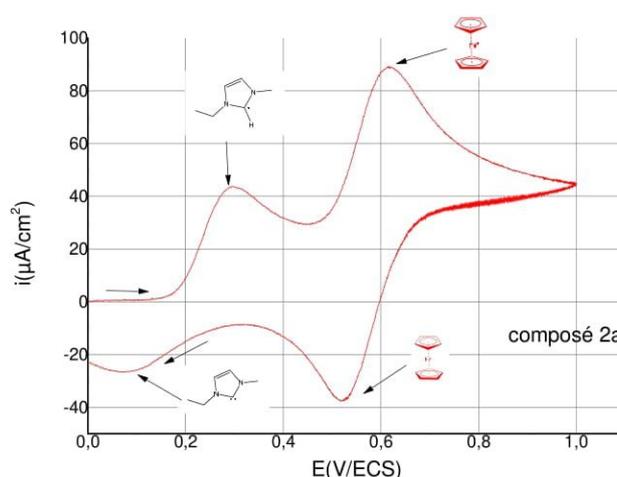


Figure V. 3. Voltammogramme cyclique du de composé **2a** dans ($0.1 \text{ M CH}_3\text{CN//Bu}_4\text{NBF}_4$), $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$

V.5. Etude du comportement électrochimique de 2b

Quant au dérivé 1-ferrocénylméthyl-3-mésityl-imidazolium iodure (**2b**) dans les mêmes conditions nous avons observés, des pics anodiques à des potentiels $+0.340 \text{ V/ECS}$ qui correspond à l'oxydation de la fonction d'imidazolium et $+0.613 \text{ V/ECS}$ qui correspond à l'oxydation du ferrocène et un pic cathodique à $+0.528 \text{ V/ECS}$, attribué à la réduction du ferrocène (Fc^+ / Fc) (**Figure V.4**).

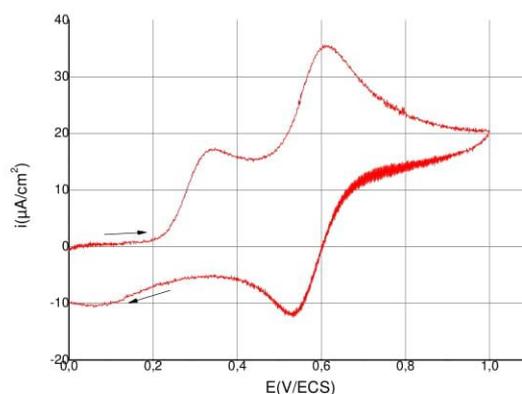


Figure V. 4. Voltammogramme cyclique du composé **2b** dans ($0.1 \text{ M CH}_3\text{CN//Bu}_4\text{NBF}_4$), sur électrode carbone vitreux, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$

V.6. Etude du comportement électrochimique de 2c

Comme le montre la **figure V.5**, le voltammogramme cyclique du sel (**2c**) enregistré à une vitesse de balayage de 100 mV /s a montré la présence d'un système réversible à un potentiel de réduction de +0.58 V/ECS et à un potentiel d'oxydation de +0.62 V/ECS, qui correspond au couple redox ferrocénium / ferrocène (Fc⁺/ Fc) ce dernier est légèrement réversible probablement en raison de la protection stérique, suggérant une durée de vie un peu plus longue pour la réduction du produit.

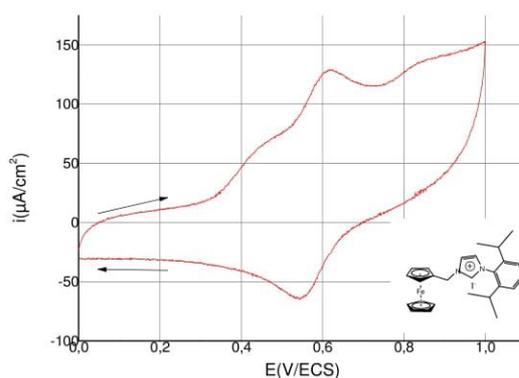


Figure V. 5. Voltammogramme cyclique du composé **2c** dans (CH₃CN /Bu₄NBF₄), sur électrode carbone vitreux, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$

V.7. Mécanisme proposé pour le comportement électrochimique des sels d'imidazolium

Comme expliqué précédemment, la réduction des sels d'imidazolium est un processus monoélectronique comme le montre le **schéma V.1**. La voie de réaction a été postulée avec l'hypothèse que la réduction électrochimique du voltamétrie cyclique suivait le même mécanisme de réaction qui se produit pendant la réaction avec le potassium métallique établie par *Clyburne et al* [14]. Nous proposons qu'un radical neutre soit formé dans une première étape, l'affirmation directe de ce radical sera illustrée plus loin.

Cependant, on note que ce type de radical NHC neutre a été précédemment proposé et rapporté par *Neta et al.* [15].

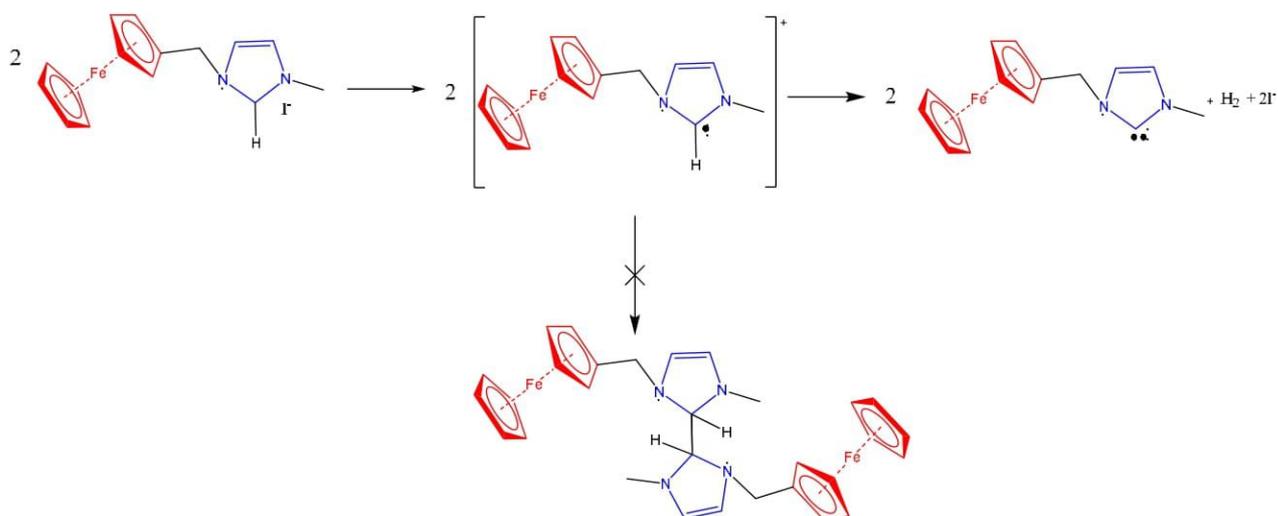


Schéma V. 1. Mécanisme postulé pour la réduction à un électron de **2a**

V.8. Effet de la vitesse de balayage

La figure V.3 montre les voltammogrammes enregistrés sur une électrode de carbone vitreux à différentes vitesses de balayage autour de la paire Fc / Fc^+ . Cette paire présente un comportement réversible en 0,1 M ($\text{CH}_3\text{CN} / \text{Bu}_4\text{NBF}_4$). En effet, le rapport de l'intensité des pics de réduction et d'oxydation est approximativement égal à 1 et les intensités évoluent linéairement avec la racine carrée des vitesses de balayage comme le montre l'insert de la **figure V. 9**. Cependant, on constate que la différence entre les potentiels des pics de réduction et d'oxydation augmente avec la vitesse de balayage.

Les valeurs ΔE_p de 96 mV (composé **2a**), 75 mV (composé **2b**) sont enregistrées pour une vitesse de balayage de 40 mV / s et 98 mV (composé **2a**), 85 mV (composé **2b**) pour une vitesse de balayage de 100 mV / s. Même pour des vitesses de balayage faibles, il existe donc un écart bien supérieur à l'écart théorique de $2,3RT / nF$ (soit 59 mV à 25 °C) pour un système parfaitement réversible. Il est à noter que cette différence est en partie due à la non-compensation de la chute ohmique.

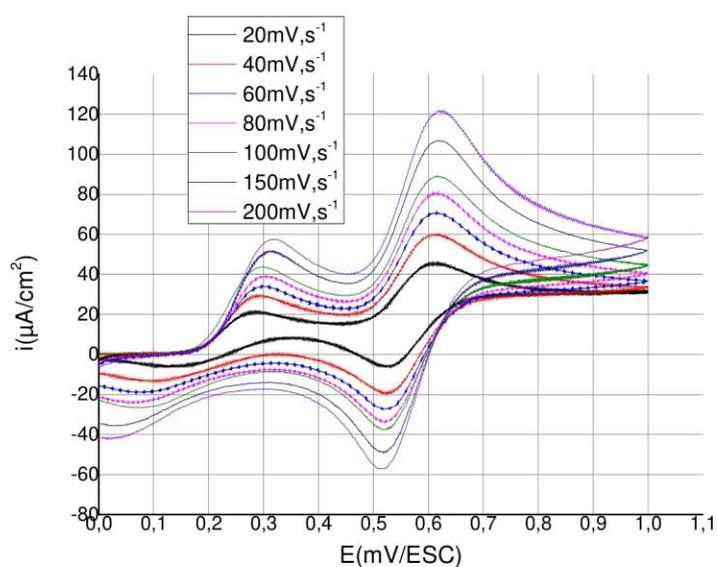


Figure V. 6. Voltammogramme cyclique du composé 1-(Ferrocénylméthyl)-3-méthyl-imidazolium (**2a**), dans (0.1 M $\text{CH}_3\text{CN//Bu}_4\text{NBF}_4$), sur électrode de CV, vitesse de balayage ($v=20,40, 60, 80, 100, 150,200 \text{ mV.s}^{-1}$), dans un balayage de potentiel entre 0 et +1.1V/ECS.

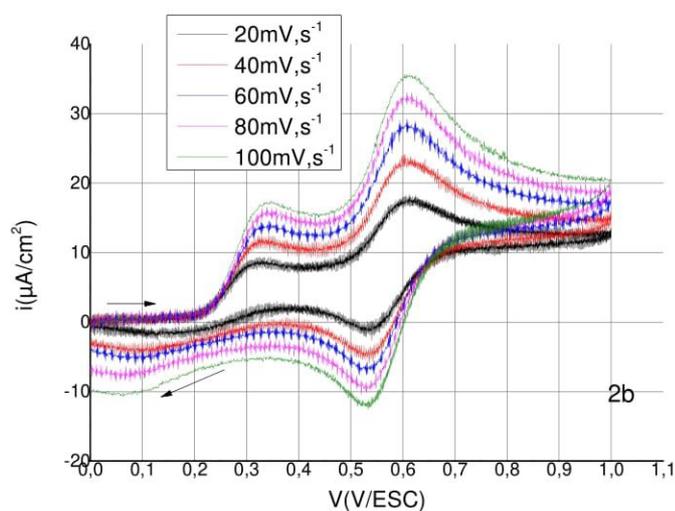


Figure V. 7. Voltammogramme cyclique de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-mésityl-imidazolium (**2b**) dans (0.1 M $\text{CH}_3\text{CN//Bu}_4\text{NBF}_4$), sur électrode de CV, vitesse de balayage ($v=20,40, 60, 80, 100 \text{ mV.s}^{-1}$), dans un balayage de potentiel de 0 à +1.1V/ECS

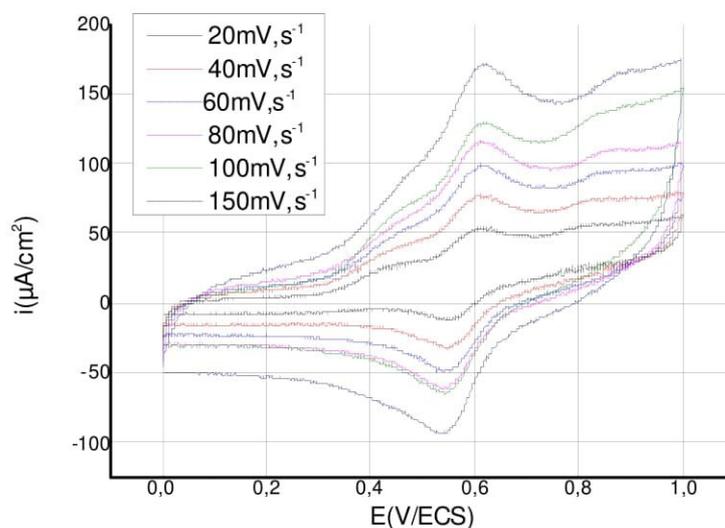


Figure V. 8. Voltamogramme cyclique à l'électrode de CV de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-diisoprilimidazolium (**2c**), en (0.1 M CH₃CN//Bu₄NBF₄), vitesse de balayage ($v=20,40, 60, 80, 100,150\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), dans un balayage de potentiel de 0 à +1.1V

La stabilité électrochimique des dérivés **2a**, **2b** et **2c** est confirmée par un balayage successif du potentiel entre 0 et +1,1 V ($v = 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$) et montre la décroissance de l'intensité du courant de crête lorsque la vitesse de balayage diminue. Les paramètres électrochimiques calculés à partir des voltammogrammes sont résumés dans le tableau 1

Tableau V. 1. Les paramètres électrochimiques calculés à partir des voltammogrammes obtenus à différentes vitesses de balayage en 0.1M(CH₃CN//Bu₄NBF₄)

composés	v mV/s	i _{pa1} μA/cm ²	i _{pa2} μA/cm ²	i _{pc} μA/cm ²	E _{pa1} mV	E _{pa2} mV	E _{pc} mV	ΔE _p mV	E _{1/2} mV	$\left \frac{i_a}{i_c} \right $
2a	20	18	25	-29,25	293	615	518	95	566.5	0.86
	40	26	37	-39.2	296	614	518	96	566	0.95
	60	30	45,7	-50.1	296	615	516	99	565.5	0.91
	80	39	52.6	-58	295	614	519	95	566.5	0.91
	100	43.75	59	-64.2	296	615	517	98	566	0.92
	150	48	72	-79.1	297	616	516	100	566	0.91
	200	52	83	-90.3	302	616	518	98	567	0.92
2b	20	9.3	8.2	-10.99	315.5	608.75	544.25	70.25	579.37	0.9
	40	11.81	11.6	-14.2	328.5	610.5	537	75	574	0.89
	60	14.51	14	-15.1	344.3	611.8	530.6	75.6	568.4	0.93
	80	16.54	16.3	-18.3	338.6	612.5	530.2	82.3	571.35	0.89
	100	17.263	18.2	-20.1	340	613	528	85	570.5	0.91
2c	20	-	50	-49.1	-	602	575	27	588,5	1.02
	40	-	75.2	-76.73	-	603.1	573.2	29,9	588,15	0.98
	60	-	100	-97.08	-	604.5	570.1	34,4	587,3	1.03
	80	-	115	-119.79	-	605.9	569.6	36,3	587,75	0.96
	100	-	120	-123.7	-	606.2	565.4	40,8	585,8	0.97
	150	-	165	-173.68	-	609.3	559.6	49,7	584,45	0.95

L'étude en fonction de la vitesse de balayage est particulièrement intéressante puisque la vitesse de balayage est le paramètre électrochimique que nous pouvons facilement faire varier expérimentalement.

L'évolution des voltammogrammes obtenus pour différentes vitesses de balayage en présence de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-méthyl-imidazolium (**2a**), de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-méthyl-imidazolium (**2b**) et de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-diisopropylimidazolium (**2c**) de concentration 10⁻³ M. L'augmentation de la vitesse de balayage s'accompagne d'un élargissement des pics et d'un décalage des potentiels des pics. L'évolution de paramètre caractéristique de voltammogramme (I_p) en fonction de la vitesse de balayage permet de distinguer le comportement redox au niveau d'électrode. La **figure V.9** présente la variation du courant de pic d'oxydation avec la vitesse de balayage.

Le tracé de l'intensité de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse donne une variation linéaire qui passe par l'origine et la pente est proportionnelle au coefficient de diffusion des espèces oxydées. Le mécanisme d'oxydation de **2a**, de **2b** et de **2c** est bien régi par la diffusion.

Pour connaître le mécanisme de réaction au niveau de l'électrode, les variations d'intensité du courant anodique et cathodique ont été étudiées en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Le motif en ligne droite de (I_{pa}) et (I_{pc}) par rapport à la racine carrée de la vitesse de balayage pour les trois dérivés d'imidazolium **2a**, **2b** et **2c** confirme que la réaction électrochimique sur l'électrode est contrôlée par diffusion.

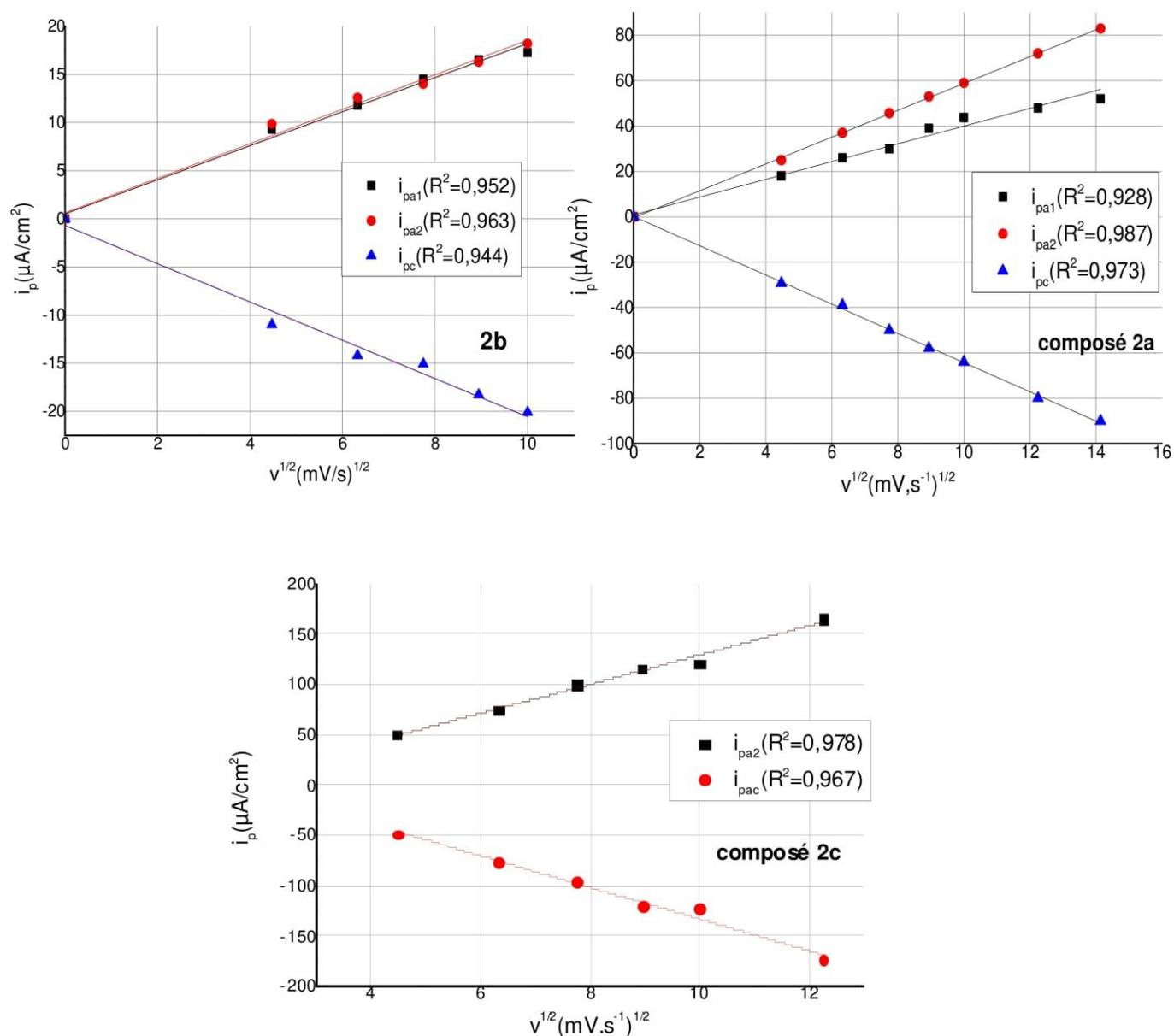


Figure V. 9. Evolution des intensités de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour les composés **2a**, **2b** et **2c**

V.9. Calcul du coefficient de diffusion (D)

Comme précédemment, l'étude électrochimique a été réalisée par voltammétrie cyclique en régime de diffusion pure, c'est-à-dire avec une électrode immobile et donc un apport de matière à l'électrode se faisant grâce à un processus de diffusion pure résultant de l'établissement d'un gradient de concentration entre l'électrode et le sein de la solution. Dans le cas d'un système rapide, le courant de pic noté I_p est relié à l'équation de Randles-Sevcick Eq. (1) [16, 17] exprimée selon :

$$i_p = 0.4463nFAC \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} D^{1/2}v^{1/2}(1)$$

Où n est le nombre d'électrons, dans ce cas un, F est la constante de Faraday ($96485,332 \text{ C mol}^{-1}$), A est la surface de l'électrode (cm^2), C est la concentration (mol / cm^3), R est la constante du gaz ($\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T est la température, v est la vitesse de balayage et D est le coefficient de diffusion.

Dans l'équation 1, i_p est le courant de crête en ampères et v est le taux de balayage potentiel en V / s . Pour un transfert à un électron à 25°C , cela devient Eq. (2):

$$i_p = 2.69 \times 10^5 ACD^{1/2}v^{1/2}(2)$$

Nous avons fait varier la vitesse de balayage entre 50 et 200 mV.s^{-1} par l'intermédiaire d'une quinzaine de valeurs et nous avons enregistré systématiquement le voltammogramme correspondant, afin de mesurer le courant de pic I_p . Le tracé de la courbe $I_p = f(v^{1/2})$ permet de déterminer le coefficient de diffusion en utilisant la relation de Randles-Sevcick.

En effet, l'ensemble des paramètres de l'équation est connu, la mesure de la pente de la courbe $I_p = f(v^{1/2})$ donne accès après calcul à la valeur du coefficient de diffusion D .

Le **tableau V.2** présente l'ensemble des résultats obtenus pour le calcul du coefficient de diffusion correspondant à chaque échantillon.

Tableau V. 2. Coefficients de diffusion des **2a**, **2b** et **2c** calculés à partir de voltammogrammes cycliques obtenus en utilisant une électrode de travail en carbone vitreux dans un électrolyte support Bu_4NBF_4 (0,1 M) dans l'acétonitrile.

Composés	$D_O \cdot 10^{-7} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_R \cdot 10^{-7} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
2a	4.69	5.69
2b	4.60	6.39
2c	3.71	4.52

V.10. constante de vitesse de transfert d'électrons hétérogène (k^0)

Tous les processus électrochimiques se déroulent via un état de transition (ts) qui est moins stable que les réactifs et les produits. α est une indication de la façon dont le (ts) ressemble à un réactif ou à un produit en termes de comportement électrique. La valeur de α est comprise entre zéro et un. Il est souvent (mais pas toujours) autour de 0,5. S'il est proche de l'un ou l'autre des deux extrêmes (zéro ou un), on peut dire que le ts est soit très réactif, soit très similaire à un produit. La constante de vitesse pour un processus électrochimique dépend de façon exponentielle à la fois du potentiel d'électrode et de α .

Les constantes de vitesse hétérogènes pour le ferrocène pur et ses dérivés ont été calculées en utilisant la relation entre la constante de vitesse pour le transfert d'électrons hétérogène et la séparation des pics formulée comme indiqué ci-dessous [18].

La méthode de Nicholson [19,20] est fréquemment utilisée pour déterminer la constante de vitesse de transfert d'électrons hétérogène standard k^0 en la reliant à un paramètre cinétique sans dimension Ψ (Eq. (3)).

$$k^0 = \psi \left[\frac{\pi D_o \frac{nFv}{RT}}{\gamma^\alpha} \right]^{1/2} \quad (3)$$

Où $\gamma = (D_o/D_R)^{1/2}$ et $\alpha = 0.5$. La valeur de α est presque indépendante pour les réactions réversibles.

La valeur de k^0 est obtenue à partir de la courbe de travail entre ψ et la séparation des pics, ΔE_p . Cette méthode peut être appliquée dans l'intervalle de séparation des pics entre 57 mV et 250 mV (le processus d'électrode progresse de réversible à irréversible)

La méthode de Kochi est également basée sur la séparation des pics[21], est rapporté l'expression suivante (Eq. (4)).

$$k^0 = 2.18 \left[\frac{\alpha D_o n F v}{RT} \right]^{1/2} \exp \left[\frac{-\alpha^2 n F (E_{pa} - E_{pc})}{RT} \right] \quad (4)$$

Gileadi [22] a suggéré une autre méthode simple pour la détermination de la constante de vitesse de transfert d'électrons hétérogène qui ne nécessite pas la valeur de la séparation des pics. Lorsqu'un électron hétérogène réversible le processus de transfert est étudié à différentes vitesses de balayage, le processus passera de réversible à irréversible à mesure que le balayage passe de lent à rapide. Dans ce cas, si E_{pc} est tracé par rapport au logarithme de la vitesse de

balayage, une courbe linéaire à une faible vitesse de balayage et une courbe ascendante à une vitesse de balayage élevée sont obtenues. Si les deux sont extrapolés, ils se croisent en un point correspondant à la vitesse de balayage critique, v_c , qui a une relation linéaire avec k^0 Eq. (5).

$$\log(k^0) = -0.48\alpha + 0.52 + \log \left[\frac{\alpha D_o n F v}{2.303 RT} \right]^{1/2} \quad (5)$$

Tableau V. 3. Valeurs de k^0 déterminées à partir de la méthode de Nicholson et Gileadi.

composés	v (V/s)	ΔE_p (mV)	ψ	k^0 (cm.s ⁻¹)	Moyenne (k^0)cm.s ⁻¹
2a	0.02	95	1	3.56	4.78 Écart type = 0,278
	0.04	96	0.82	4.14	
	0.06	99	0.73	4.52	
	0.08	95	0.68	4.81	
	0.1	98	0.63	5.05	
	0.15	100	0.57	5.52	
	0.2	98	0.52	5.87	
2b	0.02	70.25	0.97	3.53	4.37 Écart type =0.232
	0.04	75	0.8	4.1	
	0.06	75.6	0.71	4.48	
	0.08	82.3	0.66	4.77	
	0.1	85	0.61	5.00	
2c	0.02	27	0.63	3.46	3.97 Écart type =0.315
	0.04	29,9	0.57	3.71	
	0.06	34,4	0.52	3.96	
	0.08	36,3	0.49	4.05	
	0.1	40,8	0.43	4.21	
	0.15	49,7	0.39	4.42	

Conclusion

Le comportement électrochimique de ces sels a été réalisé dans l'acétonitrile à 298,15 K en utilisant une voltammétrie cyclique pour évaluer les paramètres cinétiques. Les valeurs estimées des constantes de vitesse hétérogènes (k^0) et des coefficients de diffusion (D) ont montré la présence de fortes interactions entre le ferrocène et le groupe imidazolium. Ils présentent en effet des caractéristiques redox réversibles, ce qui indique que les sels à base de ferrocène, qui fondent à basse température, sont une classe de composés qui méritent une étude supplémentaire pour leurs applications batteries.

Références du chapitre V

- [1] Zhou Q, Lu X, Zhang S, Guo L. Physicochemical Properties of Ionic Liquids. *Korean J Chem Eng.* **2017**;34(2): 425-439.
- [2] Kowsari MH, Alavi S, Ashrafizaadeh M, Najafi B. *J Chem Phys.* **2009**;130(1) 014703.
- [3] NS. Neghmouche, A. Khelef, T. Lanez. *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci* 1(1) (**2010**)76-82
- [4] Trillo P, Pastor IM. *Adv Synth Catal.* **2016**;358(18):2929-2939.
- [5] Wilkes JS, Zaworotko MJ.. *J Chem Soc Chem Commun.* **1992**;(13):965-967.
- [6] Zhu G, Angell M, Pan CJ, et al. *RSC Adv.* **2019**;9(20):11322-11330.
- [7] Peng C, Liu F, Wang Z, Wilson BP, Lundström M. *J Power Sources.* **2019**;415:179-188.
- [8] Sieber T, Ducke J, Rietig A, Langner T, Acker J. *Nanomaterials.* **2019**;9(2):246.
- [9] Kazemiabnavi S, Zhang Z, Thornton K, Banerjee S. *J Phys Chem B.* **2016**;120(25):5691-5702.
- [10] Borodin O, Ren X, Vatamanu J, Von Wald Cresce A, Knap J, Xu K. *Acc Chem Res.* **2017**;50(12):2886-2894.
- [11] Li Q, Chen J, Fan L, Kong X, Lu Y. *Green Energy Environ.* **2016**;1(1):18-42.
- [12] Matsubara Y. *ACS Energy Lett.* **2017**;2(8):1886-1891.
- [13] Isse AA, Lin CY, Coote ML, Gennaro A.. *J Phys Chem B.* **2011**;115(4):678-684.
- [14] Hedwig, G. R., and A. J. Parker. "Solvation of ions. XXIII. Enthalpies of transfer of some divalent metal ions from water to nonaqueous solvents." *Journal of the American Chemical Society* 96.21 (**1974**): 6589-6593.
- [15] Behar, D.; Gonzalez, C.; Neta, P. *J. Phys. Chem. A.* 2001, 105,7607.
- [16] J. Howarth, J-L. Thomas, K. Hanlon & D. McGuirk. *Synthetic Communications*, **2000**, 30:10, 1865-1878
- [17] NS. Neghmouche, T. Lanez, *J. App. Chem*, 2 (2) (2013)179-184
- [18] K. Arumugam, C. D. Varnado, S. Sproules, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 10866 – 10875
- [19] B. Naima, R. Abdelkrim, B. Ouarda, N. N. Salah, B. A. M. Larbi, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **2019**, 33(3)541-549.
- [20] Gagne RR, Koval CA, Lisensky GC. *Inorg Chem.* **1980**;19(9):2854-2855.
- [21] Moharram, Y.I. Extraction of electrode kinetics and transport parameters of ferrocene at a platinum electrode from semiintegral electroanalysis. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, 587, 115-126.
- [22] Golabi, S.M.; Zare, H.R.; Hamzehloo, M. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at a pyrocatechol violet (PCV) chemically modified electrode. *Microchem. J.* 2001, 69, 13-23.

Chapitre VI

Etude du comportement électrochimique des triflates métalliques

VI. Etude du comportement électrochimique des triflates métalliques

VI.1. Dispositif expérimental

La préparation des triflates métalliques a été réalisée par voie électrochimique en milieu organique, non-aqueux, en partant directement du métal désiré et de l'acide triflique, selon le procédé à anode soluble (**Figure VI.1**).

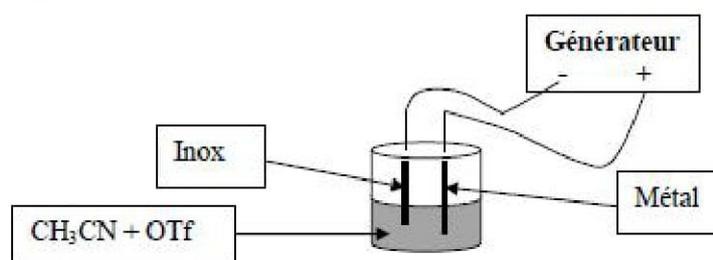


Figure VI. 1.Montage expérimentale

La réaction est réalisée dans une cellule d'électrolyse mono-compartmentée préalablement purgée à l'azote et dans laquelle sont introduits l'acide triflique et le solvant polaire et aprotique (l'acétonitrile). Les électrolyses sont effectuées à une intensité constante sous atmosphère d'azote et à température ambiante sans électrolyte support. Une sortie de gaz, connectée à un bulleur permet d'évacuer l'hydrogène formé au cours de la réaction. L'électrolyse est arrêtée après un temps théorique, qui est fonction de la quantité d'acide triflique à réduire, c'est-à-dire après 1 Faraday. En fin de réaction, le solvant est évaporé et le brut réactionnel est lavé à l'acétonitrile, puis le sel obtenu est étudié par voltamétrie cyclique.

Les essais électrochimiques ont été réalisés au laboratoire de chimie de l'institut de chimie de Nice de l'université sophia -antipolis (France).

Nous avons utilisé le potentiostat EGG (modèle 270/250) avec correction de la chute ohmique (mode Feed Back positif), associé au logiciel Powersuite pour le pilotage et l'acquisition des données. Nous avons systématiquement opéré un barbotage de gaz inerte (Ar) au niveau de la cellule électrochimique lorsque nous souhaitons éliminer l'oxygène dissous pour éviter la perturbation de nos expériences par ce système électroactif. De plus, nous avons pris soin de travailler sous atmosphère inerte pour éviter l'introduction d'humidité atmosphérique dans notre liquide ionique pouvant ainsi modifier les propriétés physico-chimiques (précaution indispensable pour les liquides ioniques anhydres ou quasi-anhydres).

Comme nous l'avons vu, la voltampérométrie nécessite la mise en œuvre d'un système à trois électrodes (approprié à la cellule miniature), dont voici les détails :

- Electrode de travail : carbone vitreux (disque plan, $7.85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$)
- Electrode de référence : Ag/AgCl saturé
- Electrode auxiliaire : fil de platine

Solvant: Nous avons choisie DMF, le CH_3CN et le THF comme solvants.

Electrolyte support :

Les électrolytes supports a pour but d'assurer la conductivité électrique dans la solution à étudier. L'électrolyte support utilisé dans notre étude est le tétrabutylammonium tétrafluoroborate (Bu_4NBF_4).

Etude de l'électroactivité de solvant

Nous avons étudié l'électroactivité des solvants DMF, CH_3CN et THF en présence du sel de fond, le tétrabutylammonium tétrafluoroborate (Bu_4NBF_4). Les voltammogrammes enregistrés sont regroupés dans la figure V.2

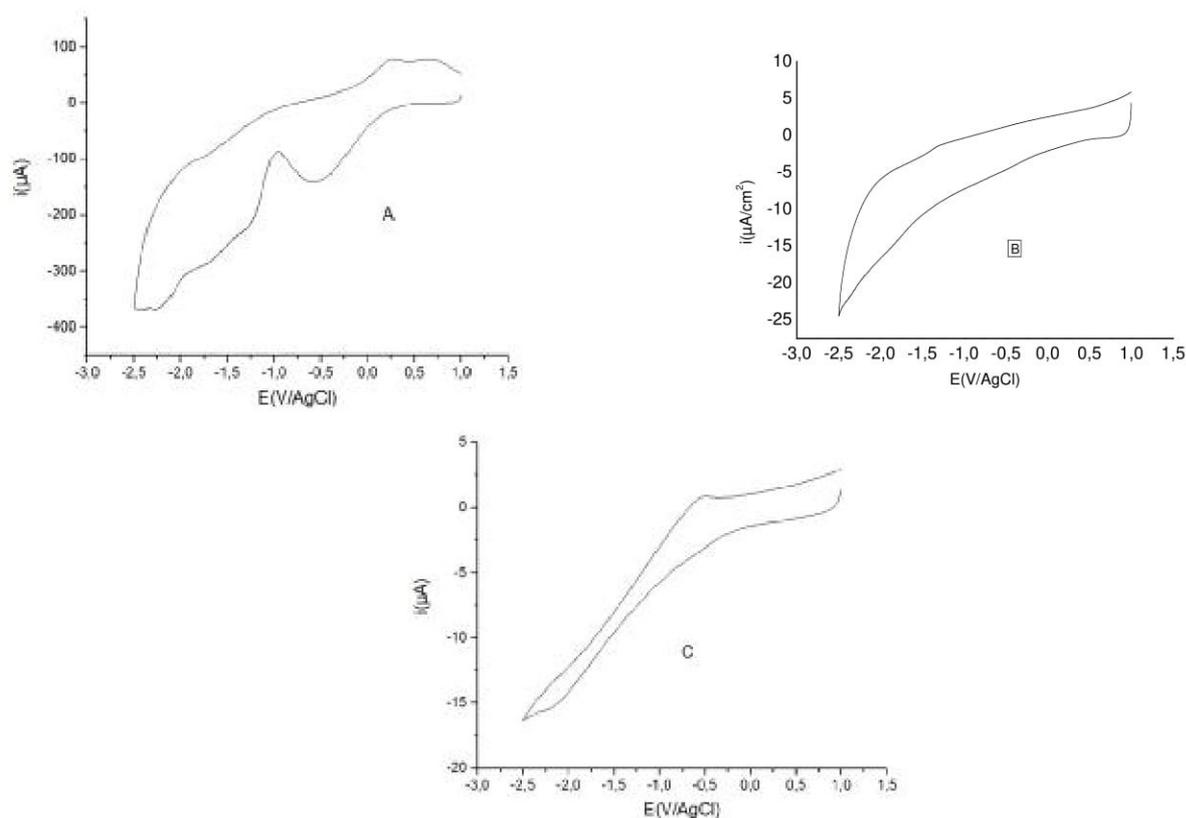
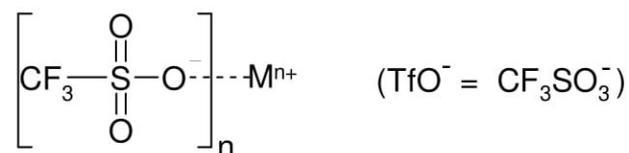


Figure VI. 2. Voltammogrammes cycliques (A) sel de fond + CH_3CN ;(B) sel de fond + DMF ;(C) sel de fond + THF, sur électrode de CV, enregistré dans un balayage entre +1 et -2.5V/AgCl

à $v = 100 \text{ mV/s}$

VI.1. Etude de comportement électrochimique d' $\text{In}(\text{OTf})_3$

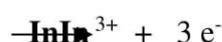
VI.1. 1. Synthèse réalisée au laboratoire par voie électrochimique en CH_3CN



Réaction à la cathode : Réduction de l'acide triflique



Réaction à l'anode : Oxydation du métal



En solution CH_3CN : Formation du sel anhydre $\text{In}(\text{OTf})_3$

VI.1. 2. Voltamétrie cyclique

Les voltammogrammes cycliques de l' $\text{In}(\text{OTf})_3$ sont enregistrés en imposant à l'électrode de carbone vitreux un potentiel allant de -2.5 jusqu'à 0 mV avec différentes vitesses de balayage ($v = 60, 80, 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) (Figure VI.3). Le balayage de potentiel se fait aller et retour c'est-à-dire on commence par un potentiel égale à 0 puis on impose un potentiel négatif jusqu'à -2.5 mV. Après on fait un balayage dans le sens inverse, c'est-à-dire de -2.5 V à 0 V.

Les voltammogrammes montrent que ce composé est électrochimiquement stable. Un processus de réduction s'est produit au pic négatif de -0,874 V, correspondant à la transformation de $[\text{In}^{\text{III}}(\text{OTf})_3]$ en $[\text{In}^0(\text{OTf})_3]$.

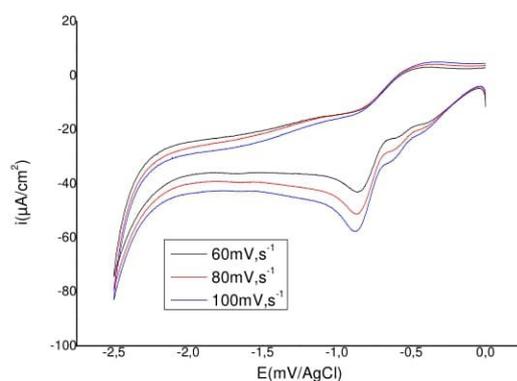


Figure VI. 3. Voltammogrammes cycliques à l'électrode de carbone vitreux de l' $\text{In}[\text{OTf}]_3$ (0.2mmol), en milieu organique CH_3CN (10ml) en présence de (33mg) de sel de fond, vitesse de balayage ($v = 60, 80, 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Les paramètres électrochimiques calculés à partir des voltammogrammes sont regroupés dans le tableau VI.1.

Tableau VI. 1. Les paramètres électrochimiques calculés à partir des voltammogrammes enregistrés

milieu	v mV/s	i_{pc} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_{pc} mV
milieu organique : Bu_4NBF_4 (33mg) + CH_3CN	60	-4.5	-0.874
	80	-5.5	-0.874
	100	-7.0	-0.876

VI.1. 3. Voltamétrie d'onde carrée

L'application de SWV a été très répandue dans la dernière décennie, surtout en raison, de sa grande sensibilité aux réactions confinées à la surface des électrodes. Afin de confirmer le potentiel d'oxydation, nous avons utilisé la technique du voltmètre à onde carrée (**Figure VI.4**).

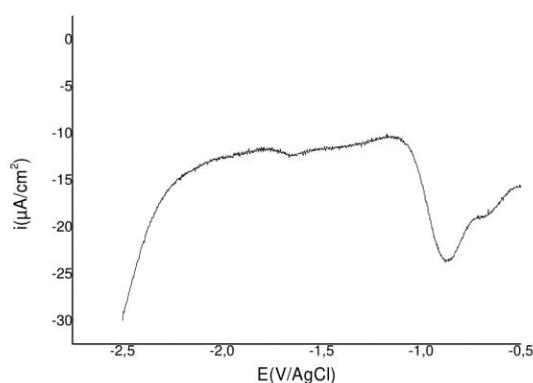


Figure VI. 4. Voltammogramme à onde carrée de $\text{In}(\text{OTf})_3$

Les paramètres électrochimiques calculés à partir de polarogramme sont regroupés dans le tableau VI.2.

Tableau VI. 2. Les paramètres calculés à partir de polarogramme d'onde carrée obtenu

Milieu	v mV/s	i_p $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_p mV	Frequence Hz	Pulse hight mV
Bu_4NBF_4 (33mg) + CH_3CN	100	-4.5	-0.874	50	25

VI.1. 4. Voltamétrie impulsionnelle Normale

Lors de l'utilisation de la technique de voltamétrie impulsionnelle normale, le voltammogramme enregistré montre une seule onde comme pour l'In (OTf)₃ à -0,874 V (**Figure VI.5**).

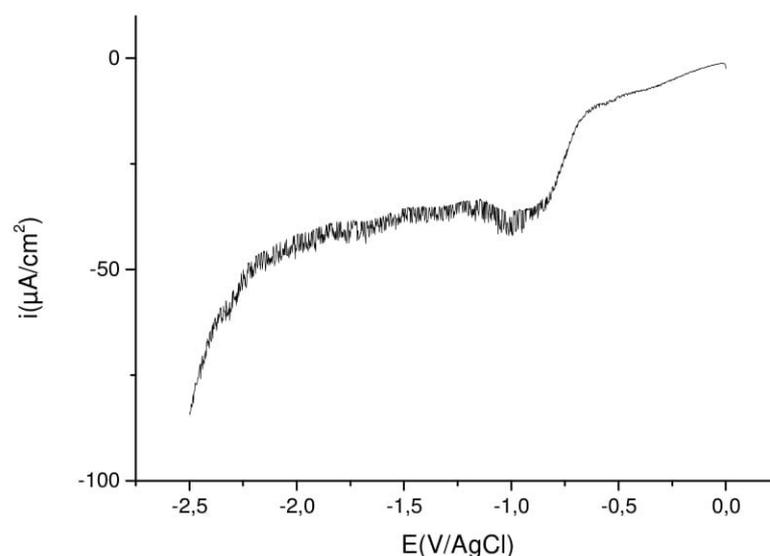


Figure VI. 5. Résultats typiques de voltampérométrie d'impulsion normale pour 0.2 mmol de In[OTf]₃ dans Bu₄NBF₄/ MeCN

Tableau VI. 3. Les paramètres calculés à partir du polarogramme de voltamétrie impulsionnelle normale

Milieu	v mV/s	temps de pas mS	E _p mV
milieu organique : Bu ₄ NBF ₄ (33mg) + CH ₃ CN	36.36	55	-0.874

VI.1. 4. 1. l'effet de l'eau sur les propriétés électrochimiques en CH₃CN

Dans une cellule électrochimique contenant l'électrolyte support Bu₄NBF₄ (33mg) dans l'acétonitrile sous azote nous avons ajouté de l'eau à une concentration de 0,2 mmol trois fois de suite et nous enregistrons le voltammogramme pour chaque addition avec les mêmes vitesses de balayage (**Figure VI.6**).

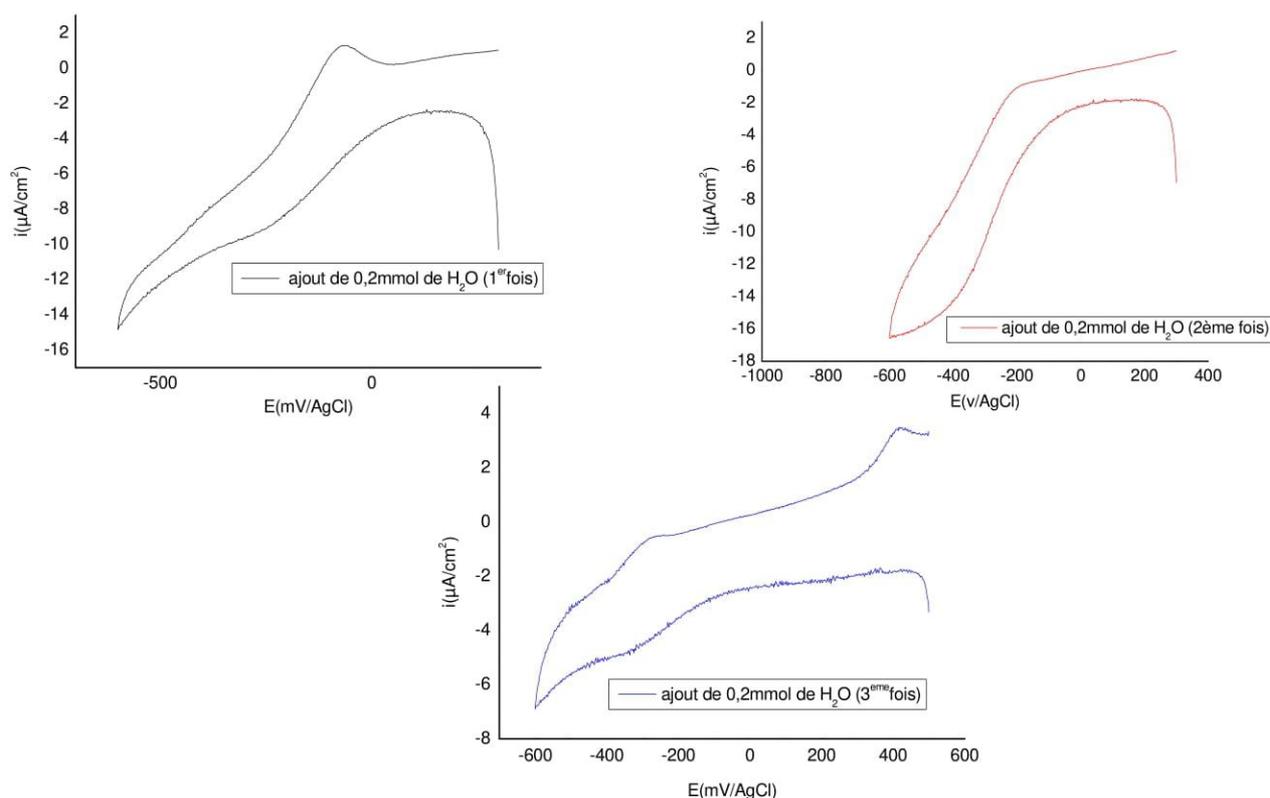


Figure VI. 6. Voltammogramme cyclique de l' $\text{In}(\text{OTf})_3$ (0.1mmol) sur l'électrode de **carbone vitreux** après chaque ajout d'eau, en milieu organique CH_3CN (10ml) en présence de l'électrolyte support Bu_4NBF_4 (33mg) , vitesse de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

VI.1. 5. Comportement électrochimique de l' $\text{In}(\text{OTf})_3$ dans le DMF

Le voltammogramme montre que ce composé est électrochimiquement stable. Un processus de réduction s'est produit au potentiel du pic de $-0,615\text{V}$, correspondant à la transformation de l' $[\text{In}^{\text{III}}(\text{OTf})_3]$ en $[\text{In}^0(\text{OTf})_3]$. On remarque également une large onde à -2.15V résultant de la forte concentration d'électrolyte (**Figure VI.7**).

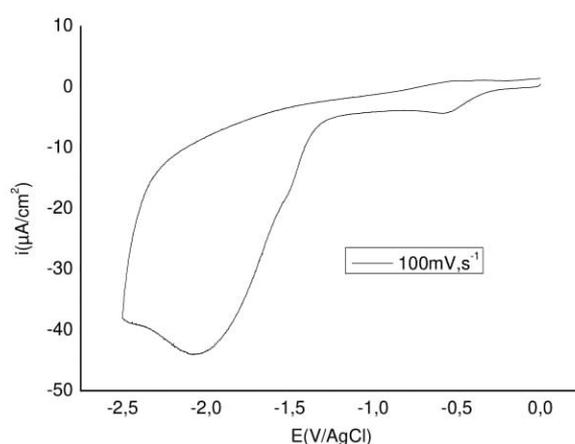


Figure VI. 7. Voltammogramme cyclique à l'électrode de **carbone vitreux** de l'**In (OTf)₃** (0.1mmol), en milieu organique **DMF** (10ml) en présence du sel de fond (33mg) , vitesse de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

VI.1. 5. 1. l'effet de l'eau sur les propriétés électrochimiques en DMF

Lors de l'ajout de 0,2 mmole d'eau à la cellule électrochimique pour la première fois, nous avons observé qu'un pic de réduction était enregistré à -0.615 V avec la disparition de la vague large observé en milieu anhydre en raison de la dilution du milieu.

Lors de l'ajout de 0,2 mmole d'eau à la cellule électrochimique à nouveau, nous n'avons enregistré aucun pic de réduction, ce qui signifie que la quantité d'eau est devenue suffisante pour affecter ses propriétés électrochimiques (Figure VI.8).

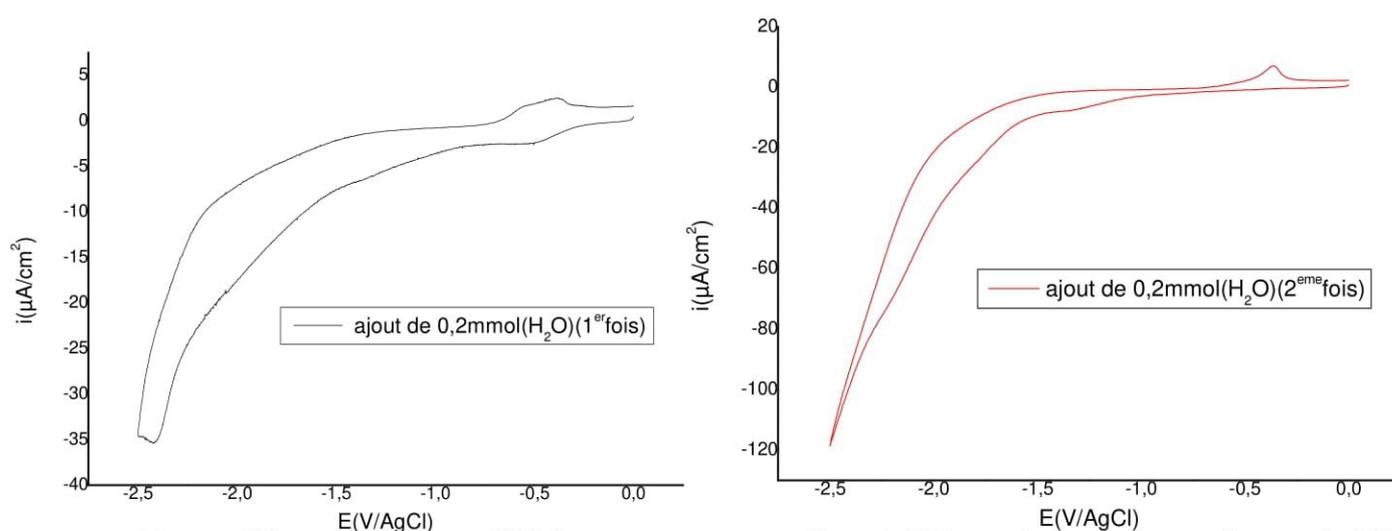
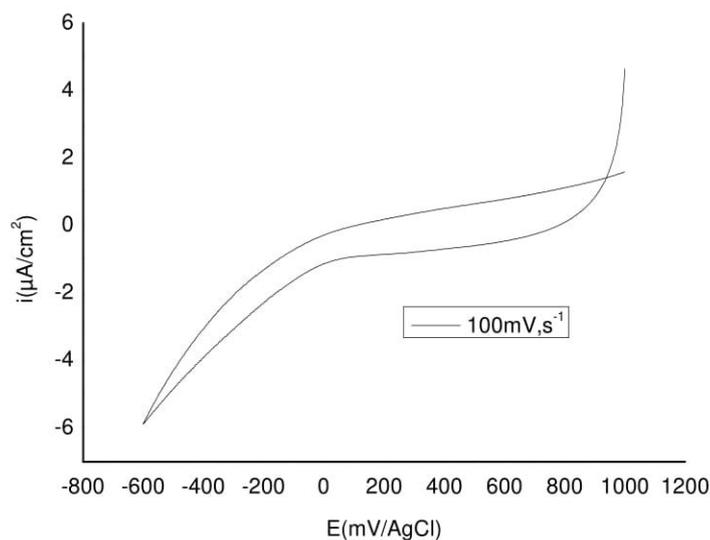


Figure VI.

8. Voltammogramme cyclique à l'électrode de **carbone vitreux** de l'**In (OTf)₃** (0.1mmol) après chaque ajout d'eau, en milieu organique **DMF** (10ml) en présence du sel de fond (33mg), vitesse de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

VI.1. 6. comportement électrochimique d' $\text{In}(\text{OTf})_3$ en THF

En raison de l'insolubilité du composé $\text{In}(\text{OTf})_3$ dans le tétrahydrofurane, aucune réponse n'a été observée pour étudier le comportement



électrochimique de ce dernier (**Figure VI. 9**).

Figure VI. 9. Voltamogramme cyclique de l' $\text{In}(\text{OTf})_3$ (0.1mmol) sur l'électrode de **carbone vitreux**, en milieu organique **THF** (10ml) en présence de Bu_4NBF_4 (33mg), vitesse de balayage $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

VI.1. 6. 1. l'effet de l'eau sur les propriétés électrochimiques en THF

Nous avons ajouté 0,2 mmol trois fois de suite à la cellule électrochimique sous d'azote et nous avons enregistré les voltammogrammes pour chaque addition avec les mêmes vitesses de balayage (**Figure VI.10**) où nous n'avons remarqué aucun point culminant.

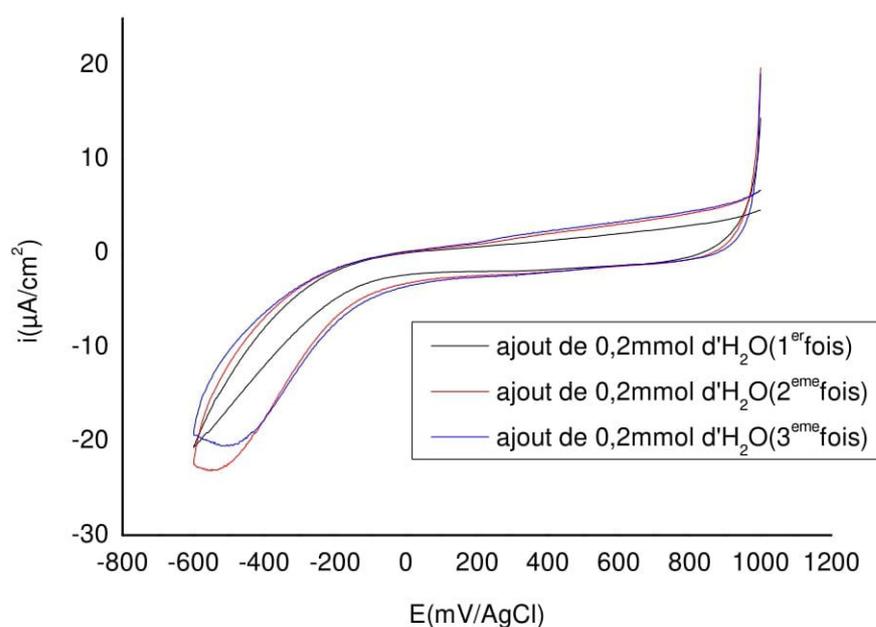


Figure VI. 10. Voltammogrammes cycliques de l' $\text{In}(\text{OTf})_3$ (0.1 mmol) sur l'électrode de carbone vitreux après chaque ajout d'eau, en milieu organique THF (10 ml) en présence de Bu_4NBF_4 (33 mg), vitesses de balayage $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

VI.2. Etude de comportement électrochimique de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$

L'étude du comportement électrochimique de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ a été réalisée par voltamétrie cyclique à une concentration de 0.2 mmol dans trois milieux (DMF, CH_3CN , et le THF) en présence de 33 mg de tétrabutylammonium tétrafluoroborate (Bu_4NBF_4) comme électrolyte support.

VI.2.1. Comportement électrochimique de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ dans le DMF

Le voltammogramme du $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ représenté dans la **Figure V.11** montre un pic à $+1.38\text{V}/\text{AgCl}$ obtenu à une vitesse de balayage de $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur une électrode de carbone vitreux en milieu organique (DMF) et en présence de Bu_4NBF_4 enregistré dans une gamme de tension allant de -2.5 à $+1.5\text{ V}/\text{AgCl}$,

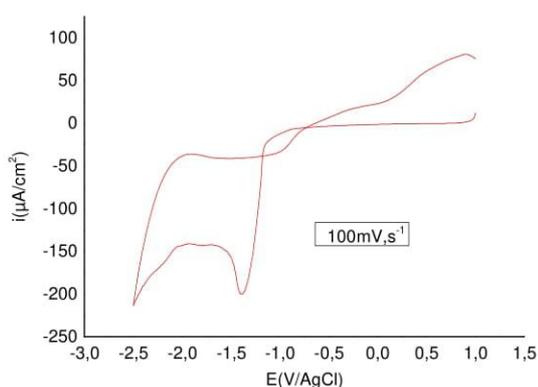


Figure VI. 11. Voltammogramme cyclique de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (0.1mmol) sur électrode de carbone vitreux en milieu organique DMF (10ml) en présence de Bu_4NBF_4 (33mg), vitesse de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

VI.2.1.1. Étude l'effet de l'eau

Pour étudier l'effet de l'eau sur les propriétés électrochimiques de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$, nous avons ajouté $0,2\text{ mmol}$ trois fois de suite à la cellule électrochimique sous d'azote et nous avons enregistré les voltammogrammes pour chaque addition avec la même vitesse de balayage (**Figure VI.12**)

Nous avons observé un seul pic à $+1.30\text{V}$ (léger décalage de potentiel vers positive), avec presque la même intensité de courant.

Nous pouvons résumer que le $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ n'est pas affectée par l'eau dans l'acétonitrile, un léger décalage de potentiel est dû à la concentration d'électrolyte et la résistance de la solution.

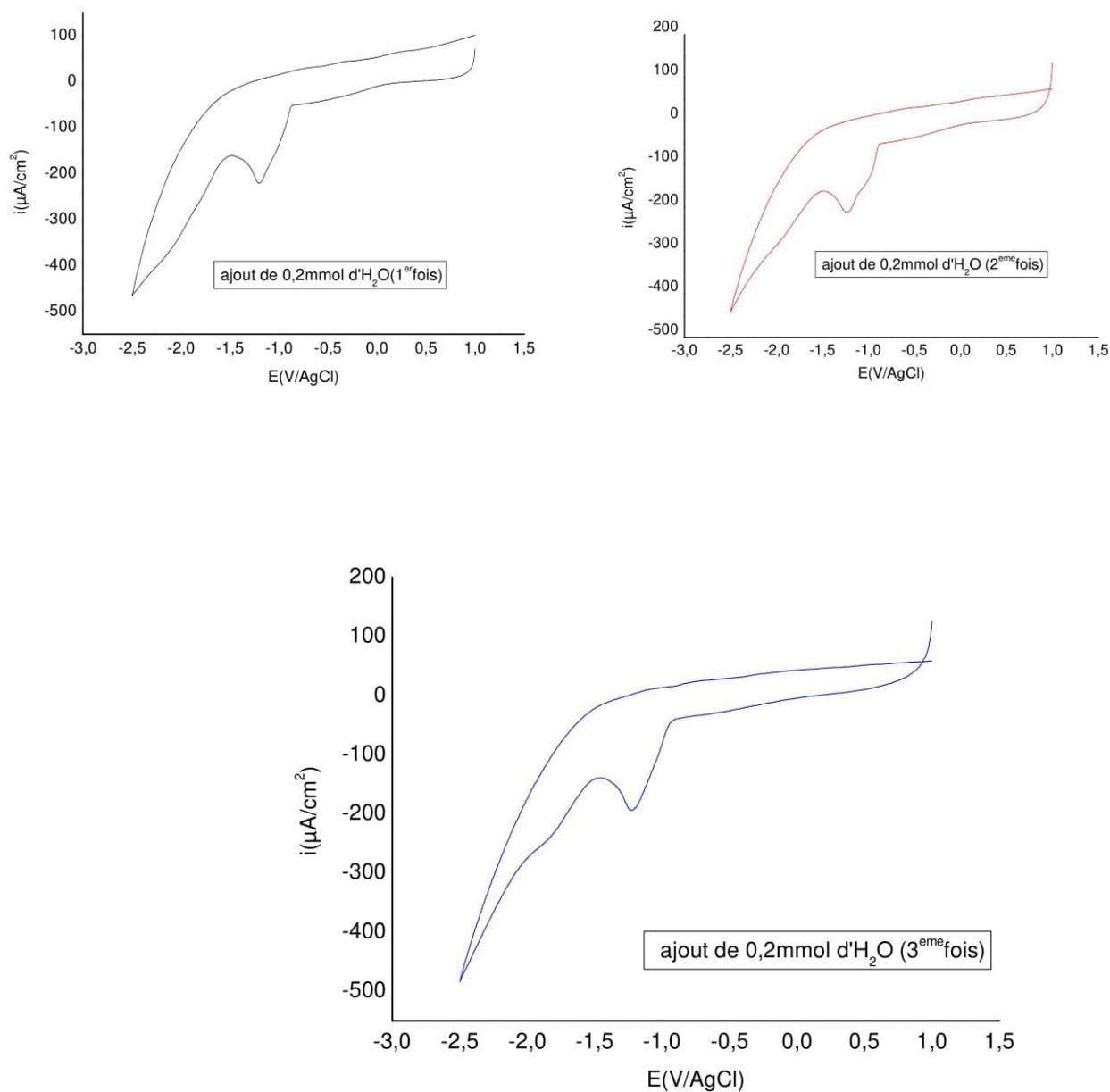


Figure VI. 12. Voltammogrammes cycliques de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (0.1mmol) sur électrode de carbone vitreux après ajout d'eau(3 fois), en milieu DMF (10ml) en présence de Bu_4NBF_4 (33mg), vitesse de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

VI.2.1.2. L'effet de TMEDA sur les propriétés électrochimiques

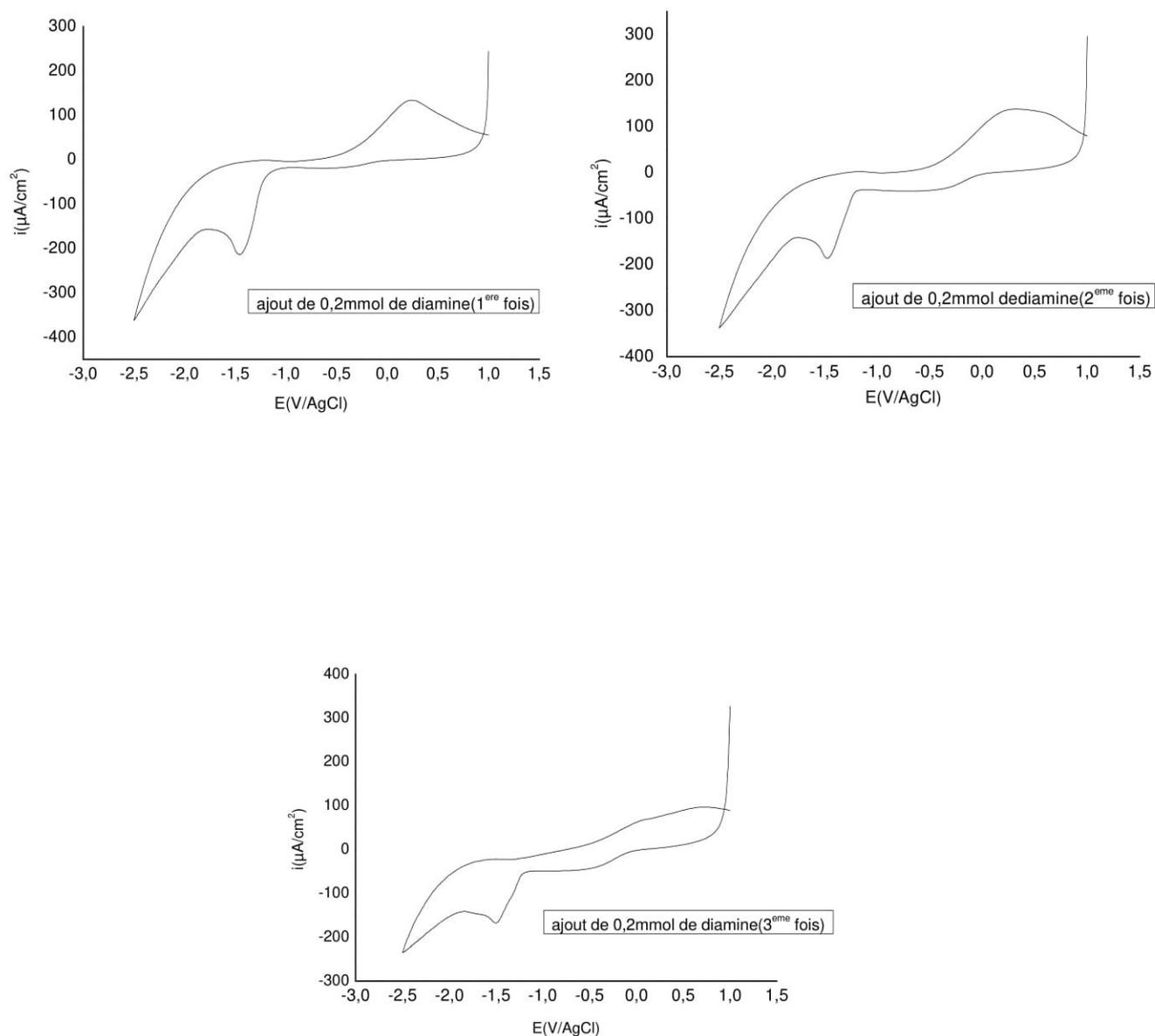


Figure VI. 13. Voltammogrammes cycliques de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (0.1mmol) sur électrode de carbone vitreux après ajout de TMEDA (3fois), en milieu DMF (10ml) en présence de sel de fond(33mg), vitesse de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

VI.2.2. Comportement électrochimique de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ dans CH_3CN

Pour mieux comprendre le mécanisme, des expériences de voltampérométrie cyclique du système catalytique et des substrats ont été menées pour étudier le potentiel redox (**Figure VI.14**). Deux pics d'oxydation du $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ ont été observés à $-1,560$ VSCE et $-0,790$ V/AgCl dans CH_3CN , tandis que deux pics de réduction sont apparus sur le balayage inverse à -0.203 V/AgCl et -1.000

V/AgCl. Le premier pic d'oxydation de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ était quasi-réversible, et un seul électron a été transféré dans le processus d'oxydation.

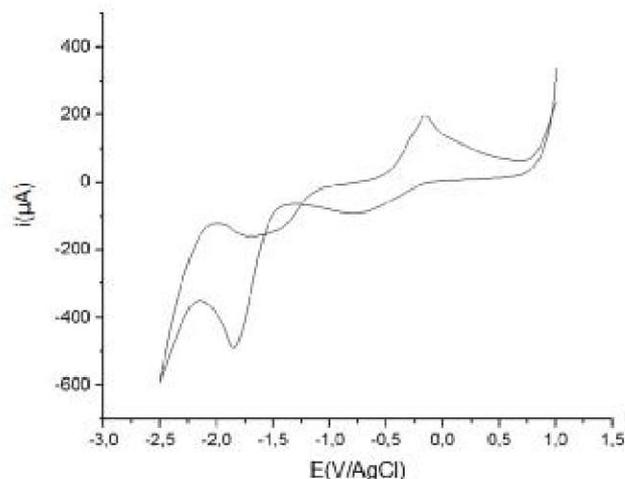


Figure VI. 14. Voltammogrammes cycliques de $\text{Fe}(\text{OTf})_2(0.1\text{mmol})$ sur électrode de carbone vitreux, en milieu CH_3CN (10ml) en présence de sel de fond (33mg), vitesse de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

VI.2.2.1. Étude l'effet de l'eau sur les propriétés électrochimiques de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$

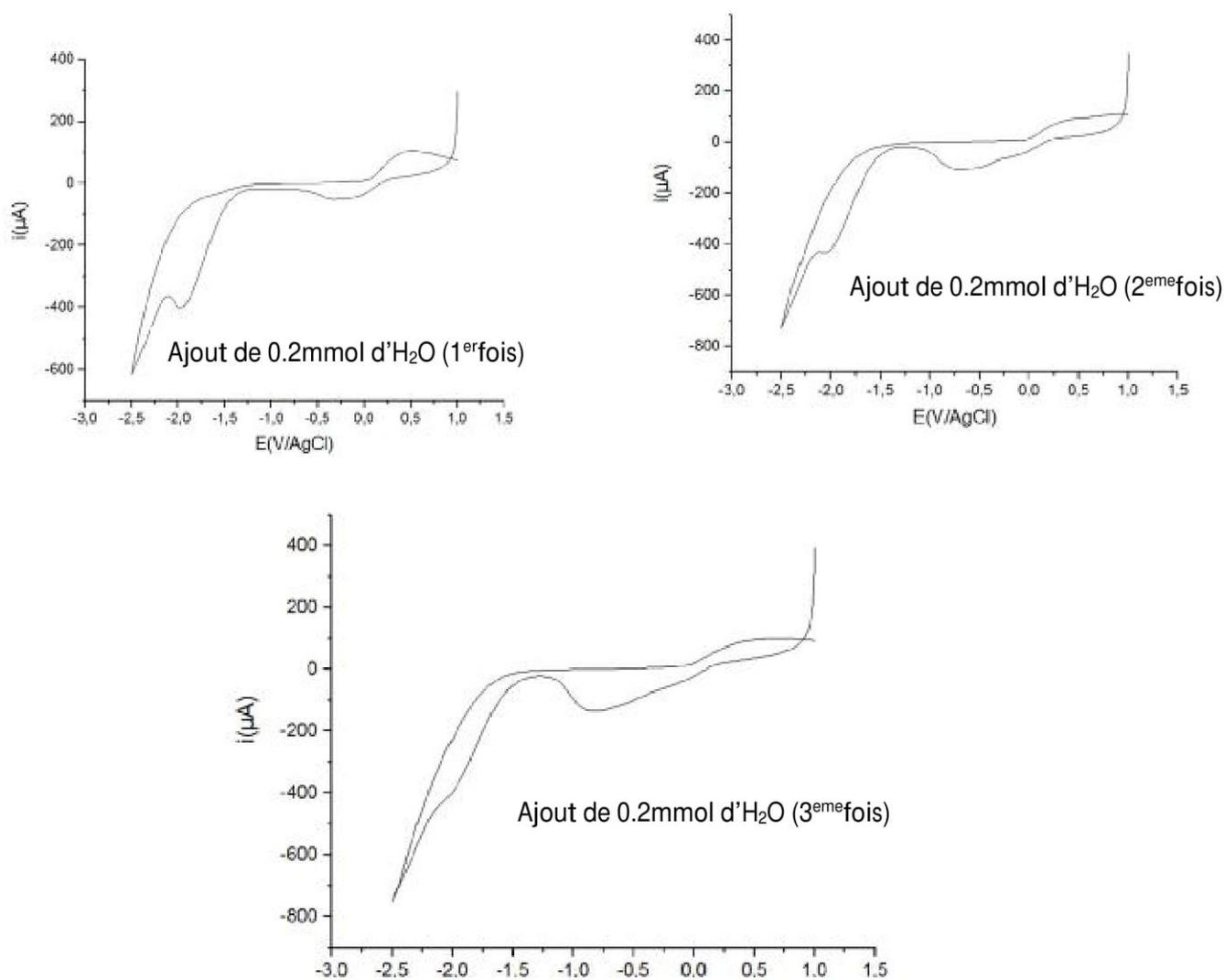


Figure VI. 15. Voltamogrammes cycliques de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (0.1mmol) sur électrode de carbone vitreux après ajout de l'eau (3fois), en milieu CH_3CN (10ml) en présence de Bu_4NBF_4 (33mg), vitesse de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

VI.2.2.2. L'effet de TMEDA sur les propriétés électrochimiques de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$

Après ajout de N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine, nous observons la disparition de la vague à $-0,202\text{ V}$ et l'apparition d'une autre vague à $-0,582\text{ V}$ (courbe bleue en trait plein). Logiquement, la conversion d'une espèce dicationique en une espèce monocationique doit s'accompagner d'un déplacement du potentiel de réduction vers des valeurs plus négatives. L'évolution observée sur la Figure VI.16 n'est donc pas surprenante. Il faut noter que dans les conditions de l'expérience, le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OTf})]$ est très instable. Son temps de demi-vie estimé sur la base du suivi par spectroscopie UV-visible est très court (2 à 4 min). Cette fugacité limite le nombre de voltampérogrammes enregistrés sur cette solution.

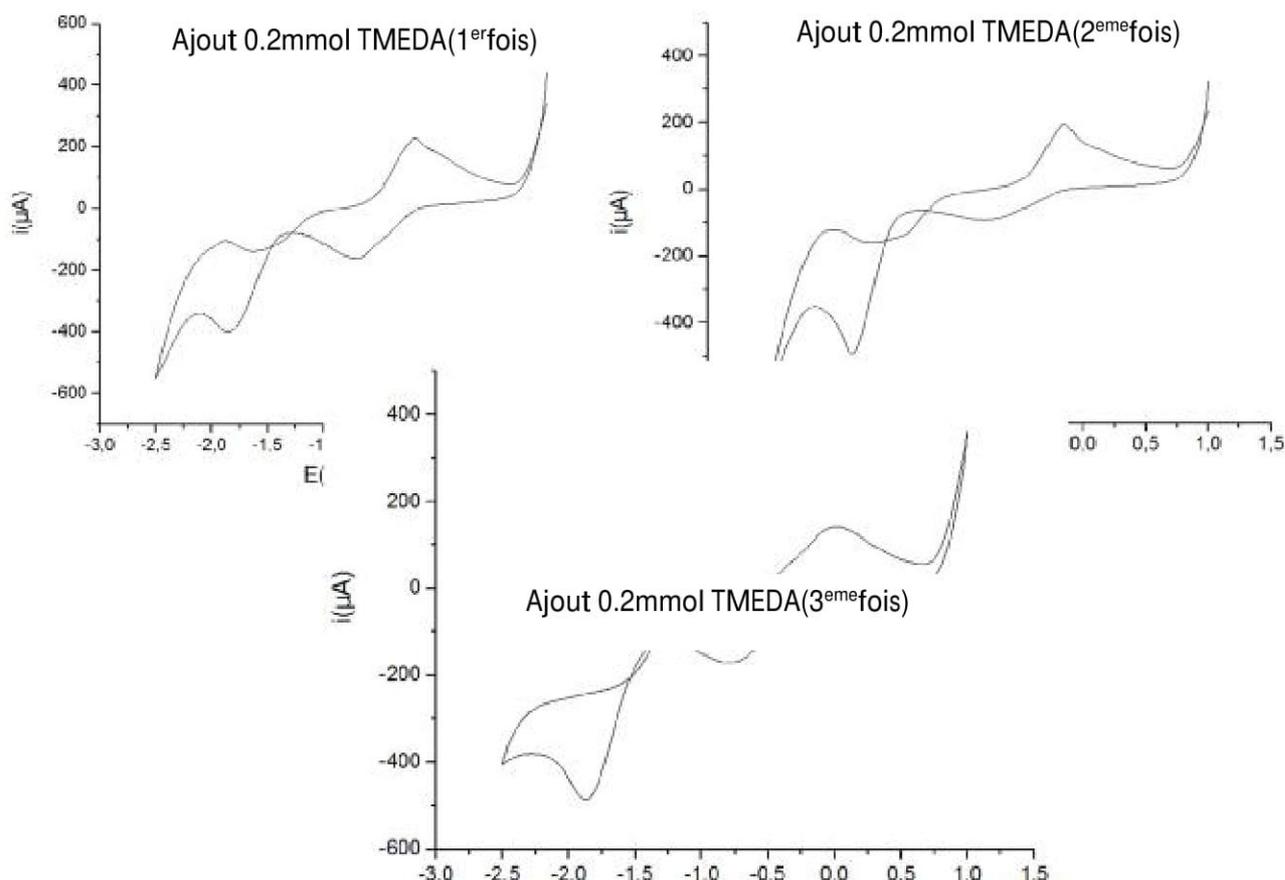


Figure VI. 16. Voltamogrammes cycliques de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (0.1mmol) sur électrode de carbone vitreux après ajout de TMEDA (3 fois), en milieu CH_3CN (10ml) en présence de Bu_4NBF_4 (33mg), vitesse de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

VI.2.3. Comportement électrochimique de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ dans le THF

Le comportement électrochimique du composé $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ dans le tétrahydrofurane n'a donné aucune réponse en raison de l'insolubilité de ce composé dans le THF (**Figure VI.17**).

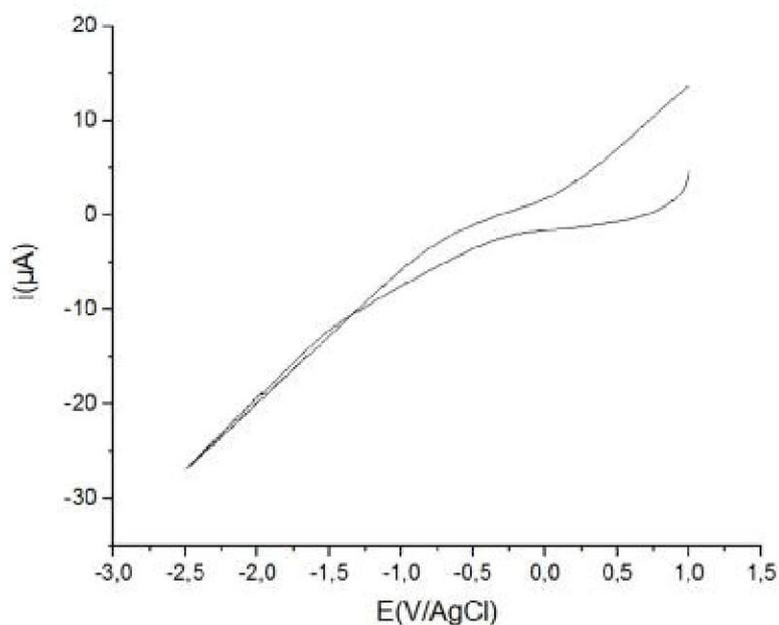


Figure VI. 17. Voltamogrammes cycliques de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (0.1mmol) sur l'électrode de carbone vitreux, en milieu THF (10ml) en présence de Bu_4NBF_4 (33mg), vitesse de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

VI.2.3.1. Étude l'effet de l'eau

Nous avons ajouté 0,2 mmol trois fois de suite à la cellule électrochimique sous azote et nous avons enregistré les voltamogrammes à chaque addition avec la même vitesse de balayage (**Figure V.18**) où nous n'avons remarqué aucun point culminant.

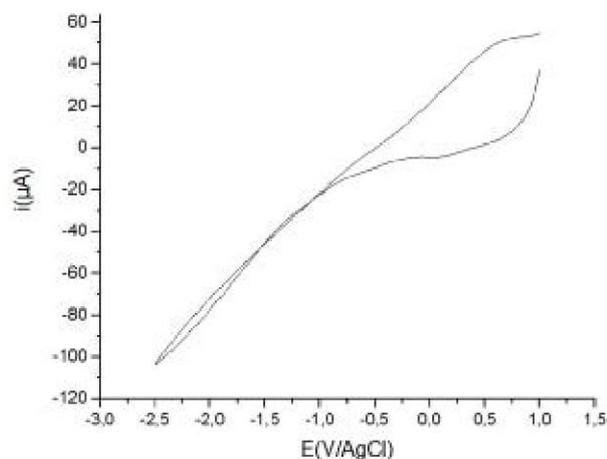


Figure VI. 18. Voltamogrammes cycliques de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (0.1 mmol) sur électrode de carbone vitreux après ajout de 0.2 mmol d'eau, en milieu THF (10 ml) en présence de Bu_4NBF_4 (33 mg), vitesse de balayage $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

VI.3. Etude de comportement électrochimique de $\text{Bi}(\text{OTf})_3$

VI.3.1. Comportement électrochimique de $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ en CH_3CN

Les voltamogrammes de $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ sont obtenus en imposant à l'électrode carbone vitreux un potentiel allant de -2.5 jusqu'à 0 mV avec différentes vitesses de balayage ($v = 20, 40, 60, 80, 100, 120 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), le balayage de potentiel se fait aller et retour c'est-à-dire on commence par un potentiel égale à 0 puis on impose un potentiel supérieur jusqu'on arrive à -2.5 mV. Après on fait un balayage dans le sens inverse, c'est-à-dire de -2.5 V à 0 V.

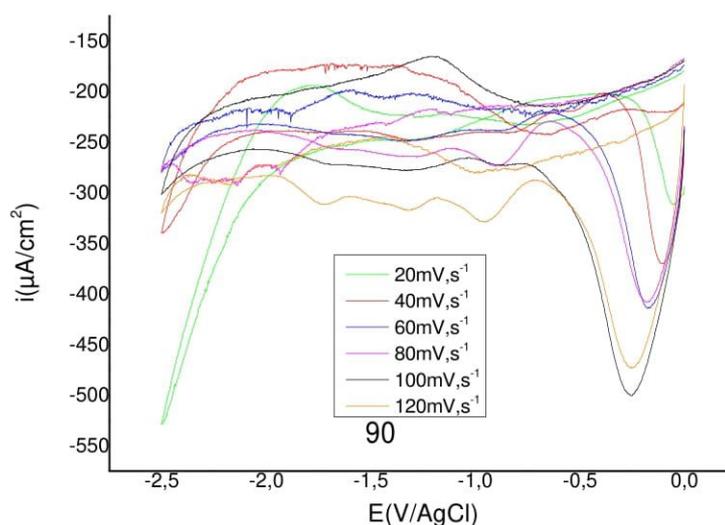


Figure VI. 19. Voltammogrammes cycliques sur électrode de carbone vitreux de $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ (0.2mmol), en milieu CH_3CN (10ml) en présence de Bu_4NBF_4 (33mg), vitesse de balayage ($v= 20, 40, 60, 80, 100, 120 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

L'exploration cathodique met en évidence l'électroréduction du bismuth +III en bismuth métallique sur l'électrode sous la forme d'une vague présentant un palier caractéristique d'un courant limite de diffusion. Cette réduction se réalise suivant la réaction



Elle est caractérisée par un potentiel de demi-vague égal à -170 mV/AgCl lors du balayage aller, et de -120 mV/AgCl lors du balayage retour. Le mur après le palier de réduction est dû à la réduction des protons dans ce milieu.

Un balayage inverse permet d'obtenir le voltampérogramme complet du système $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0$. Le voltampérogramme présente les caractéristiques d'un système proche d'un système rapide où le bismuth électrodéposé est réoxydable par inversion de potentiel sous la forme d'un pic de réoxydation centré sur un potentiel de -20 mV/AgCl. Le potentiel du pic de réoxydation est variable suivant la quantité de bismuth métal présent à l'électrode.

Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltammogrammes sont regroupés dans le tableau VI.4.

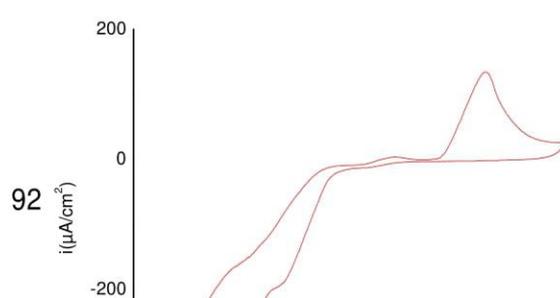
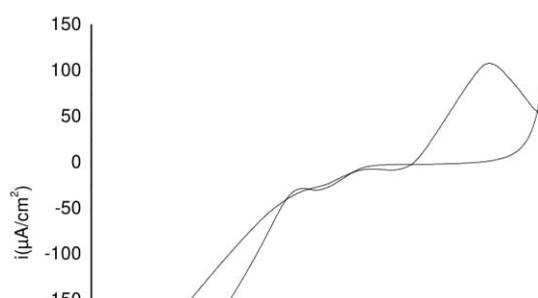
Tableau VI. 4. Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltammogrammes obtenus

Milieu	v mV/s	i_{pc} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_{pc} V
milieu organique :	20	-71	-0.058

	40	-134	-0.096
	60	-164	-0.174
	80	-137	-0.186
	100	-185	-0.258
	120	-128	-0.250

VI.3.1.1. Influence de l'eau

Des voltampérogrammes ont été enregistrés dans des solutions de $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ contenant différentes concentrations d'eau et de Bu_4NBF_4 . Initialement, la solution contient 0.2mmol d'eau. Des ajouts dosés d'une solution de $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ sont réalisés et des voltampérogrammes ont été enregistrés après chaque ajout Figure V. 19. Lorsque la concentration d'eau augmente, on remarque un décalage du couple $\text{Bi}(\text{III})/\text{Bi}(\text{II})$ vers des potentiels plus cathodiques. Le décalage important du potentiel standard apparent s'accompagne de l'apparition d'un second pic de réoxydation et de la diminution de la différence de potentiel entre le pic de réduction et le premier pic de réoxydation. Le pic supplémentaire est attribué à l'oxydation d'un produit issu de la dégradation de $\text{Bi}(\text{II})$. Ainsi, lorsque la concentration d'eau augmente, un couple plus rapide est observé, comme en témoigne l'écart réduit des potentiels du pic, mais la stabilité de l'europium au degré d'oxydation +II est moindre. Ce comportement pourrait être lié aux spéciations différentes de $\text{Bi}(\text{II})$ et $\text{Bi}(\text{III})$ en fonction de la concentration d'eau. Aux faibles concentrations d'eau, l'écart important entre les pics de réduction et d'oxydation semble traduire un réarrangement de la sphère de coordination du bismuth lors de sa réduction et donc un changement de mode de coordination des anions OTf^- . Aux fortes concentrations d'eau, la sphère de coordination du bismuth étant saturée de molécules d'eau, la spéciation de $\text{Bi}(\text{II})$ est probablement très proche de celle de $\text{Bi}(\text{III})$. La coordination par des molécules d'eau est en revanche très défavorable à la stabilité du degré d'oxydation II du Bismuth. Afin de valider ces hypothèses, des électrolyses ont été menées et la spéciation du bismuth au degré d'oxydation +II est étudiée.



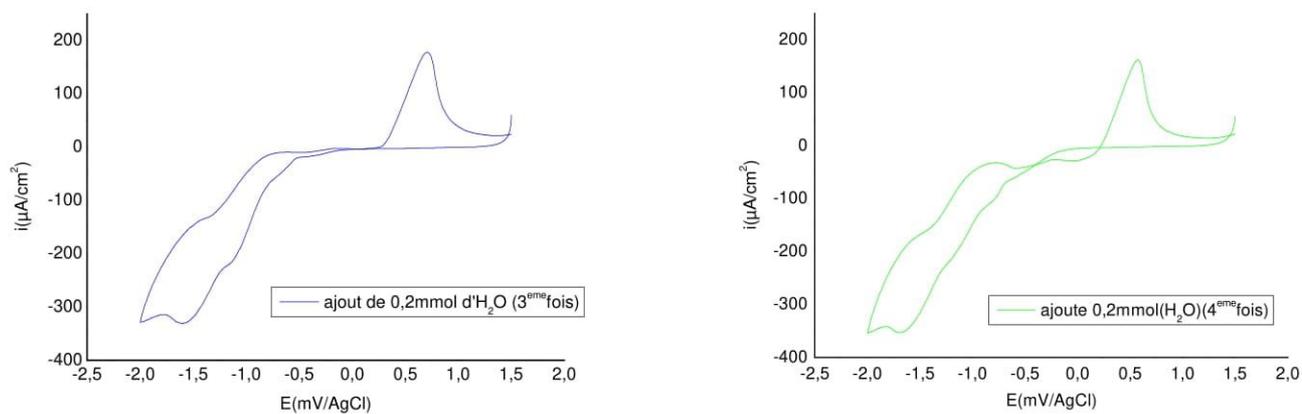


Figure VI. 20. Voltammogrammes cycliques sur l'électrode de carbone vitreux de $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ (0.1mmol) après chaque ajout d'eau, en milieu CH_3CN (10ml) en présence de Bu_4NBF_4 (33mg), vitesse de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

VI.4. Etude de comportement électrochimique de $\text{Fe}(\text{OTf})_3$

VI.4.1. Etude de comportement électrochimique de $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ dans CH_3CN

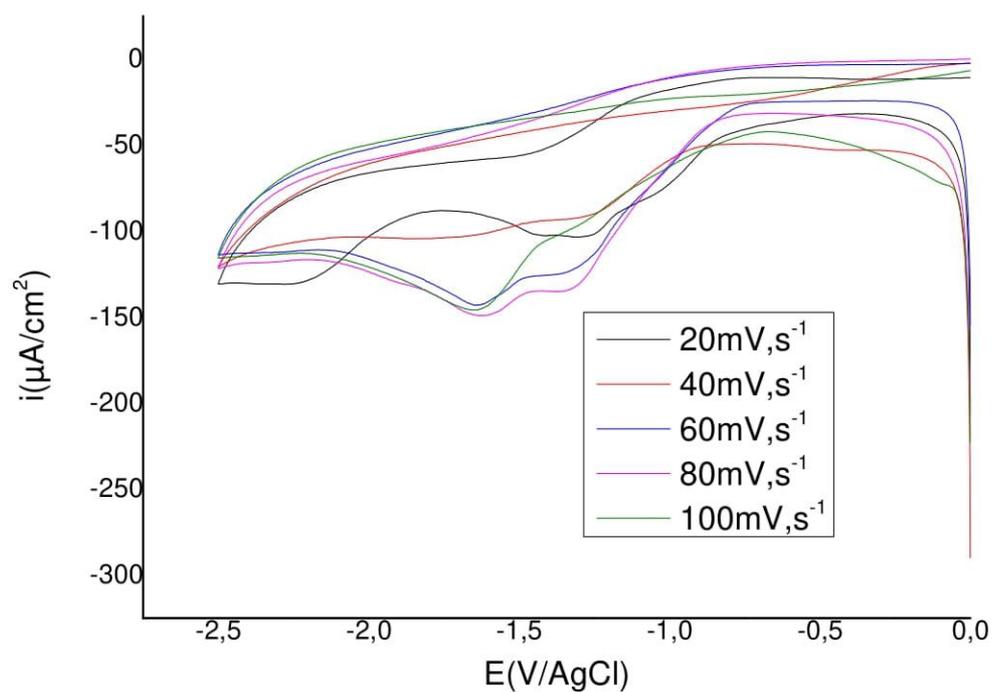


Figure VI. 21. Voltammogrammes cycliques sur l'électrode decarbone vitreux de $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ (0.1mmol), en milieu CH_3CN (10ml) en présence de Bu_4NBF_4 (33mg), vitesse de balayage ($v=20, 40, 60, 80, 100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

VI.4.1. Etude de comportement électrochimique de $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ dans le DMF

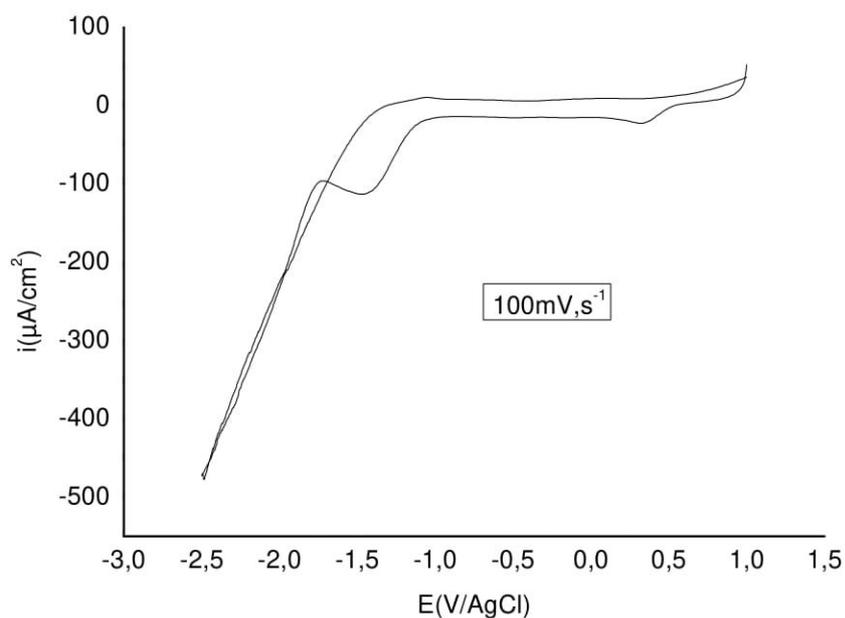


Figure VI. 22. Voltammogramme cyclique sur électrode decarbone vitreux de $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ (0.1mmol), en milieu DMF (10ml) en présence de Bu_4NBF_4 (33mg), vitesse de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

VI.5. Etude de comportement électrochimique de $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ dans le CH_3CN

VI.5.1. Voltamétrie cyclique

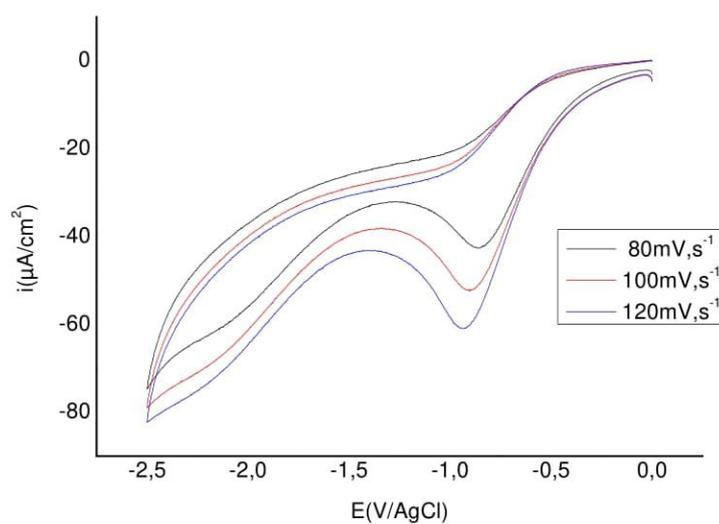


Figure VI. 23. Voltammogrammes cycliques sur l'électrode decarbone vitreux de $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ (0.1mmol), en milieu CH_3CN (10ml) en présence de Bu_4NBF_4 (33mg), vitesses de balayage ($v=80, 100, 120\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltamogrammes sont regroupés dans le tableau VI.5..

Tableau VI. 5. Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltamogrammes obtenus

Milieu	ν mV/s	i_{pc} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_{pc} mV
$\text{CH}_3\text{CN} + \text{Bu}_4\text{NBF}_4$ (33mg)	80	-10	-0.852
	100	-14	-0.9
	120	-16	-0.93

VI.5.2. Voltamétrie d'onde carrée

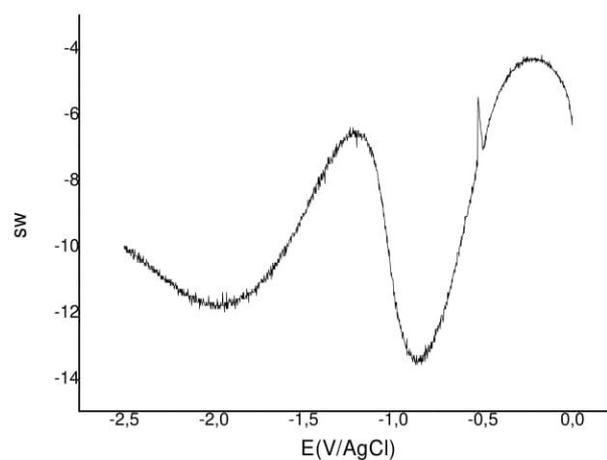


Figure VI. 24. Voltamogramme d'onde carrée sur l'électrode decarbone vitreux de $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ (0.1mmol), en milieu CH_3CN (10ml) en présence de Bu_4NBF_4 (33mg), step time 55ms, vitesse de balayage ($\nu=36.36\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Tableau VI. 6. Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltammogrammes obtenus

Milieu	v mV/s	i_p $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_p mV	Frequency Hz	Pulse height mV
milieu organique : $\text{CH}_3\text{CN}^+ \text{Bu}_4\text{NBF}_4$ (33mg)	100	-5.5	-0.854	50	25

VI.6. Utilisation des sels d'imidazolium comme électrolytes support

Pour mettre en évidence le rôle de l'eau dans les propriétés électrochimiques des liquides ioniques, nous avons choisi d'utiliser les deux sels d'imidazolium ioniques que nous avons synthétisés et purifiés au laboratoire de [SRCO] Synthèse, Réactivité et Catalyse Organométalliques de l'université de Strasbourg. **2a** et **2b** ont ainsi subi des procédures de séchage ou d'humidification par contact avec une quantité d'eau choisie, de façon à obtenir une série de produits à concentration en eau variable. Chaque échantillon a ainsi été préparé et la teneur en eau mesurée par la méthode Karl-Fischer (Annexe 2). L'ensemble de cette étude a été réalisé avec une électrode de travail de carbone vitreux à une température de 25 °C.

Les domaines d'électroactivité enregistrés pour chaque sel d'imidazolium à différentes teneurs en eau nous permettent de connaître la fenêtre électrochimique accessible. Il est parfois difficile de comparer directement les résultats avec ceux issus de la littérature puisque les auteurs ne précisent pas toujours la teneur en eau associée à leurs échantillons de sel d'imidazolium, ni la pureté. Globalement, nous pouvons remarquer que les domaines .

3^{EME} PARTIE

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre VII

Modes opératoires et caractéristiques spectrales des composés synthétisés

VII. Appareillage et méthodes

VII.1. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres ont été enregistrés sur des appareils à transformée de Fourier : **Spectromètre Bruker Avance III – 500 MHz** Cryo-Sonde Hélium X-¹H 5mm (avec ³¹P < X < ¹⁵N) Passeur automatique d'échantillons à la Faculté de Chimie de l'Université de Strasbourg. Seules les fréquences de ces appareils seront précisées dans les parties expérimentales. Les positions des pics (déplacements chimiques) sont données en échelle δ et exprimées en parties par million (ppm). Les spectres sont enregistrés dans les CDCl₃, CD₃CN et DMSO-d₆. Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz). Les notations suivantes sont utilisées : s : singulet, sL: singulet large, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, m : multiplet, dd : doublet dédoublé, td : triplet dédoublé, qd : quadruplet dédoublé, ddd : doublet de doublet dédoublé.

VII.2. Electrospray ionisation (ESI)

Spectromètres de masse : MicroTOF(I) et MicroTOF(II) focus (BRUKER, Germany) équipés d'une source Electrospray (ESI) :

- Ils permettent d'analyser des composés de polarité variée, sur une gamme de masse importante (m/z de 100 à 20 000).
- Ils permettent en outre de mesurer la masse exacte des molécules et de connaître leur composition élémentaire.
- Ils sont adaptés à la plupart des composés organiques et supramoléculaires, ainsi qu'aux complexes organométalliques.

VII.3. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées sur un appareil « Flash 2000 » de ThermoFisher Scientific pour l'analyse simultanée des éléments C, H et N sur environ 1 mg (prise typique) d'échantillons solides ou liquides. Deux prises sont en général réalisées par échantillon à la Faculté de Chimie de l'Université de Strasbourg, France.

VII.4.Électrochimie

L'étude des propriétés électrochimiques a été effectuée par Voltamétrie cyclique. Le montage utilisé se compose d'une cellule en verre à doubles parois thermostatée munie d'un couvercle permettant l'introduction de trois électrodes :

- une électrode de travail (carbone vitreux)
- des électrodes de référence (électrode de calomel saturé et AgCl)
- une contre-électrode (électrode à fil de platine)

les courbes intensité-potentiel sont enregistrées par un potentiostat type voltalab PGZ-402 assisté par un micro-ordinateur Les solvants utilisés sont L'acétonitrile (CH₃CN), DMF, THF, et la concentration des produits étudiés dans le solvant et de l'ordre 10⁻³M

L'électrolyte support utilisé dans notre étude est le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (Bu₄NBF₄) sa concentration dans le solvant est égale à 10⁻¹M Le voltammogramme de l'électrolyte support est enregistré entre 0 et 1400 mV/ECS sur une électrode de carbone vitreux, $v=100\text{mV/s}$.

VII.5.Conditionnement des solvants, réactifs et électrolytes support

VII.5.1. Solvants

Les solvants utilisés pour le tracé des courbes électrochimiques et pour les électrolyses sont de la qualité «HPLC », les autres solvants et réactifs sont de qualité « synthèse » (fournisseur Sigma-Aldrich).

VII.5.2. Réactifs

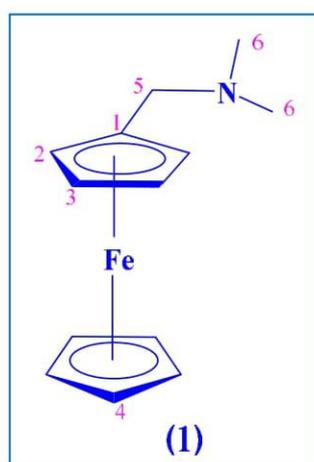
Le 1-méthylbenzimidazole (Alfa-Aesar, 99 %), la 2,4,6-triméthylaniline (Sigma-Aldrich, 98 %), l'acidephosphorique (Alfa-Aesar, 85 % m/m dans l'eau), le formaldéhyde (Sigma-Aldrich, 37 %), l'iodométhane (Sigma-Aldrich, 99 %), le ferrocène (Sigma-Aldrich, 99 %), le méthylène-bis-diméthylamine (Sigma-Aldrich, 97 %), le chlorure d'ammonium (Sigma-Aldrich, 97 %), le tétrafluoroborate de tétra-*n*-butylammonium (Sigma-Aldrich, 99 %), la 2,6-diisopropylaniline (Sigma-Aldrich, 97 %), le glyoxal (Alfa-Aesar, 40 % m/m dans H₂O), l'hexafluorophosphate de potassium (Alfa-Aesar, 97 %), le 1-Méthylimidazole (Sigma-Aldrich, 99 %), l'iodométhane (Sigma-Aldrich, 99,0 %), l'isobutylamine (Alfa-Aesar, 99 %), la *n*-propylamine (Sigma-Aldrich, 98 %), l'iodure de cuivre (Acros, 98 %), leSilica gel (Sigma-Aldrich, 99 %) et le tétrafluoroborate de sodium (Alfa-Aesar, 99 %) ont été utilisés sans purification préalable.

VII.5.3. Électrolytes supports

Le tétrafluoroborate de tétra-n-butylammonium (Bu_4NBF_4) a été synthétisé en ajoutant une quantité stœchiométrique d'acide tétrafluoroborique (HBF_4 , 48 % dans H_2O , Sigma-Aldrich) à une solution d'hydroxyde de tétra-n-butylammonium (TBAOH, 40 % dans H_2O , Alfa-Aesar). La solution obtenue est laissée sous agitation pendant 2 h. Après filtration, l'électrolyte support récupéré est recristallisé deux fois dans l'acétone, puis séché à l'étuve pendant 48 h et y est conservé à température $120\text{ }^\circ\text{C}$.

VII.6. Protocoles expérimentaux:

Synthèse de diméthylaminométhylferrocène



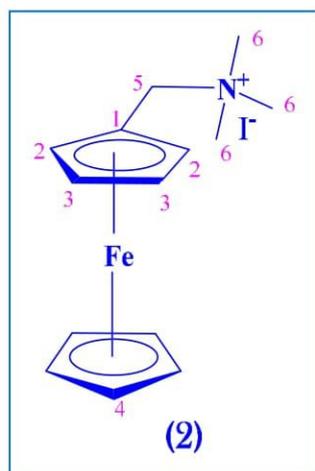
Dans un ballon à tricol de 500ml équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur magnétique et adapté à un courant d'azote continu, on y introduit (20g, 0.108 mole) de ferrocène, (18.49 g, 0.181 mole) de méthylène-bis-diméthylamine, (19.01g, 0.194 mole) d'acide orthophosphorique et 171.2 ml d'acide acétique. Le mélange est chauffé (100°C) dans un bain d'huile sous forte agitation magnétique et sous un flux d'azote pendant 5 heures. La solution obtenue, de coloration marron foncé, est refroidie à température ambiante et diluée avec 225 ml d'eau distillée. Le ferrocène non réagi est extraite trois fois avec 160ml d'éther, et la couche aqueuse obtenue est refroidie dans un bain de glace et rendue fortement alcaline par l'addition de pastilles d'hydroxyde de potassium. Une couche huileuse noire de l'amine ferrocénique tertiaire est apparue à la surface de la solution alcaline. Cette couche est redissoute par l'addition d'une quantité supplémentaire d'eau.

Le mélange obtenu est extrait par 3 x 250 ml d'éther. La solution organique obtenue est lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de sodium. Après l'évaporation de l'éther, on obtient un liquide visqueux de diméthylaminométhylferrocène, de couleur rouge foncé (Rendement, 92%).

RMN¹H (500 MHz, CDCl₃) δ, ppm= 2.16 (s, 6H), 3.27 (s, 2H), 4.10 (s, 5H) et 4.16 (s, 4H)

RMN ¹³C (126 MHz, CDCl₃) δ, ppm= 83.49(1C, C1), 70.21(2C, C2), 68.58(5C, C4), 68.12(2C, C3), 59.32(1C, C5), 44.91(2C, C6).

Synthèse de ferrocénylméthyltriméthylammonium



Une quantité de (22.13 g, 0.09 mole) de N-diméthylaminométhylferrocène (1) est dissoute dans 30 ml de méthanol et chauffée dans un bain d'eau bouillante pendant 5 minutes. Une quantité de 21.68 ml (49.437 g 0.348 mole) d'iodométhane est ajoutée goutte à goutte à la solution (la réaction est exothermique et l'addition rapide peut causer des ébullitions brutales).

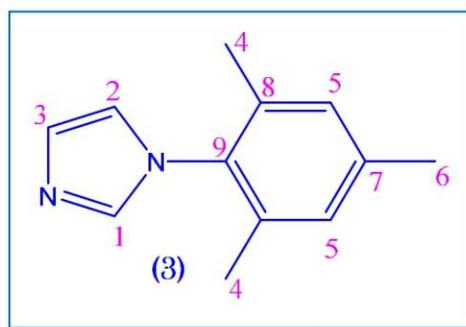
L'iodure du ferrocénylméthyltriméthylammonium obtenu et refroidi à température ambiante et versé dans un b cher d'un litre, devient solide par l'addition de 350 ml d'éther. Le solide obtenu est filtré, lavé avec de l'éther et séché à température ambiante. On obtient un précipité jaune d'iodure du ferroc nylm thyltrim thylammonium(2) (Rendement, 94%)

RMN¹H(500 MHz, CDCl₃) δ, ppm= 4.90 (s, 2H), 4.57 (m, 2H), 4.34 (m, 2H), 4.30 (s, 5H), 3.31 (s, 9H).

RMN ¹³C (126MHz, CDCl₃) δ, ppm= 72.32 (1C, C1), 72.24 (2C, C2), 70.77 (2C, C3), 69.68 (5C, C4), 67.22 (2C, C5), 52.72 (3C, C6).

ESI-MS : m/z [M*]⁺ (C₉H₂₀N) calcd : 142.1590, found : 142.1589

Synthèse de 1-mésityl-1H-imidazole

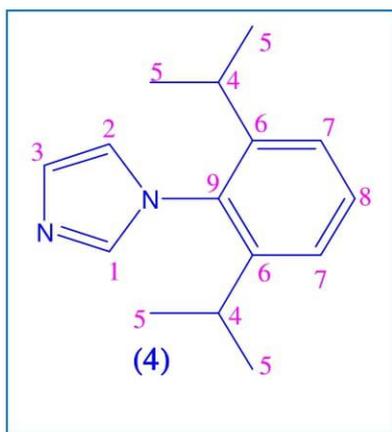


Synthèse du 1-mésityl-1-H-imidazole: à une solution de 2,4,6-triméthylaniline (8 g, 0,06 mole) dans du méthanol (15 ml) est ajoutée une solution de glyoxal (40%) (2,74 ml, 40% dans l'eau, 0,06 mol). Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à ce qu'un solide se forme. Ensuite, du chlorure d'ammonium solide (1,605 g, 0,03 mol), du formaldéhyde (37%) (1,6 ml 37% dans de l'eau, 60 mmol) et du méthanol (40 ml) sont ajoutés, et le mélange est chauffé à reflux pendant une heure. Après une heure, de l'acide phosphorique (1,4 ml d'une solution à 85%) est ajouté goutte à goutte et le mélange est chauffé à reflux pendant huit heures supplémentaires. Après refroidissement à température ambiante, de la glace (30 g) est ajoutée et la solution est amenée à un pH de 9 avec de l'hydroxyde de potassium (40% dans l'eau). Le mélange suivant est extrait à plusieurs reprises avec de l'éther méthylique. La phase étherée est séchée sur du sulfate de magnésium anhydre et le solvant est éliminé sous vide pour former un solide brun qui est filtré et lavé avec des hexanes (Rendement, 64%).

RMN¹H(500 MHz, CDCl₃) δ , ppm=8.29 (s, 1 H), 7.82-7.84 (dd, 1 H), 7.27-7.29 (dd, 1 H), 7.02 (s, 2H), 2.30 (s, 3 H), 2.26 (s, 6 H) ppm.

RMN ¹³C (126 MHz, CDCl₃) δ , ppm= 137.47 (1C, C1), 136.33 (1C, C9), 133.56 (1C, C7), 132.21 (2C, C8), 127.66 (1C, C3), 127.31 (2C, C5), 118.47 (1C, C2), 20.91 (1C, C6), 18.21 (2C, C4).

Synthèse de 1-(2,6-diisopropylphényl)-1H-imidazole



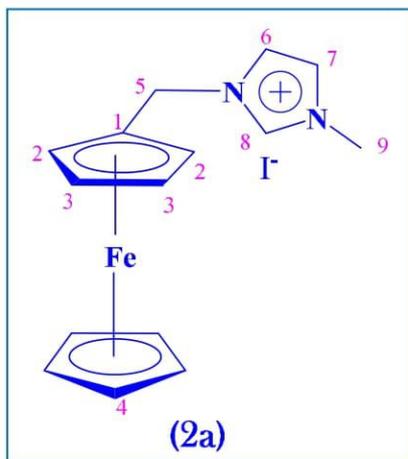
De la 2,6-diisopropylaniline (17,73 g, 100 mmol) et une solution de glyoxal à 40% (5,8 g, 100 mmol) sont ajoutées au MeOH (200 ml) dans un ballon à tricol de 500 ml et sont agitées à température ambiante pendant 20 h. Après réaction, un solide jaune vif apparaît. Du formaldéhyde (37%) (6,3 g, 210 mmoles) et du chlorure d'ammonium (10,7 g, 200 mmoles) sont ajoutés au mélange réactionnel. Le mélange est chauffé dans un bain d'huile à reflux dans une atmosphère de N₂ pendant 1 h. De l'acide phosphorique (85%) (20,58 g, 210 mmol) est ajouté au mélange réactionnel via une ampoule à brome (1 goutte par seconde) et réagit davantage à reflux pendant 12 h dans une atmosphère de N₂. La réaction est contrôlée par CCM (n-hexane / acétate d'éthyle, 1: 1, v / v). Lorsque la couleur devient sombre, le solvant du mélange est évaporé par un évaporateur rotatif à 50 ° C. Après refroidissement à température ambiante, le mélange est versé dans un bécher de 1 L dans un bain de glace. Une solution aqueuse de KOH 2M (environ 250 ml) a été déposée dans le mélange et agitée jusqu'à ce que le pH devienne 9. Le mélange obtenu est grumeleux, de couleur brun-noir.

Le mélange réactionnel est extrait 3 fois avec 150 ml de l'éther. La couche organique collectée (brun rougeâtre) est lavée avec de la saumure (150 ml) puis avec l'eau distillée (150 ml) et séchée sur du sulfate de magnésium anhydre. Après séchage, le solvant est évaporé à travers un évaporateur rotatif. Le produit brut obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant de l'hexane / acétate d'éthyle (1: 1, v / v) comme éluant. Le produit obtenu, le 1-(2,6-diisopropyl)-1H-imidazole (solide brun foncé), est séché sous pression réduite à température ambiante (Rendement, 72%).

RMN¹H (500 MHz, DMSO-d₆) δ = 7.71(s, 1 H), 7.47(m, 1 H), 7.34 (m, 2 H), 7.27 (s, 1 H), 7.11 (s, 1 H), 2.24 (m, 2 H), 1.09 (d, 12 H) ppm.

RMN¹³C (126 MHz, DMSO-d₆) δ = 145.88(2C, C6), 138.73(1C, C1), 132.97(1C, C9), 129.67(1C, C3), 128.77(1C, C8), 123.64(2C, C7), 122.04(1C, C2), 27.99(2C, C4), 23.99(4C, C5) ppm.

Synthèse d'iodure de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-méthyl-imidazolium

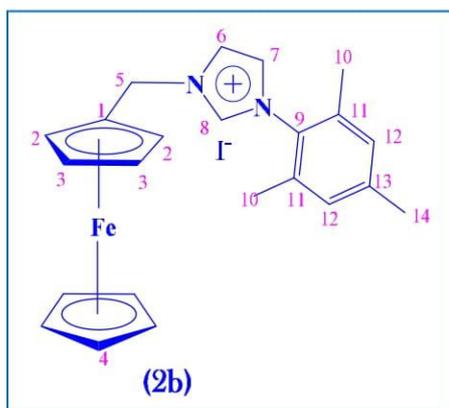


Une solution d'iodure de (ferrocénylméthyl) triméthylammonium 1 (5 g, 13,00 mmol) et le méthylimidazole approprié (14,3 mmol) dans du MeCN anhydre (100 ml) est chauffée à reflux pendant 18 h. La solution refroidie est versée dans de l'eau (75 ml) et est extraite avec du chloroforme (3 x 50 ml). Les extraits ont été lavés avec de l'eau (2 x 50 ml), séchés (MgSO₄) et évaporés pour donner une huile orange. De l'éther diéthylique (50 ml) est ensuite ajouté et les sels souhaités précipitent par grattage. Le solide jaune est recueilli par filtration, lavé avec de l'éther diéthylique et séché à température ambiante (Rendement, 72%).

RMN¹H (500 MHz, CDCl₃) δ = 4.04 (s, 3H). 4.25 (s, 7H), 4.47 (s, 2H), 5.36 (s, 2H), 7.27 (s, 1H), 7.32 (s, 1H). 9.93 (s, 1H).

RMN¹³C (126 MHz, CDCl₃) δ = 37.16 (1C, C9). 50.2 (1C, C5), 69.35-78.4 (Cp C-H et Cp C-C), 121.51 (1C, C6), 123.2 (1C, C7), 136.26 (1C, C8).

Analyse élémentaire: C₁₅H₁₇N₂IFe: Théorique C, 44.15; H, 4.2%; Expérimental: C, 44.20; H, 4.18%.

Synthèse d'iodure de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-mésityl-imidazolium

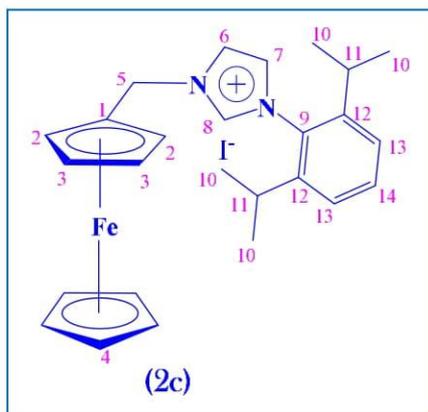
Un ballon Schlenk de 100 ml équipé d'un condenseur à reflux est chargé avec une barre d'agitation, composé **(2)** (8 g, 20 mmol), 1- (mésityl) imidazole (4,228 g, 23 mmol) et CH₃CN sec (50 ml). La solution résultante est chauffée à reflux pendant 24 h, période pendant laquelle une couleur brun foncé se forme. Ensuite, les substances volatiles sont éliminées sous pression réduite et le solide brun résultant est extrait avec du CH₂Cl₂ (25 ml) puis lavé avec de l'eau distillée (5 x 10 ml) pour éliminer la matière de départ n'ayant pas réagi. La couche organique est recueillie, évaporée sous pression réduite et le solide brun résiduel est lavé avec Et₂O (3 x 5 ml). La recristallisation est réalisée avec CH₂Cl₂ / Et₂O (1: 5 v: v) à -20°C donne le produit souhaité sous forme de cristaux jaunes (Rendement, 83%).

RMN¹H (500 MHz, DMSO-d₆) δ = 1.98 (s, 6H); 2.32 (s, 3H); 4.25-4.28 (s, 7H); 4.46 (s, 2H); 5.27 (s, 2H.); 7.14 (s, 2H); 7.91 (s, 1H); 8.05 (s, 1H).; 9.47 (s, 1H) ppm.

RMN¹³C (126 MHz, DMSO-d₆) δ = 16.92 (2C, C10); 20.61 (1C, C14); 48.9 (1C, C5); 68.63(5C, C4); 68.78 (2C, C3); 68.97 (2C, C2); 81.1 (1C, C1). 123.02 (2C, C12); 123.97 (2C, C11); 129.28 (1C, C13); 131.2 (1C, C9); 134.24 (1C, C7); 136.95 (1C, C6); 140.31 (1C, C8) ppm.

Analyse élémentaire: C₂₃H₂₅N₂IFe(M): Théorique C, 53.93; H, 4.92; N, 5.47%; expérimental: C, 53.81; H, 4.93; N, 5.42.

Synthèse d'iodure 1-(Ferrocénylméthyl)-3-(2,6-diisopropylphényl)-imidazolium

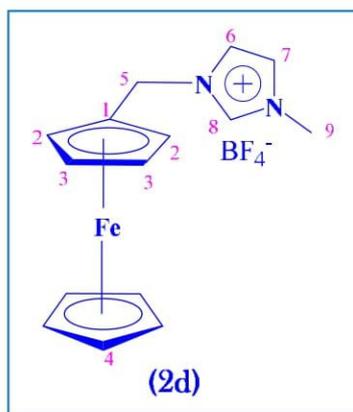


Un ballon Schlenk de 100 ml équipé d'un condenseur à reflux est chargé avec une barre d'agitation, $[(\text{Cp}_2\text{Fe})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3][\text{I}]$ (8 g, 20 mmol), 1-(2,6-diisopropylphényl)-1H-imidazole (4,228 g, 23 mmol) et CH_3CN sec (50 ml). La solution résultante est chauffée à reflux pendant 24 h, période pendant laquelle une couleur brune foncée se forme. Ensuite, les substances volatiles sont éliminées sous pression réduite et le solide brun résultant est extrait avec du CH_2Cl_2 (25 ml), puis lavé avec de l'eau distillée (5 x 10 ml) pour éliminer la matière de départ n'ayant pas réagi. La couche organique est recueillie, évaporée sous pression réduite et le solide brun résiduel est lavé avec Et_2O (3 x 5 ml). La recristallisation est réalisée avec $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{Et}_2\text{O}$ (1: 5 v: v) à -20°C (rendement, 64%).

RMN ^1H (500 MHz, DMSO-d_6) δ = 1.08 (s, 12H); 2.9 (s, 2H); 4.24-4.37 (s, 7H); 4.49 (s, 2H); 5.29 (s, 2H); 6.55 (s, 1H); 7.44 (s, 2H); 7.64 (s, 1H); 8.05 (s, 1H); 9.63 (s, 1H) ppm.

RMN ^{13}C (126 MHz, DMSO-d_6) δ = 15.91 (4C, C10); 24.26 (2C, C11); 51.81 (1C, C5); 65.28 (Cp); 66.42 (2C, C12); 69.44 (2C, C13); 70.51 (1C, C14); 131.2 (1C, C9); 72.42 (1C, C7); 73.63 (1C, C6) ppm.

Synthèse de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-méthyl-imidazolium BF₄⁻



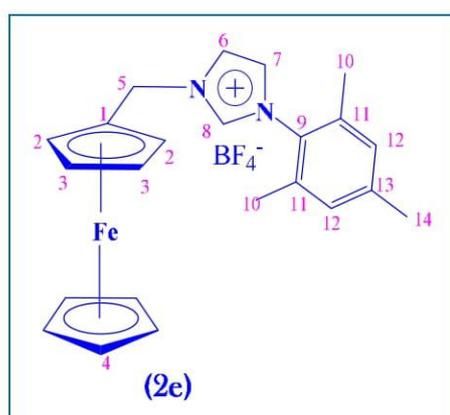
A une suspension d'iodure de 1-(ferrocénylméthyl)-3-méthyl-imidazolium **2a** (0,1 mmol) dans le chloroforme (1,0 ml) est ajouté du tétrafluoroborate de sodium NaBF₄⁻ (0,1 mmol). Après une agitation pendant 30 min, le mélange réactionnel est filtré sur célite et le solvant est éliminé sous pression réduite. La recristallisation dans le mélange Hex / CH₂Cl₂ donne le produit souhaité (2d) sous forme d'un solide blanc avec un rendement 94%.

RMN ¹H (CDCl₃, δ, ppm): 4.02 (s, 3H), 4.22 (s, 7H), 4.43 (s, 2H), 5.36 (s, 2H), 7.28 (s, 1H), 7.31 (s, 1H), 9.91 (s, 1H) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, δ, ppm): 37.14 (1C, C9), 49.7 (1C, C9), 69.31 (5C, C4), 78.5 (1C, C1), 121.42 (1C, C6), 123.2 (1C, C7), 135.9 (1C, C8) ppm.

RMN ¹⁹F (CD₃CN, δ, ppm): -153.02 (BF₄) ppm

Synthèse de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-mesityl-imidazolium BF₄⁻



A une suspension d'iodure de 1-(ferrocénylméthyl)-3-mesityl-imidazolium **2b** (0,1 mmol) dans le chloroforme (1,0 ml) est ajouté du tétrafluoroborate de sodium (NaBF₄⁻) (0,1 mmol). Après une agitation pendant 30 min, le mélange réactionnel est filtré sur célite et le solvant a été éliminé

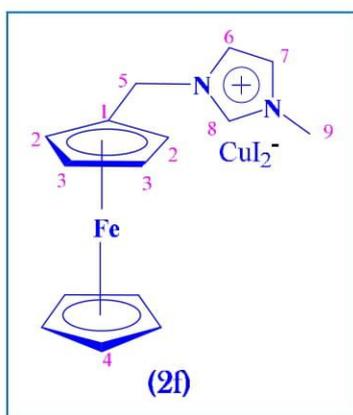
sous pression réduite. La recristallisation dans le mélange Hex / CH₂Cl₂ donne le produit souhaité (Rendement, 92%) sous forme d'un solide blanc.

RMN ¹H(400 MHz, CD₃CN) δ =1.96 (s, 6H); 2.29 (s, 3H); 4.21-4.28 (s, 7H); 4.44 (s, 2H, C_p) ; 5.24 (s, 2H); 7.14 (s, 2H) ; 7.91 (s, 1H); 8.04 (s, 1H).; 9.41 (s, 1H) ppm.

RMN ¹³C (126 MHz, CD₃CN) δ =16.92 (2C, C10); 20.61 (1C, C14); 48.9 (1C, C5); 68.63 (5C, C4); 68.76 (2C, C3); 68.92 (2C, C2); 81.1 (1C, C1). 122.96 (2C, C12); 123.97 (2C, C11); 129.28 (1C, C13); 131.1 (1C, C9); 134.24 (1C, C7); 136.92 (1C, C6); 140.29 (1C, C8) ppm.

¹⁹F NMR (400 MHz, CD₃CN) δ =-147(BF₄) ppm.

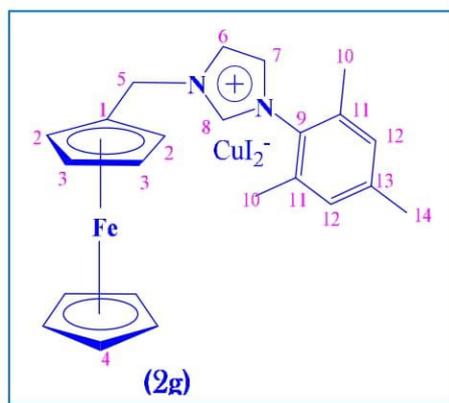
Synthèse de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-méthyl-imidazolium CuI₂⁻



Dans un flacon muni d'un bouchon à vis, de l'iodure de cuivre (0,314 g, 1,1 équiv), de l'iodure de 1- (ferrocénylméthyl) -3-méthyl-imidazolium **2a** (1,5 mmol) et du KOMe (0,126 g, 1,2 équiv), sont chargés à l'intérieur de la boîte à gants et agités dans du toluène sec (5 ml) à l'extérieur la boîte à gants pendant 15 h. Après avoir filtré le mélange réactionnel à travers un tampon de célite (DCM), le filtrat est mélangé avec du pentane pour former un précipité. Une seconde filtration conduit à l'isolement du composé du titre sous forme d'un solide jaune (Rendement, 92%).

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ = 2.30 (s, 3H). 4.23 (s, 7H), 4.35-4.55 (d, 2H), 5.75 (s, 2H), 6.94-7.12 (t, 1H), 7.73 (s, 1H). 10.02 (s, 1H) ppm.

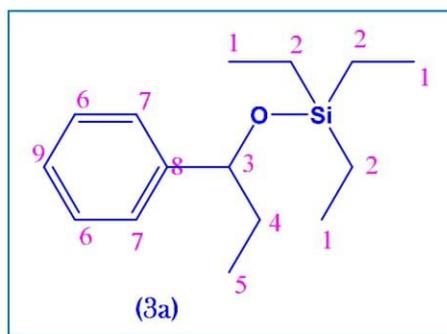
RMN ¹³C (126 MHz, CDCl₃) δ = 37.19(1C, C9). 50.40(1C, C5), 69.82(2C, C3), 68.84(2C, C2), 70.04(5C, C4), 78.28(1C, C1), 121.28 (1C, C6), 122.87 (1C, C7)136.56 (1C, C8) ppm.

Synthèse de 1-(Ferrocénylméthyl)-3-mésityl-imidazolium CuI_2^- 

Dans un flacon muni d'un bouchon à vis, de l'iodure de cuivre (0,314 g, 1,1 équiv), de l'iodure de 1- (ferrocénylméthyl) -3-mésityl-imidazolium **2b** (1,5 mmol) et du KOMe (0,126 g, 1,2 équiv), sont chargés à l'intérieur dans une boîte à gants, et agités dans du toluène sec (5 ml) à l'extérieur de la boîte à gants pendant 15 h. Après filtration du mélange réactionnel à travers un tampon de célite (DCM), le filtrat est mélangé avec du pentane pour former un précipité. Une seconde filtration conduit à l'isolement du composé **2g** sous forme d'un solide vert avec un rendement de 90%.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ = 2.06 (s, 6H); 2.3 (s, 3H); 4.23-4.35 (s, 7H); 4.55 (s, 2H) ; 5.75 (s, 2H); 6.94 (s, 2H) ; 7.12 (s, 1H); 7.73 (s, 1H); 9.04 (s, 1H) ppm.

RMN ^{13}C (126 MHz, CDCl_3) δ = 18.61 (2C, C10); 21.31 (1C, C14); 31.10 (1C, C5); 51.47 (5C, C4); 69.55 (2C, C3); 69.89 (2C, C2); 78.78 (1C, C1); 123.35 (2C, C11); 129.20 (2C, C12) 129.96 (1C, C13); 130.77 (1C, C9); 134.61 (1C, C6); 135.17 (1C, C7); 141.22 (1C, C8) ppm.

Synthèse de Triéthyl (1-phénylpropoxy) silane.

Dans un flacon à scintillation muni d'un bouchon à septum contenant un barreau d'agitation magnétique, sont ajoutés du chlorure de cuivre (I) (6 mg, 0,06 mmol), du NHC-HX (0,06 mmol) et du tert-butoxyde de sodium (38 mg, 0,4 mmol). Sous une atmosphère inerte, du toluène sec (4 ml) est ajouté et le mélange est agité magnétiquement. A cette solution, est ajouté du triéthylsilane (1,6 ml, 10 mmol). Après 20 min d'agitation, de la propiophénone (2 mmol) est ajoutée. On a la réaction est laissé à température ambiante pendant 1 h. Le mélange est filtré sur un tampon de charbon actif et de célite. Le produit obtenu, avec un rendement de

Les données spectroscopiques concordent avec les données précédemment rapportées pour ce composé.

RMN¹H (500 MHz, CDCl₃) 7.32 (m, 2H), 7.30 (m, 1H), 7.27 (m, 2H), 4.62 (t, 1H), 1.8 (m, 2H), 0.91 (m, 3H), 0.80 (t, 12H), 0.63 (q, 6H).

RMN¹³C (126 MHz, CDCl₃) 140.47(1C, C8), 128.39(2C, C6), 127.98(1C, C9), 126.77(2C, C7), 78.13(1C, C3), 31.69(1C, C4), 9.83(1C, C5), 4.93(3C, C1), 4.71(3C, C2).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a porté sur l'utilisation de l'outil électrochimique pour développer de nouvelles synthèses ou des synthèses alternatives de molécules des familles des ferrocényl-imidazoliumset triflates métalliques.

Dans notre étude, nous avons préparé une série de ferrocényl imidazolium (NHC)-HX, les rendements sont globalement bons, et une utilisation catalytique efficace a été réalisée pour l'hydrosilylation de la propiophénone où nous avons utilisé les conditions de réaction jugées optimales pour réaliser cette réaction. La plupart de ces sels ont conduit à la conversion élevée de la cétonede départ en moins de 4 h à température ambiante à l'exception des sels d'imidazolium **2a** et **2c**, obtenus avec de faibles conversions même après 24 h, les rendant inactifs.

Ces résultats mettent également en évidence l'influence importante de l'anion présent dans le catalyseur. En règle générale, les sels contenant du BF_4^- étaient actifs, tandis que les sels contenant de l'iodure étaient significativement les moins actifs, cela pourrait également être l'une des raisons de ce test une simple différence de solubilité entre les sels dans le toluène.

Les réactions de contrôle ont été examinées, où aucun ligand n'a été utilisé. Ces réactions de contrôle ne conduisent à la formation d'aucun produit même après 24 h. La meilleure conversion a été obtenue à des temps de réaction les plus courts en utilisant le tétrafluoroborate de 1-(ferrocénylméthyl)-3-mésityl-imidazolium (**2e**).

Le comportement électrochimique de ces sels a été réalisé dans l'acétonitrile à 298,15 K en utilisant une voltammétrie cyclique pour évaluer les paramètres cinétiques. Les valeurs estimées des constantes de vitesse hétérogènes (k_0) et des coefficients de diffusion (D) ont montré la présence de fortes interactions entre le ferrocène et le groupe imidazolium. Ils présentent en effet des caractéristiques redox réversibles, ce qui indique que les sels à base de ferrocène, qui fondent à basse température, sont une classe de composés qui méritent une étude supplémentaire pour leurs applications batteries.

Pour la première fois, les triflates métalliques qui se distinguent par leurs propriétés catalytiques ont été étudiées par les techniques électrochimiques, où nous avons étudié l'effet du milieu aqueux sur leurs propriétés. Ces travaux démontrent l'intérêt de l'électrochimie dans la synthèse de triflates métalliques. En effet, l'électrosynthèse peut être considérée comme une

méthode desynthèse alternative possédant de nombreux avantages, notamment lorsqu'il s'agit de diminuer les flux de matières et d'énergie.

De nombreuses triflates métalliques ont été synthétisées par voie électrochimique. Ces derniers se distinguent par leurs excellentes propriétés catalytiques pour la plupart des réactions organiques. Le comportement et les propriétés électrochimiques des triflates métalliques ont été étudiés, les résultats obtenus montrent qu'ils sont caractérisés par la propriété de réduction totale dans le DMF et du CH_3CN , mais aucune réponse électrochimique n'a été observée dans le milieu THF.

L'effet de l'eau et de la diamine TMEDA sur leurs propriétés a été étudié également par voltamétrie cyclique. Nous avons observé que $\text{In}(\text{OTf})_3$ et $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ sont affectés par l'eau et la diamine, tandis que $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ et $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ ne le sont pas.

En outre, l'iodure de 1-méthyl-3-méthylimidazolium a été utilisé avec succès comme électrolyte dans l'étude du comportement électrochimique des triflates métalliques.

RÉSUMÉ

Dans ce travail, les composés ferrocénylméthyl alkyl imidazolium et leurs sels ont été préparés avec de bons rendements. Leurs propriétés catalytiques et électrochimiques ont été étudiées.

L'effet de ces sels en tant que ligands très puissants dans la catalyse des métaux de transition a été démontré par l'étude catalytique de la réaction de l'hydrosilylation de la propiophénone. De plus, le comportement électrochimique des dérivés synthétisés a été étudié par voltamétrie cyclique, dans le but de vérifier l'effet électronique du groupement imidazolium sur le ferrocène, de comprendre les mécanismes réactionnels à l'anode, et de calculer quelques paramètres électrochimiques de ces dérivés. Les résultats obtenus montrent que les systèmes redox étudiés sont stables, rapides, réversible, monoélectroniques et nernsiens et sont définis par un transfert de charge responsable du phénomène de diffusion.

En outre, le comportement et les propriétés électrochimiques des triflates métalliques, qui sont d'excellents catalyseurs pour la plupart des réactions organiques ont été étudiés. Nous avons constaté qu'ils sont caractérisés par la réduction. L'effet de l'eau et de la diamine sur leurs propriétés a aussi été étudié par voltamétrie cyclique.

Mots clés: triflates métalliques, voltamétrie cyclique, sels d'imidazolium, coefficient de diffusion.

ABSTRACT

In this work, ferrocenylmethyl alkyl imidazolium compounds and their salts were prepared, and their catalytic and electrochemical properties were studied. The effect of these salts as highly ligands in transition metal catalysis was demonstrated by catalytic studies using the hydrosilylation of the propiophenone reaction. Moreover, the electrochemical behavior of the synthesized derivatives has been studied using cyclic voltammetry, with the aim of finding the electronic effects of the imidazolium group on the ferrocene, understanding the reaction mechanisms at the anode, and calculating some electrochemical constants, as all the oxidation and reduction reactions of these derivatives represent stable, fast, reversible, single-electron and nernst systems, and that all defined by a responsible freight transport by the phenomenon of diffusion.

In addition, the behavior and electrochemical properties of metallic triflates, which are excellent catalysts for most of the organic reactions, have been studied, we found that they are characterized by the reversion property, and the effect of water and diamine on their properties was studied using cyclic voltammetry.

Keywords: Metal triflates, Cyclic voltammetry, Imidazolium salts, Diffusion coefficient

ملخص:

تم في هذا العمل تحضير مركبات فيروسينيل ميثيل ألكيل ايميدازوليوم وأملاحها ودراسة خصائصها التحفيزية والكهروكيميائية.

تم عرض تأثير هذه الأملاح على أنها روابط مساعدة عالية الفعالية في التحفيز المعدني الانتقالي من خلال الدراسات التحفيزية باستخدام التحلل المائي لتفاعل بروبيوفينون. علاوة على ذلك، السلوك الكهروكيميائي للمشتقات المصنعة تمت دراستها بالفولطامبيرومترى الحلقية، بهدف إيجاد التأثيرات الإلكترونية لمجموعة الايميدازوليوم على الفيروسان وفهم آليات التفاعل عند المصدر وحساب بعض الثوابت الكهروكيميائية لها حيث أن جميع تفاعلات الأكسدة والإرجاع لهذه المشتقات تمثل أنظمة مستقرة سريعة وعكوسة ووحيدة الإلكترون ونرنسية، وأن جميعها محددة بانتقال شحني مسبول عليه ظاهرة الانتشار.

بالإضافة إلى ذلك، تمت دراسة السلوك والخصائص الكهروكيميائية لتريفلات المعدنية التي تعتبر محفزات ممتازة لأغلب التفاعلات العضوية حيث وجدنا انها تتميز بخاصية الارجاع كلها ، وتمت دراسة تأثير الماء وثنائي امين على خواصها باستعمال الفولطامترى الحلقى .

الكلمات المفتاحية: تريفلات

المعدنية، قياس الجهد الدوري، أملاح ايميدازوليوم، معامل الانتشار

ANNEXES

Annexe 1

Les spectres RMN des composés synthétisés

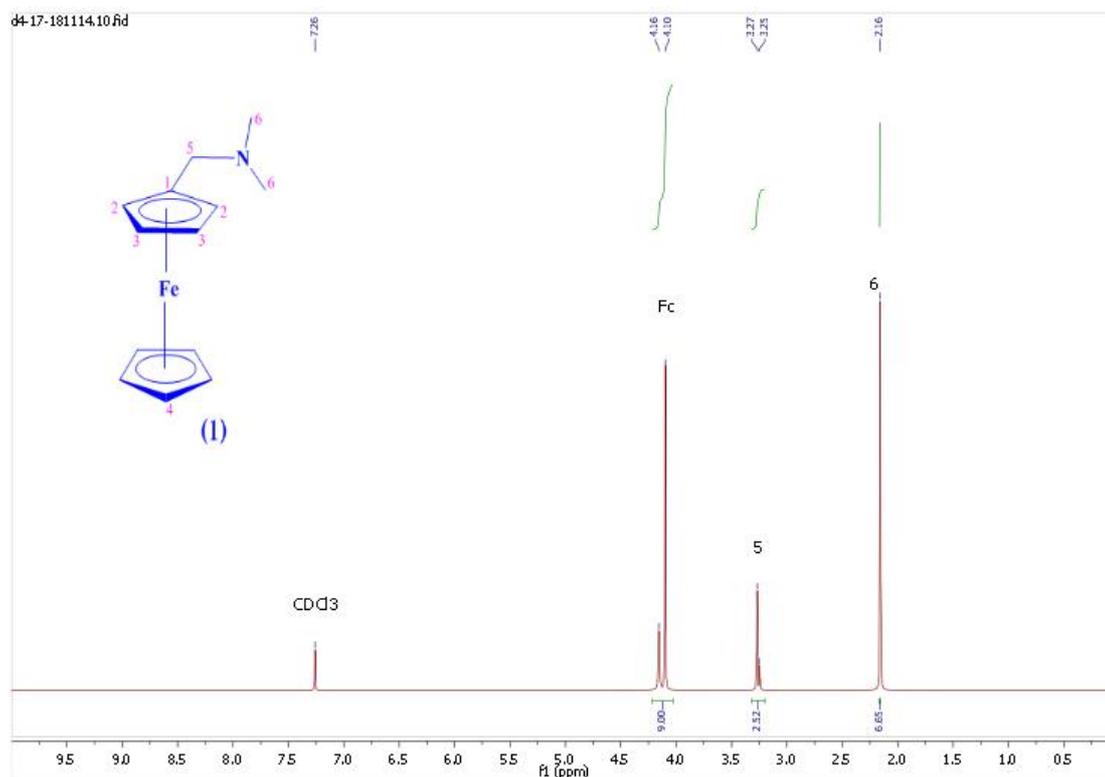


Figure 1. Spectre RMN ^1H de diméthylaminométhylferrocène(1)

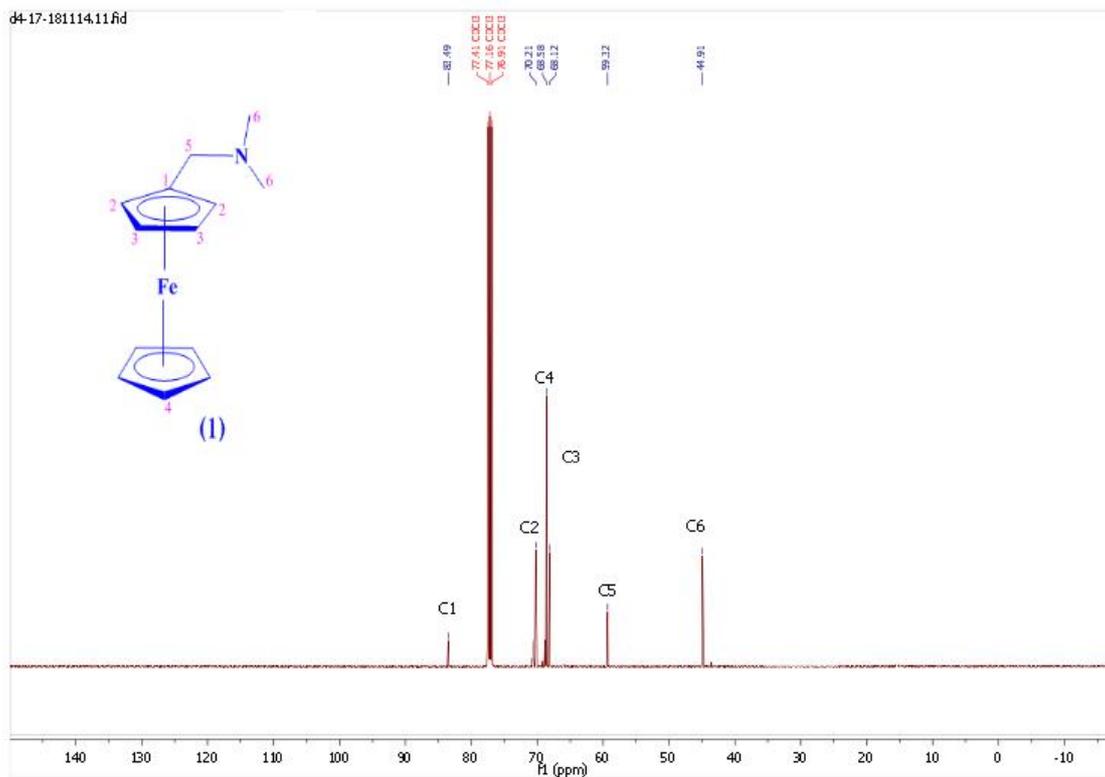


Figure 2. Spectre RMN ^{13}C de diméthylaminométhylferrocène(1)

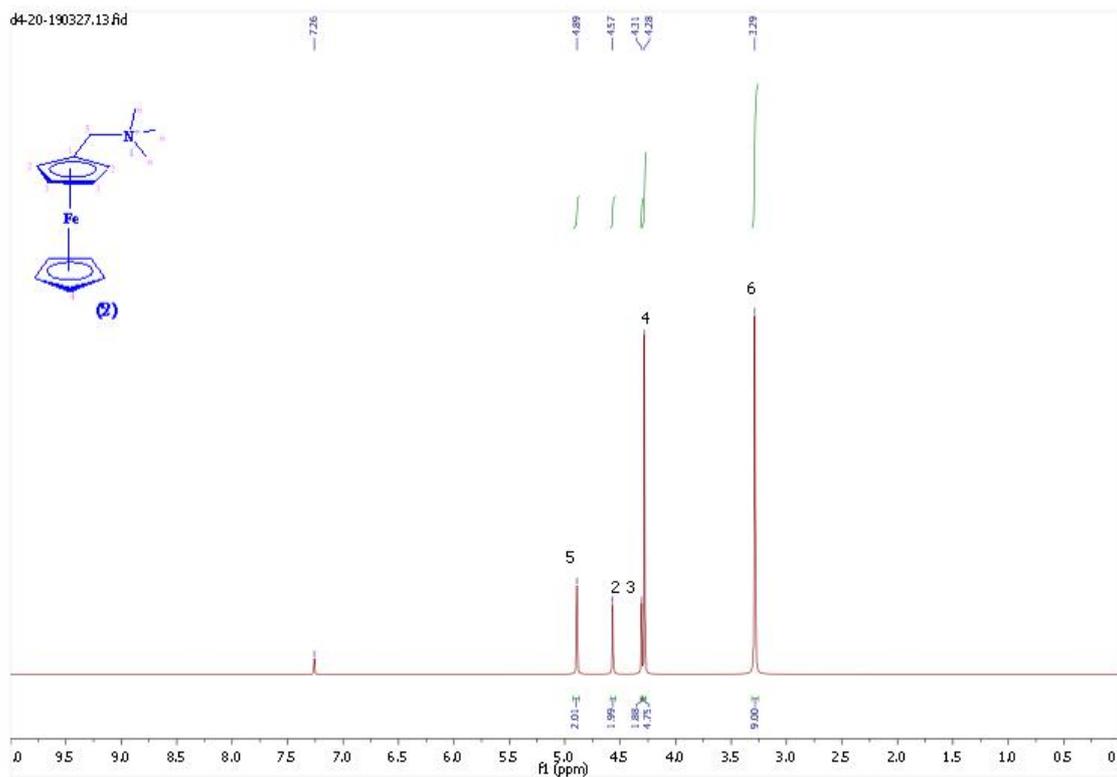


Figure 3. Spectre RMN ^1H d'iodure du ferrocénylméthyltriméthylammonium (2)

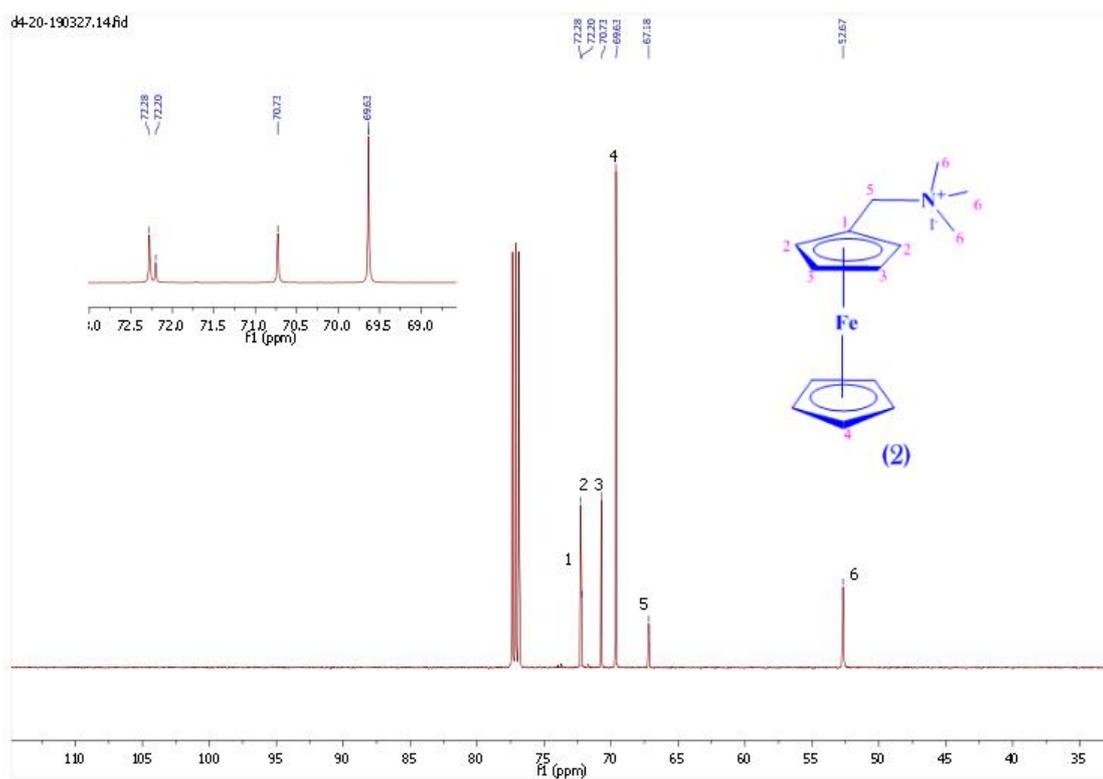


Figure 4. Spectre RMN ^{13}C d'iodure du ferrocénylméthyltriméthylammonium (2)

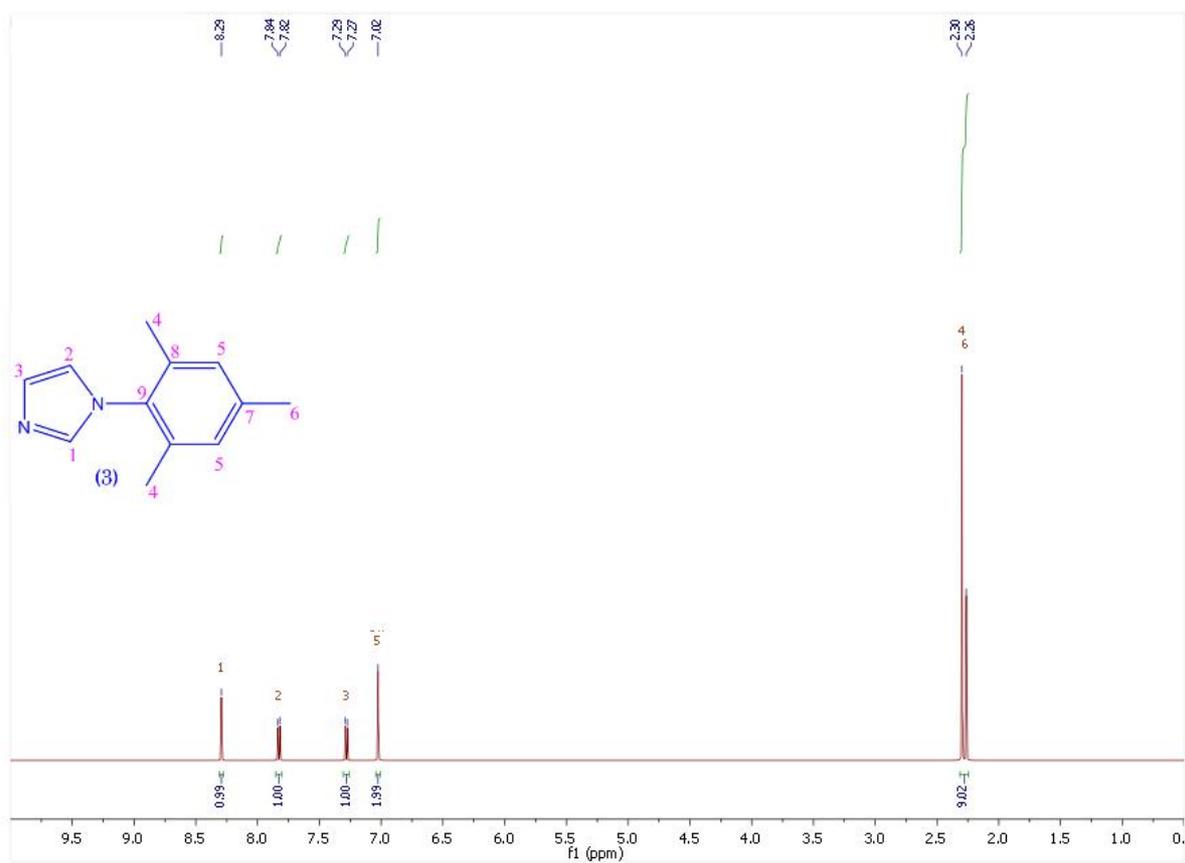


Figure 5. Spectre RMN ^1H du 1-mésityl-1-H-imidazole (3) en CDCl_3

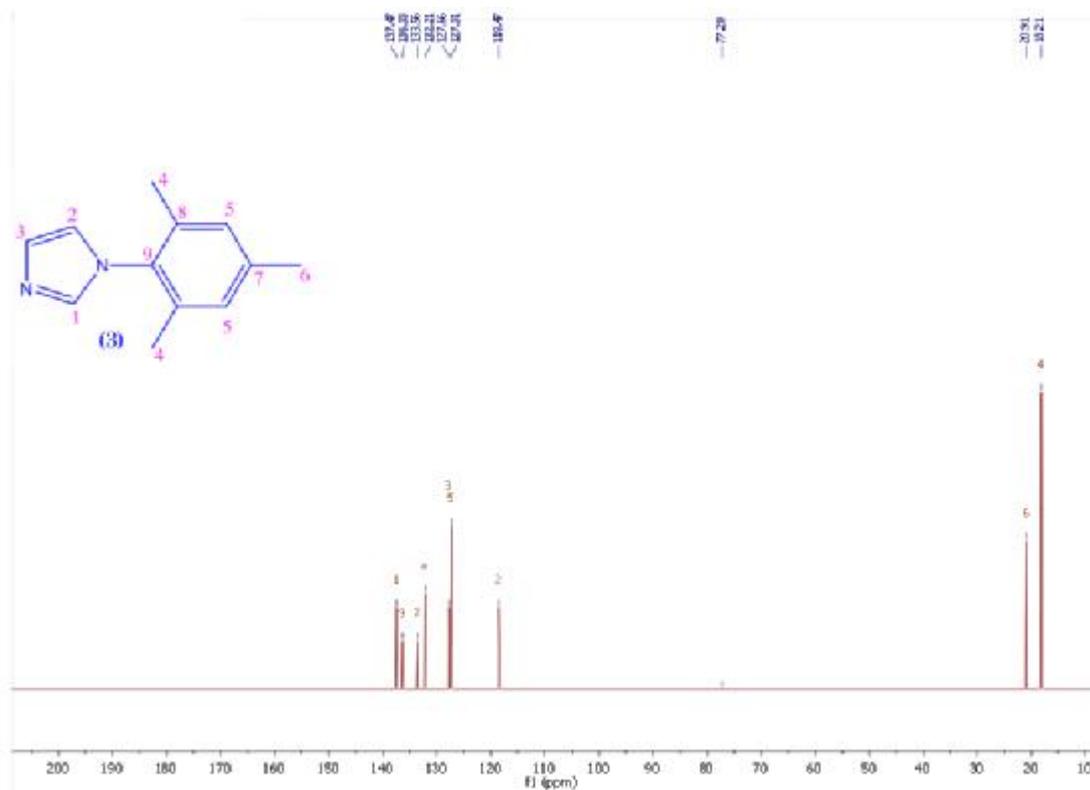
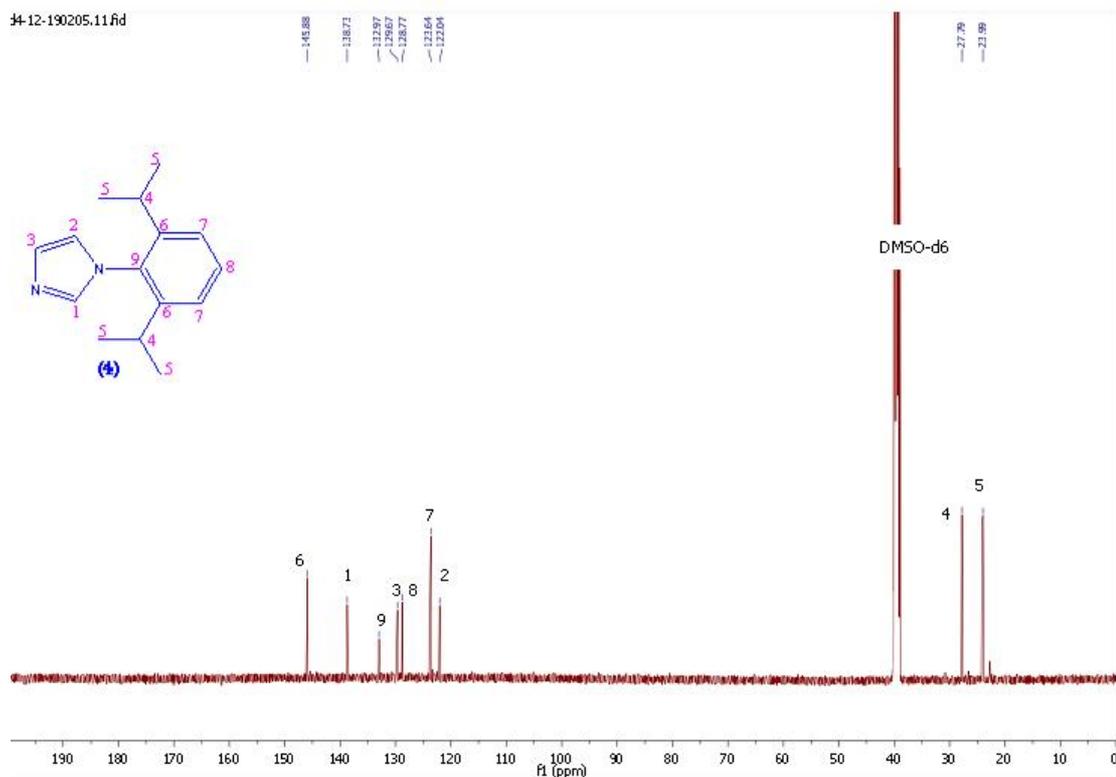
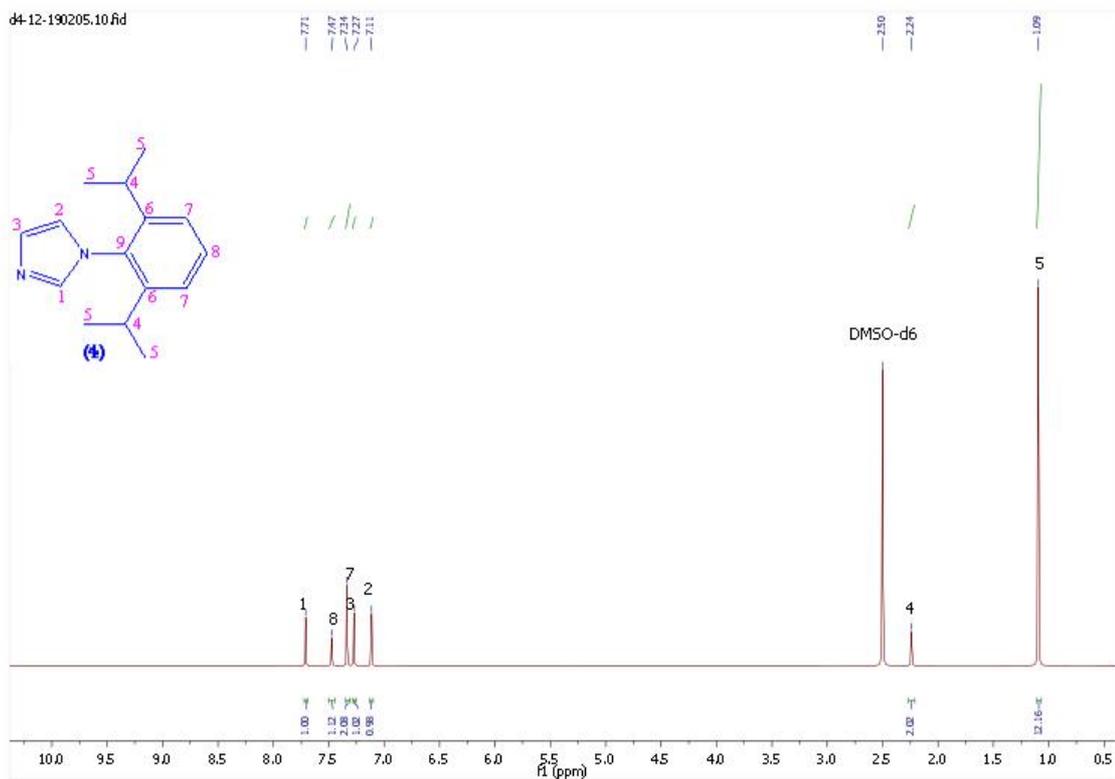


Figure 6. Spectre RMN ^{13}C du 1-mésityl-1-H-imidazole (3) en CDCl_3



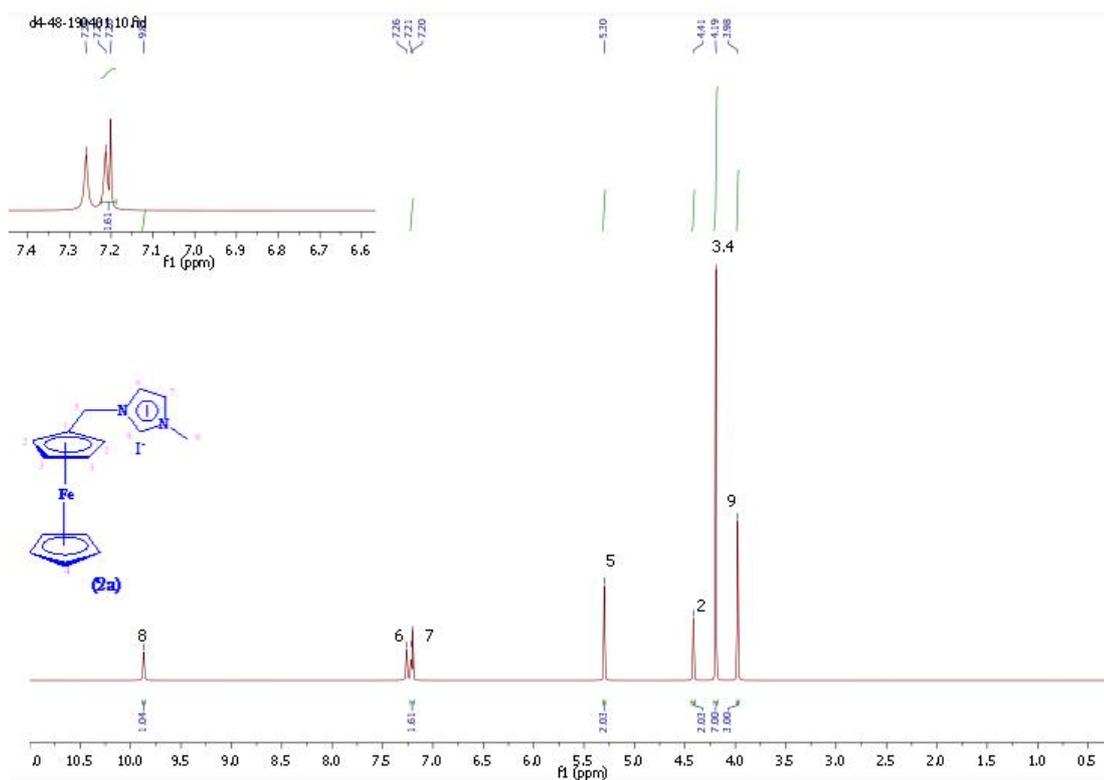


Figure 9. Spectre RMN ^1H de composé **2a** en CDCl_3

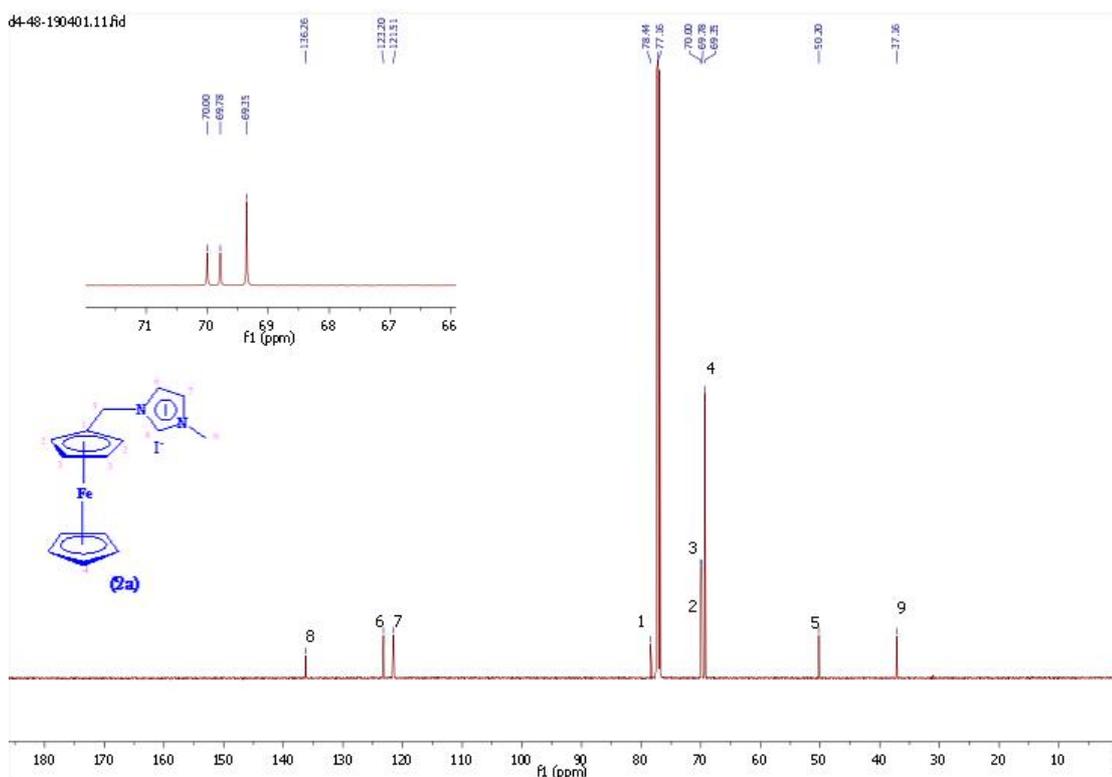


Figure 10. Spectre RMN ^{13}C de composé **2a** en CDCl_3

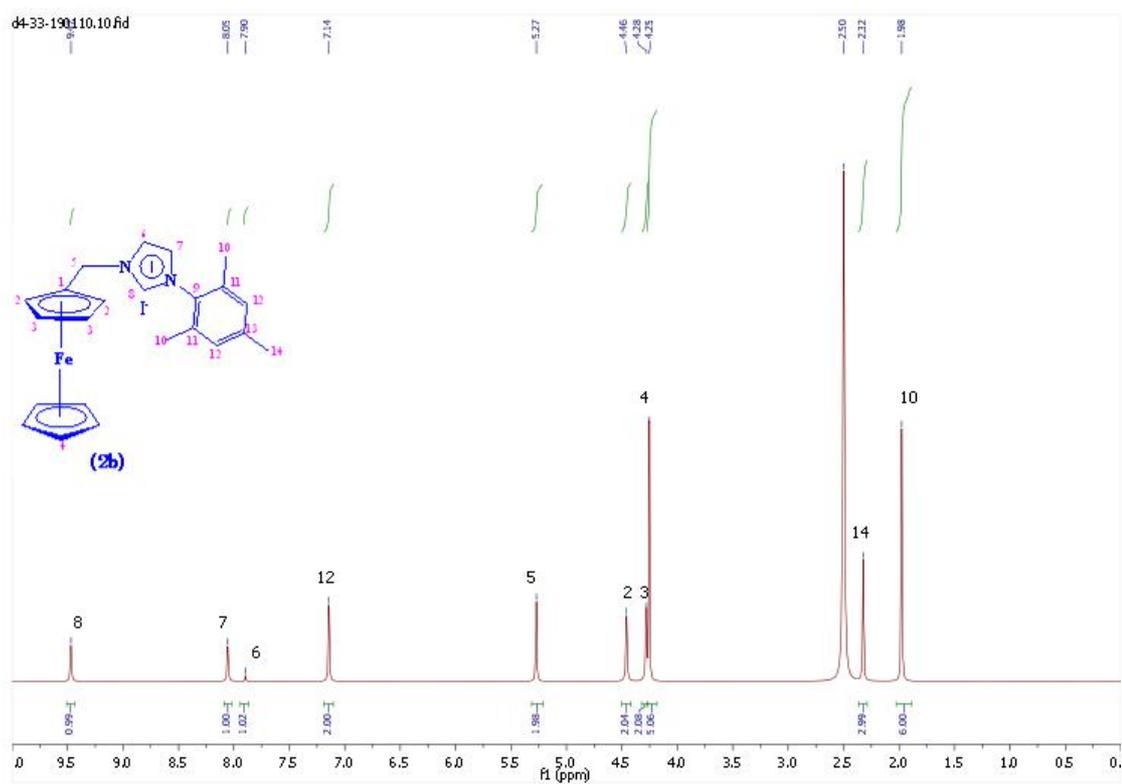


Figure 11. Spectre RMN ^1H de composé **2b** en DMSO-d_6

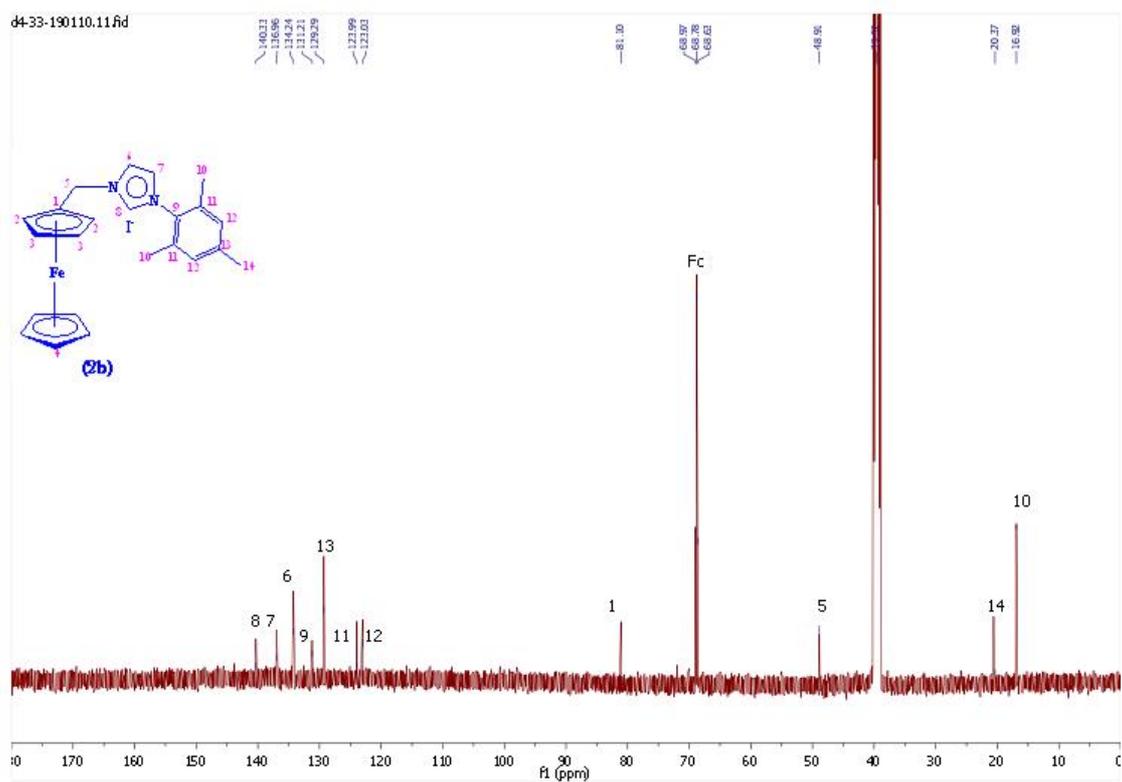


Figure 12. Spectre RMN ^{13}C de composé **2b** en DMSO-d_6

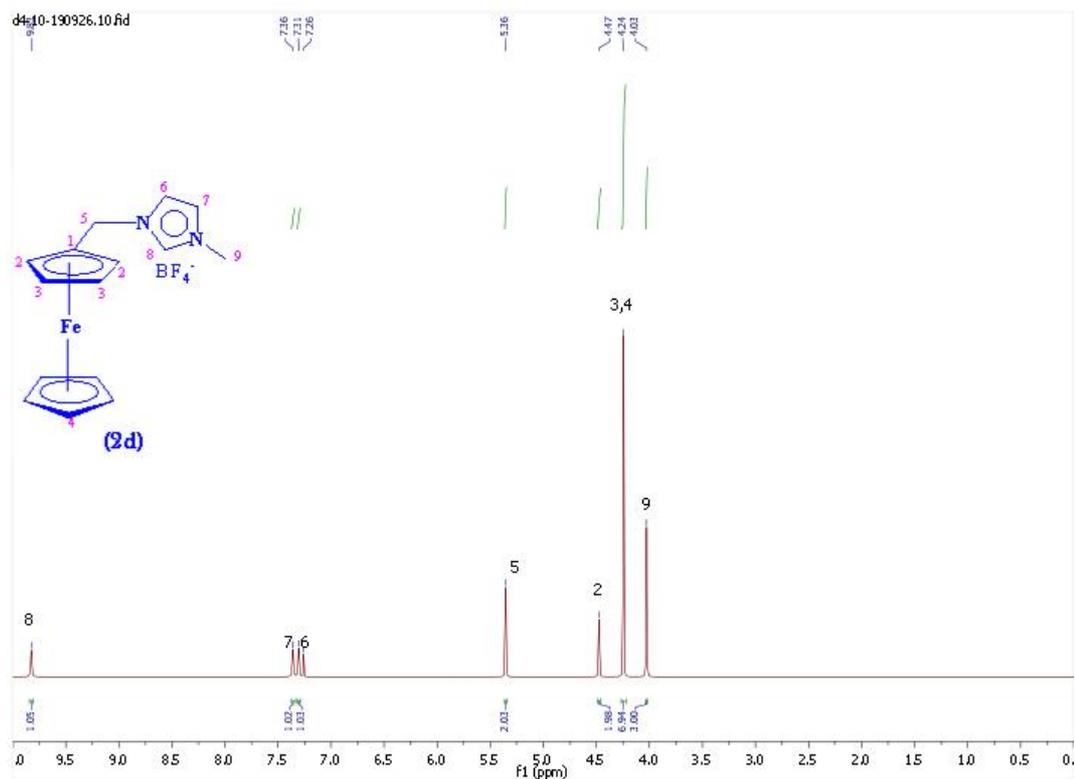


Figure13. Spectre RMN ^1H de composé **2d** en CDCl_3

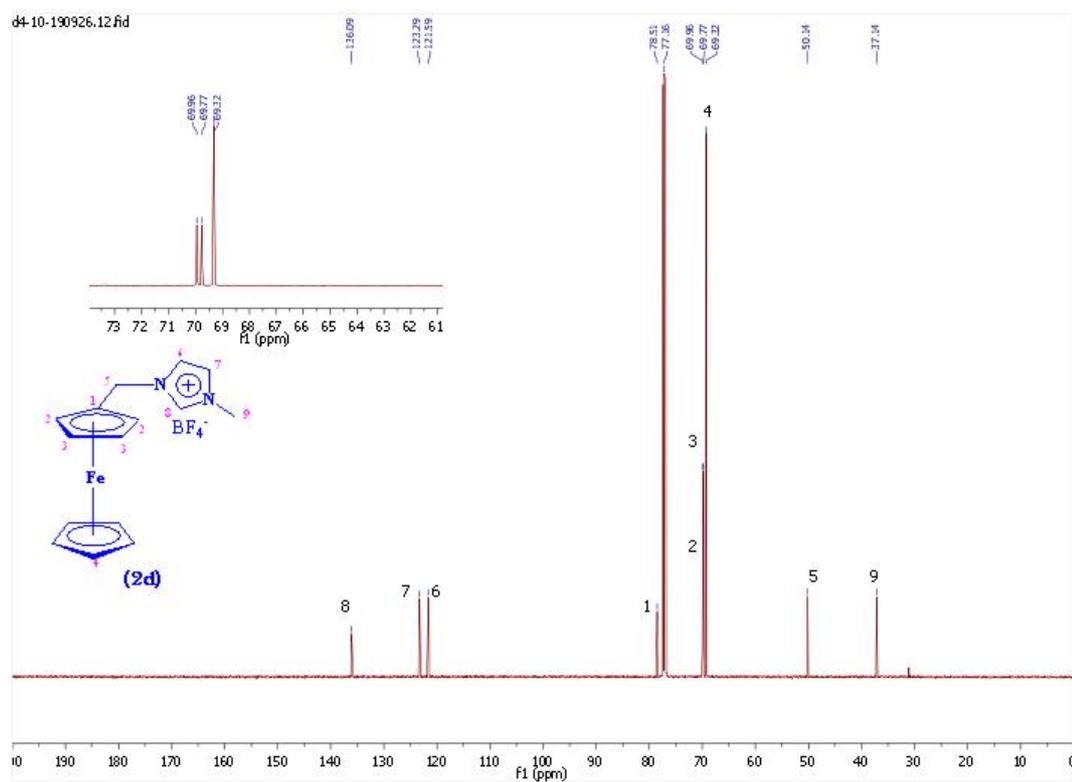


Figure14. Spectre RMN ^{13}C de composé **2d** en CDCl_3

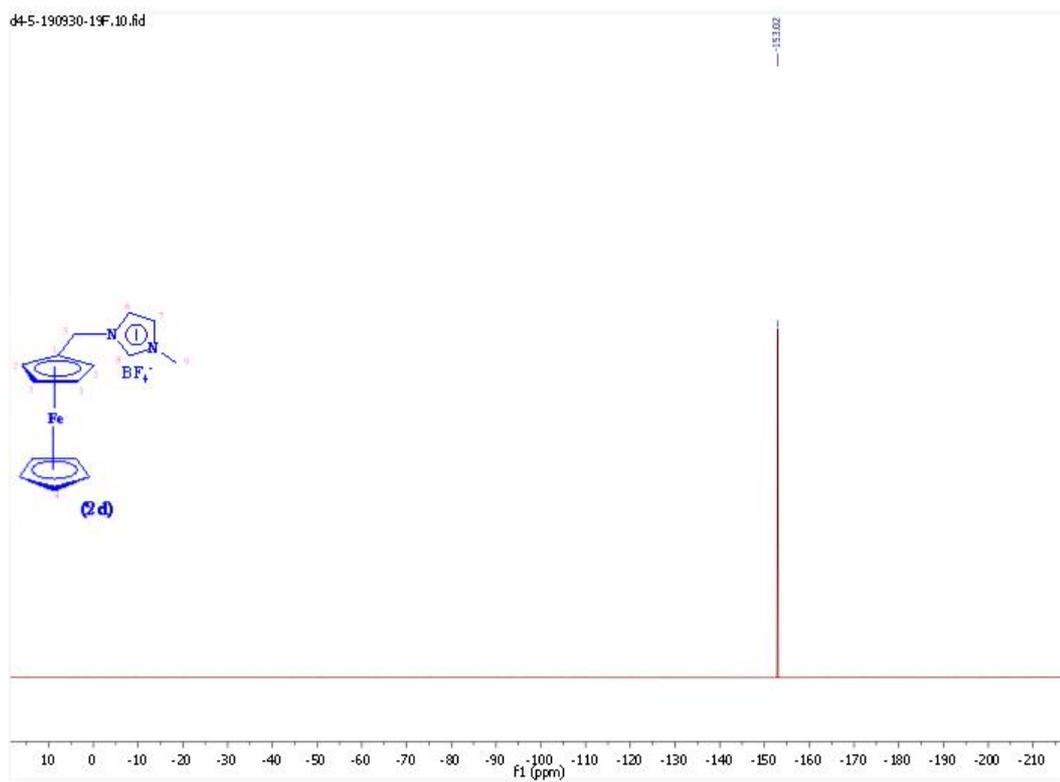
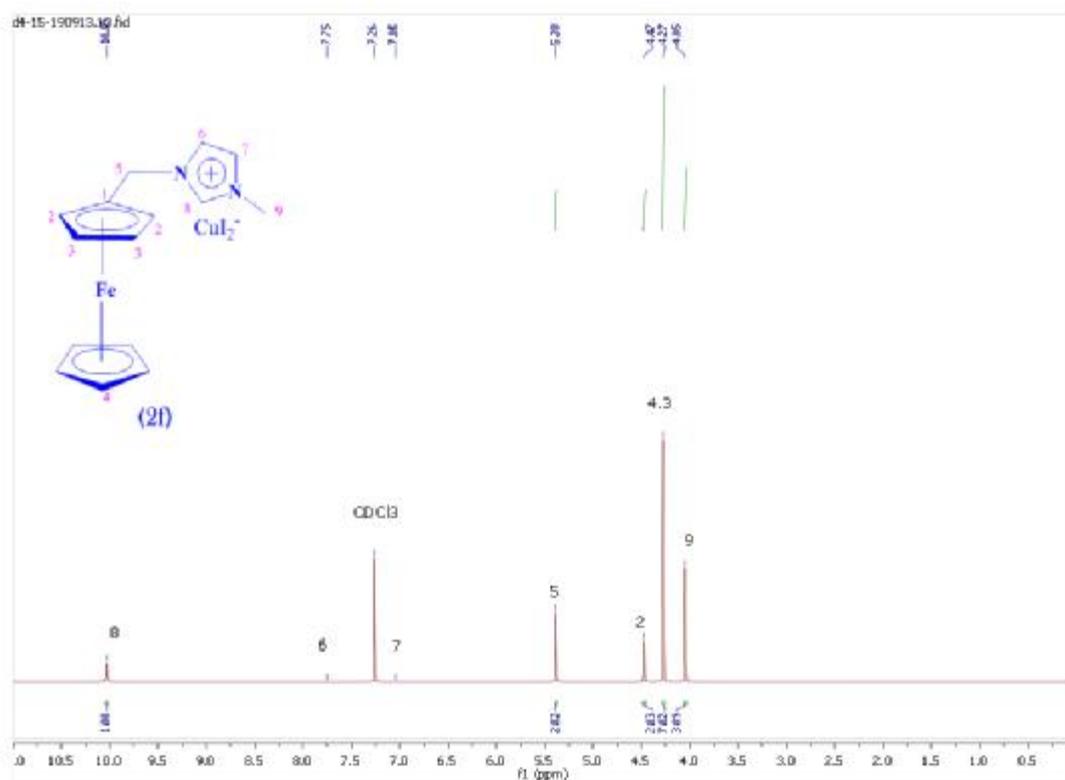
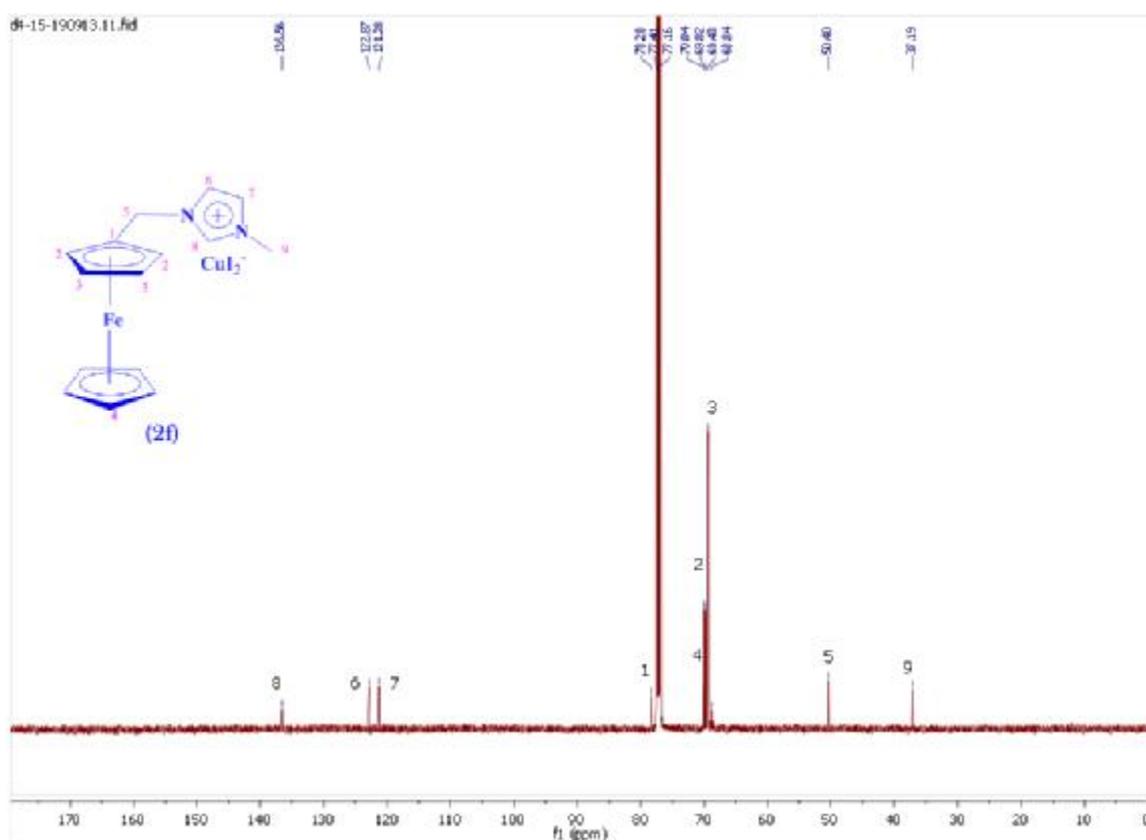
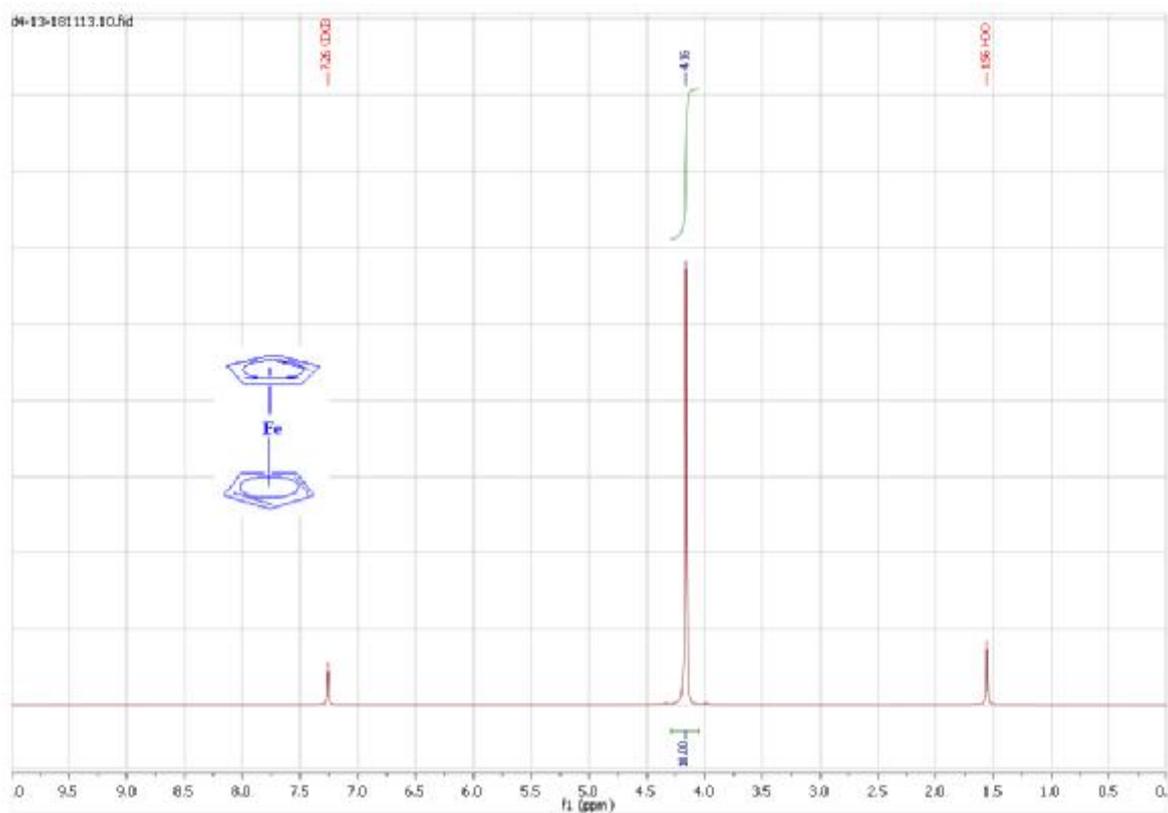
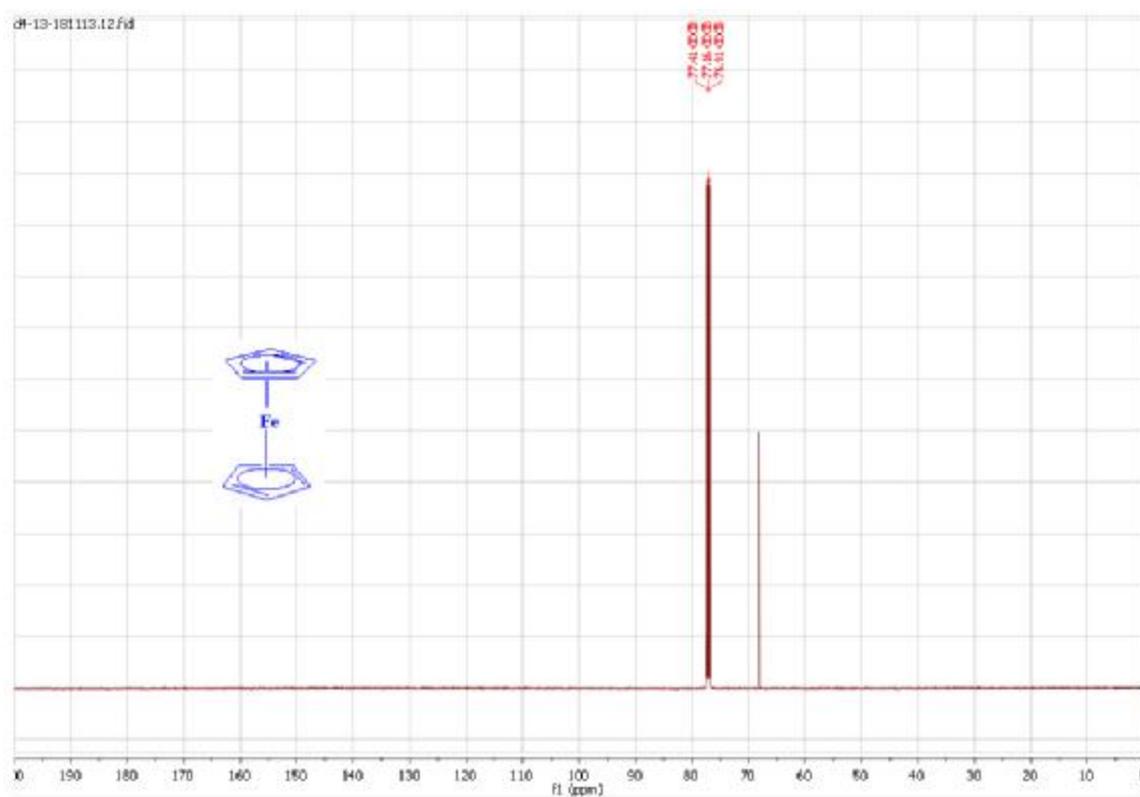


Figure15. Spectre RMN ^{19}F de composé **2d**

**Figure16.** Spectre RMN ^1H de composé **2f****Figure17.** Spectre RMN ^{13}C de composé **2f**

**Figure 20.** Spectre RMN ^1H du ferrocène**Figure 21.** Spectre RMN ^{13}C du ferrocène

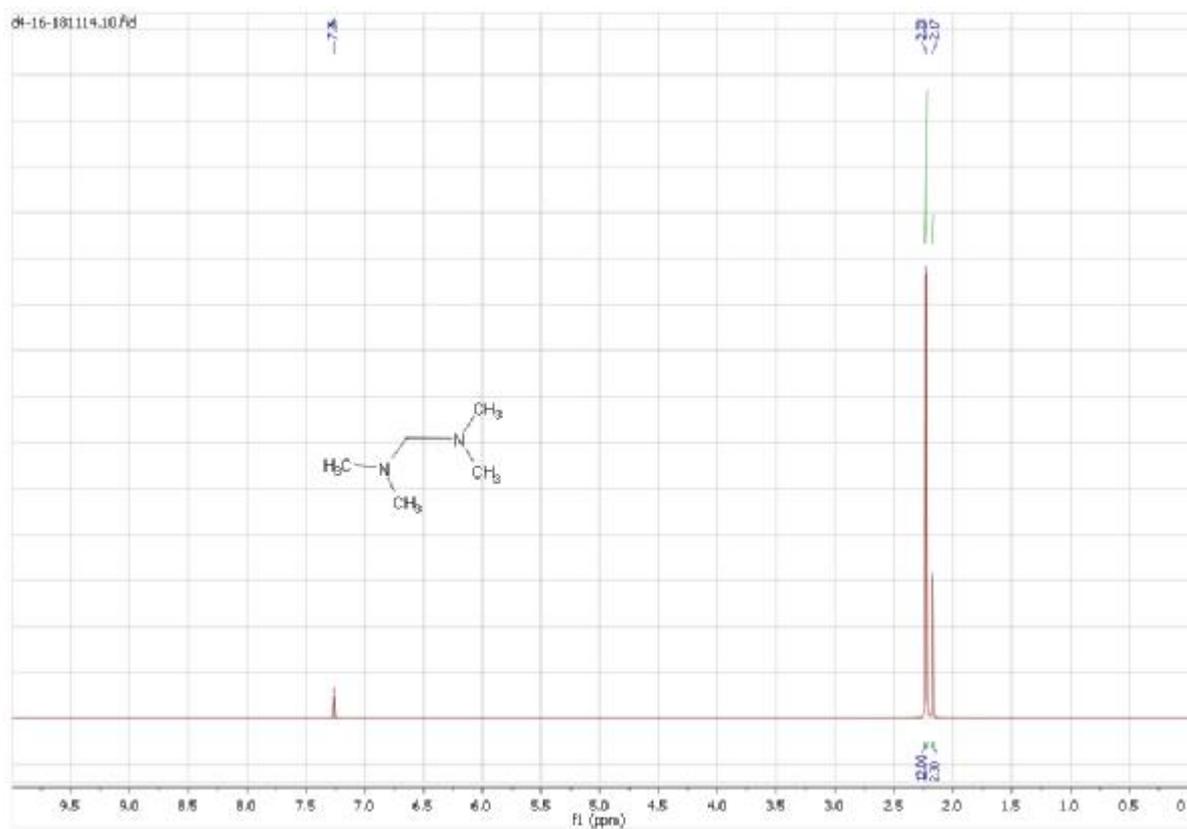


Figure 22. Spectre RMN ^1H deméthylène-bis-diméthylamine

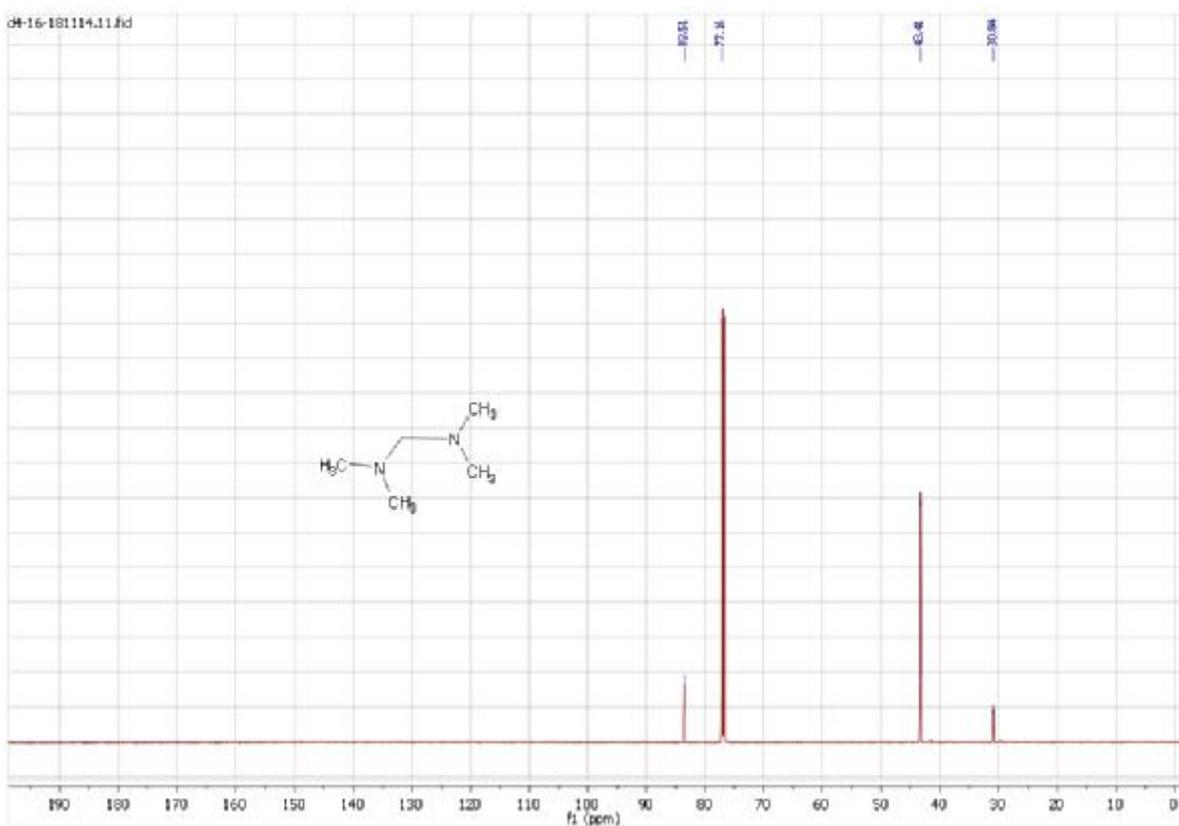


Figure 23. Spectre RMN ^{13}C deméthylène-bis-diméthylamine

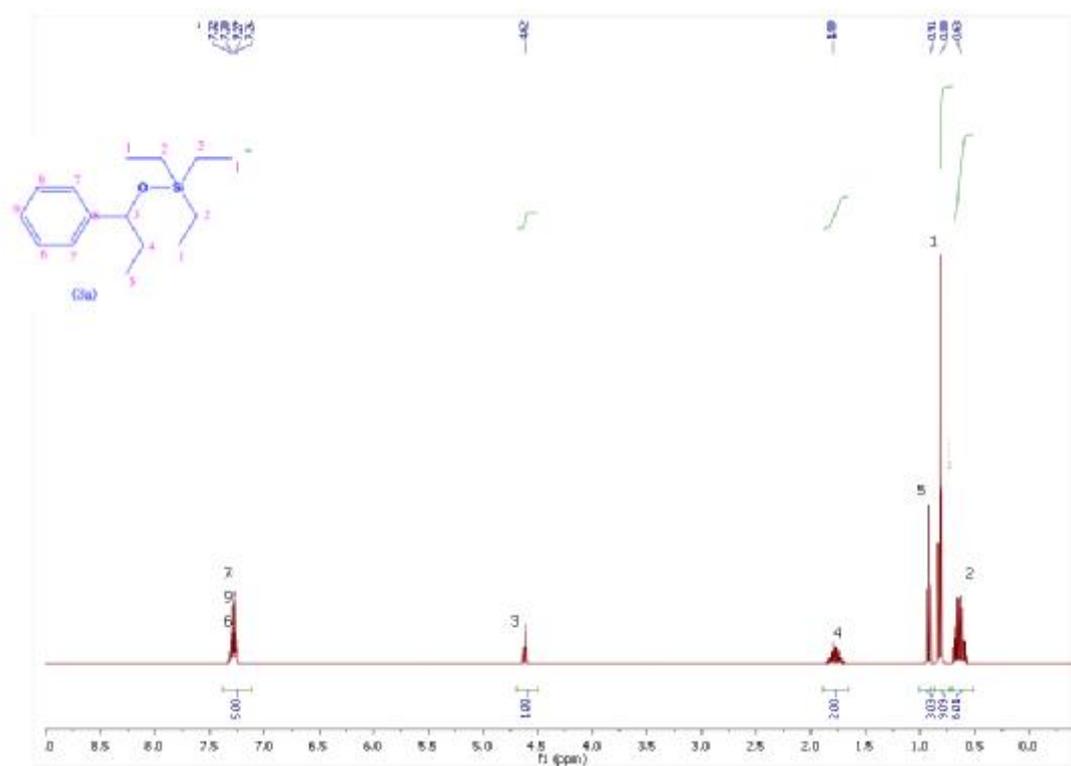


Figure 24. Spectre RMN ^1H de composé **3a** en CDCl_3

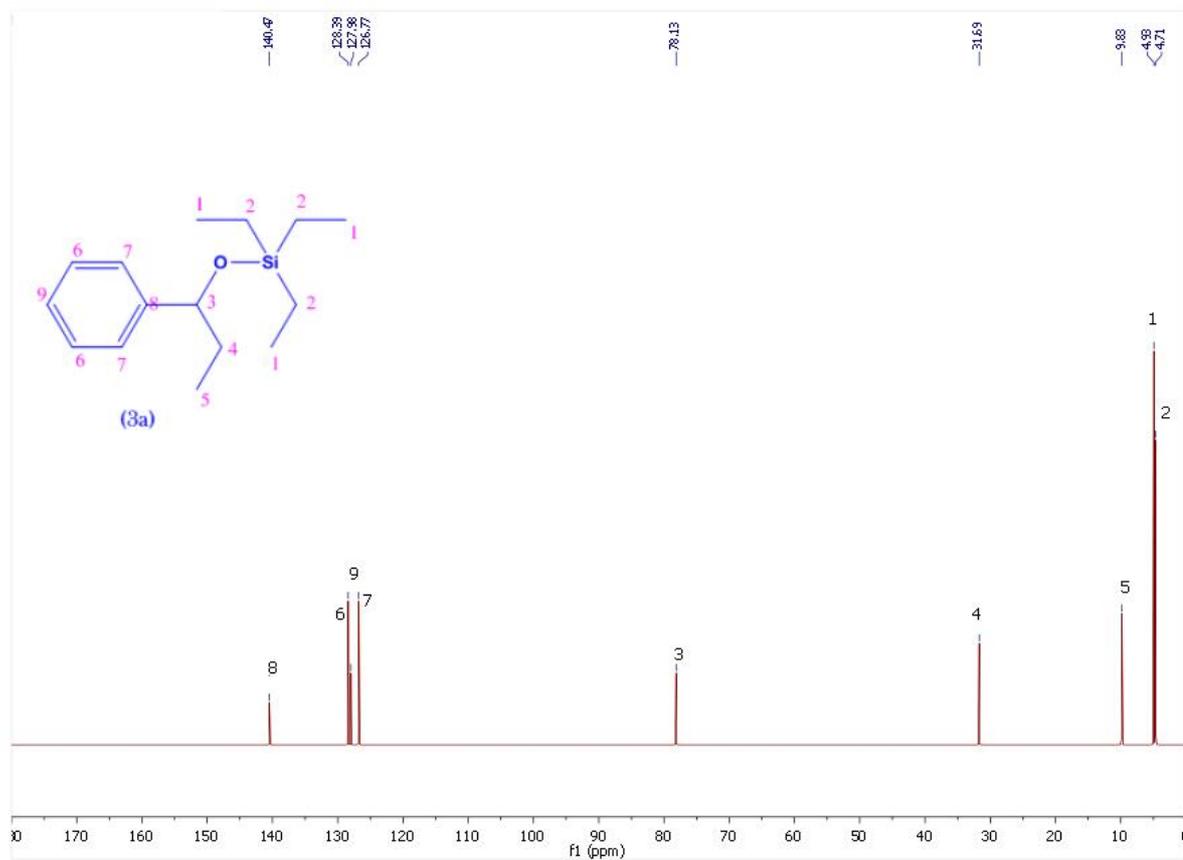


Figure 25. Spectre RMN ^{13}C de composé **3a** en CDCl_3

Annexe 2

Les voltammogrammes cycliques

Annexe 2 : Les voltammogrammes cycliques

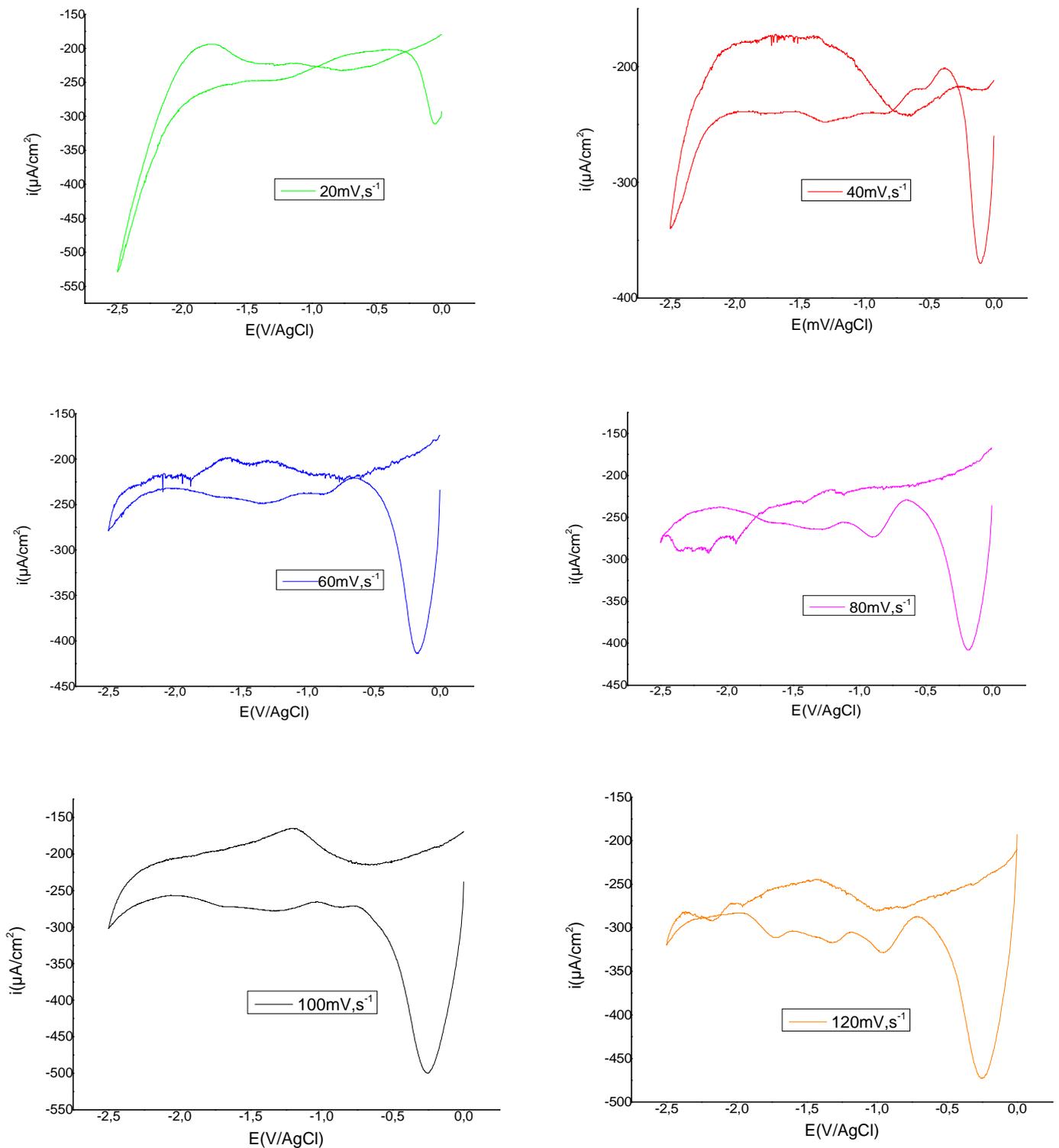


Figure.1. Voltammogramme cyclique à l'électrode de **carbone vitreux** de **$\text{Bi}(\text{OTf})_3$** (0.2mmol), en milieu organique (sel de fond (33mg) ; l' électrolyte support **CH_3CN** (10ml)), vitesse de balayage ($v = 20, 40, 60, 80, 100, 120 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

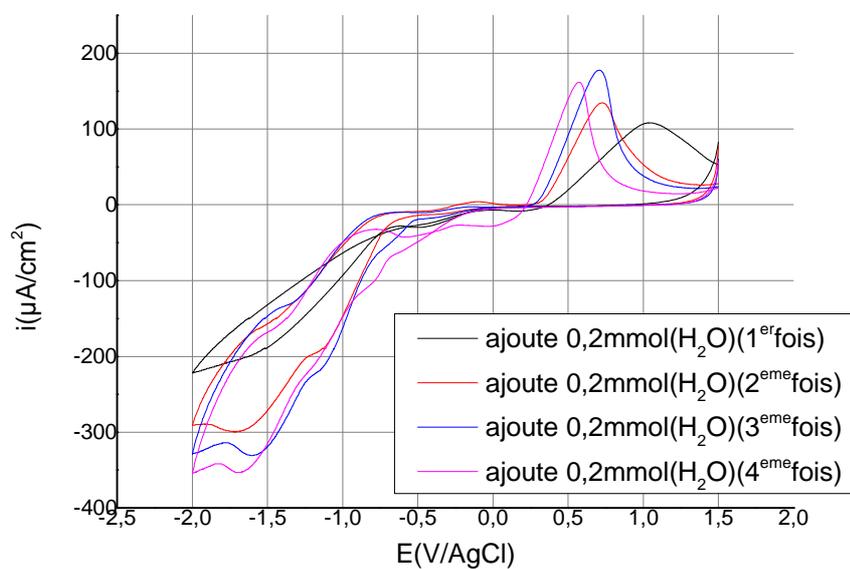


Figure.2. Voltammogrammes cycliques à l'électrode de carbone vitreux de **Bi(OTf)₃** (0.1mmol) Après chaque ajout d'eau, en milieu organique (**Bu₄NBF₄** (33mg) ; l'électrolyte support, **CH₃CN** (10ml)), vitesses de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

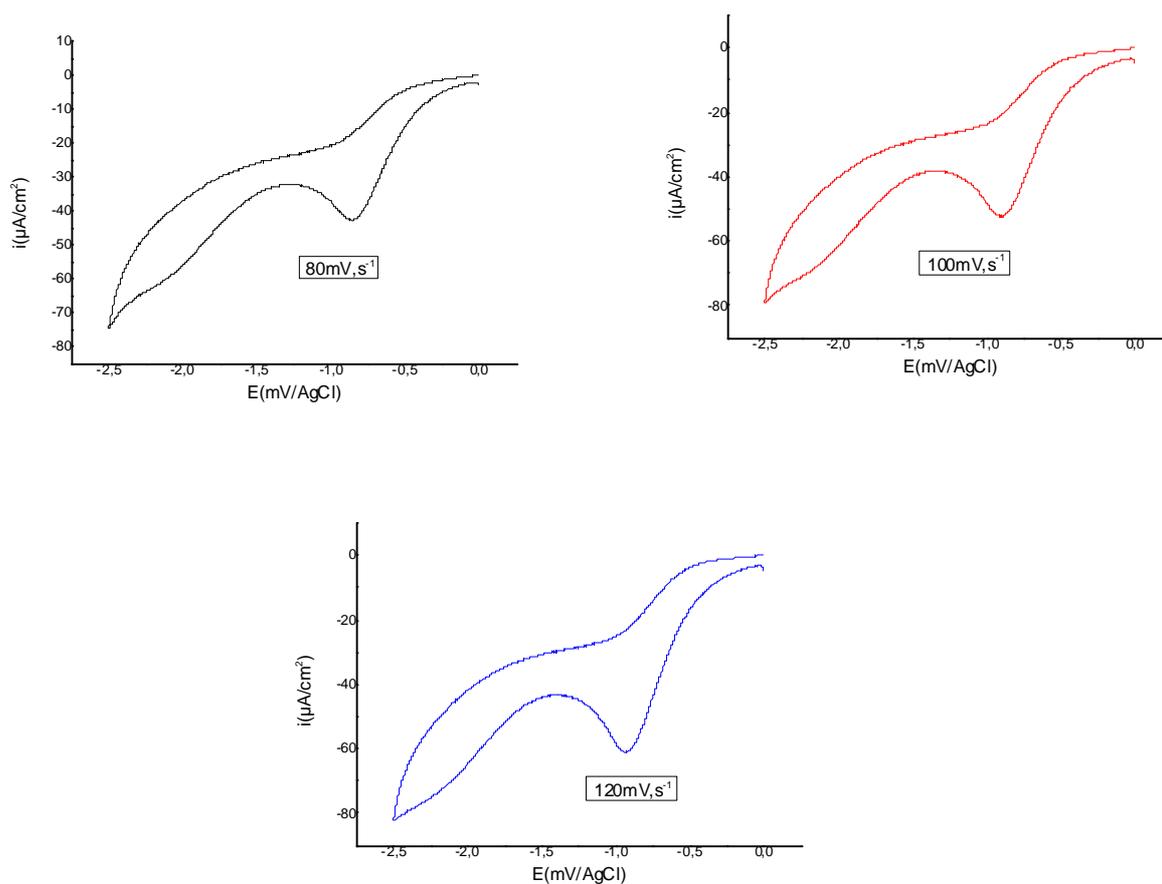


Figure.3. Voltammogramme cyclique à l'électrode de **carbone vitreux** de **$\text{Ln}(\text{OTf})_3$** (0.1mmol), en milieu organique (Bu_4NBF_4 (33mg) ; l' électrolyte support CH_3CN (10ml)), vitesse de balayage ($v=80, 100, 120\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

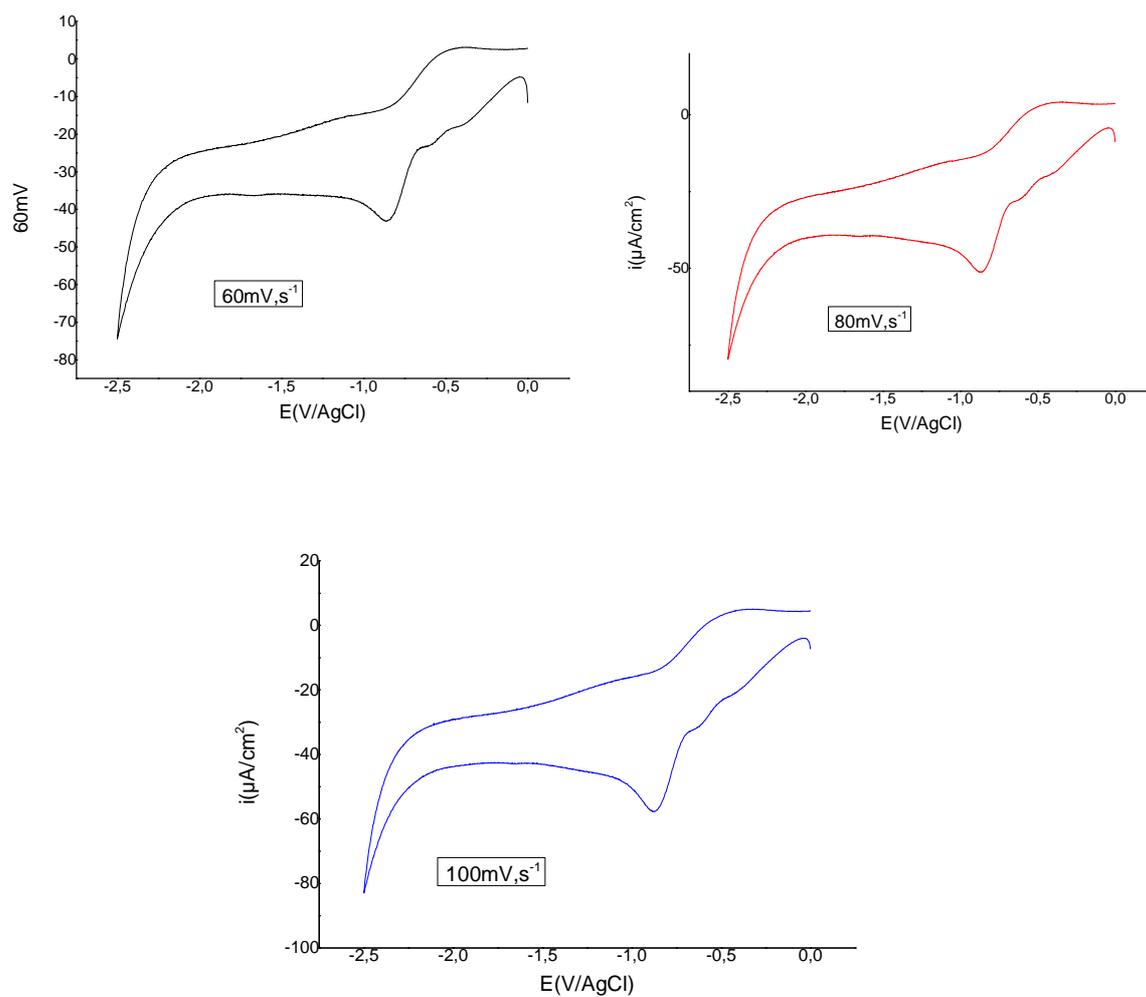


Figure. 4. Voltammogramme cyclique à l'électrode de **carbone vitreux** de **In[OTf]₃** (0.2mmol), en milieu organique (sel de fond (33mg) ; l' électrolyte support **CH₃CN**(10ml)), vitesse de balayage ($v= 60, 80, 100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Annexe 3

Les spectres de masse de molécules synthétisés

Annexe 3 : Les spectres de masse de molécules

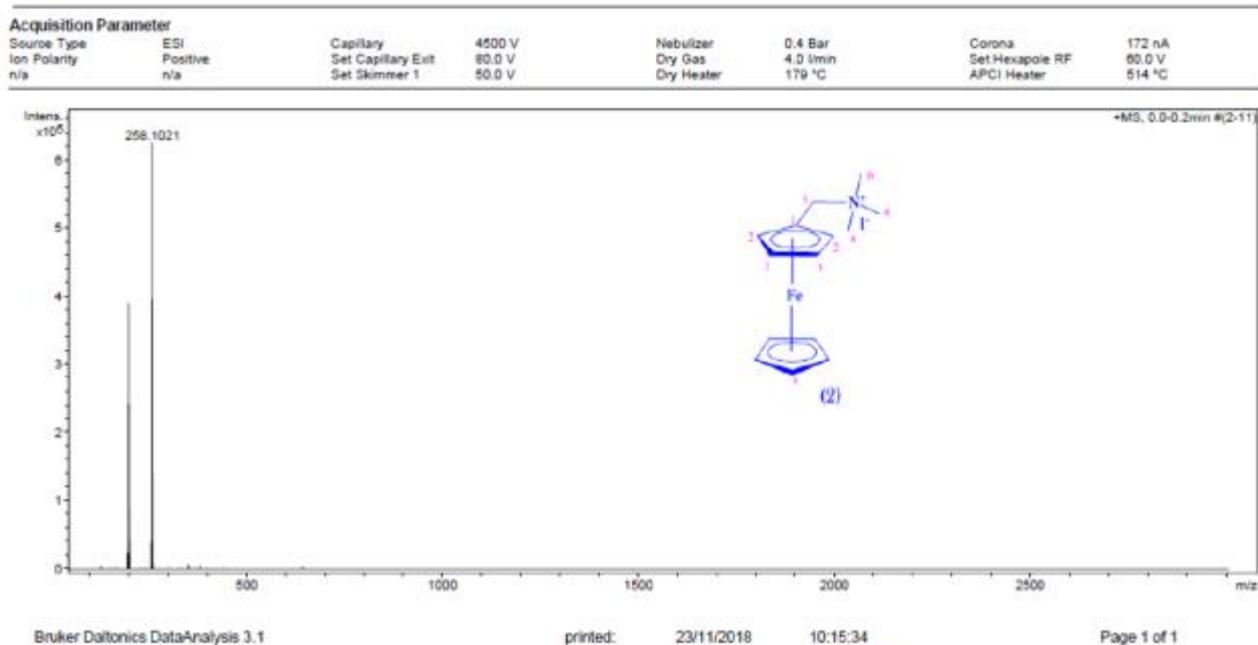


Figure 1. Spectre de masse du d'iodure du ferrocénylméthyltriméthylammonium (2) (Electrospray) en mode positif.

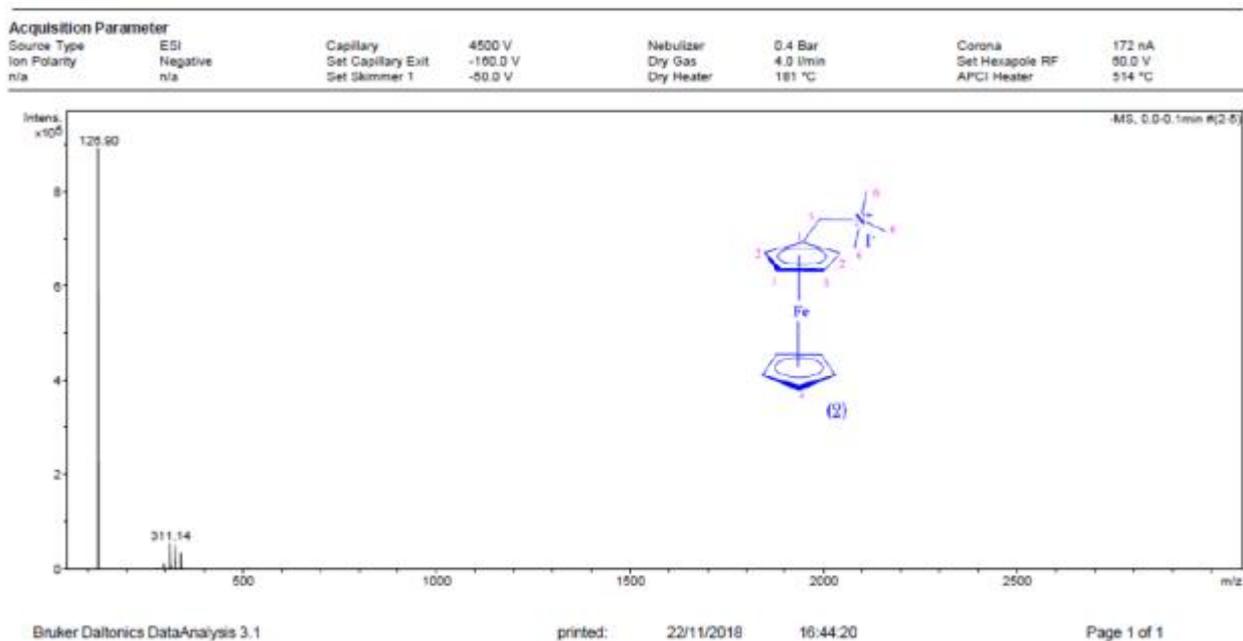


Figure 2. Spectre de masse du d'iodure du ferrocénylméthyltriméthylammonium (2) (Electrospray) en mode négatif.

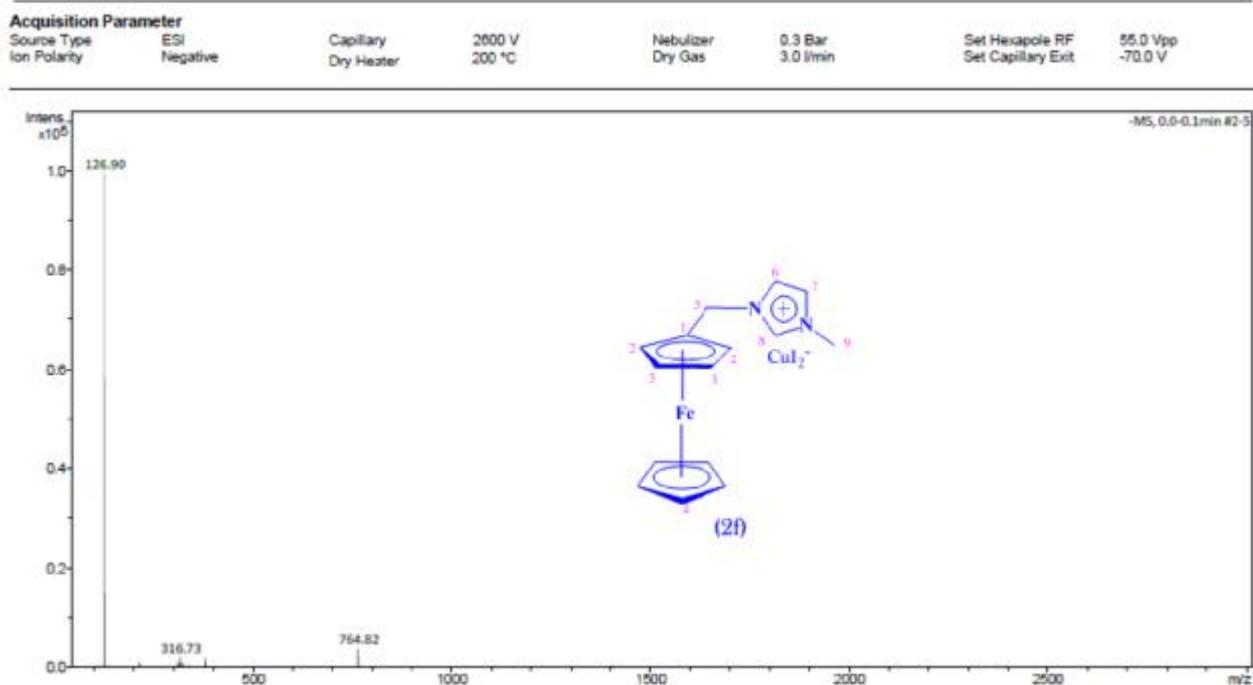


Figure 5. Spectre de masse du d'iodure du 1-(Ferrocénylméthyl)-3-méthyl-imidazolium CuI_2^- (2f) (Electrospray) en mode négatif.

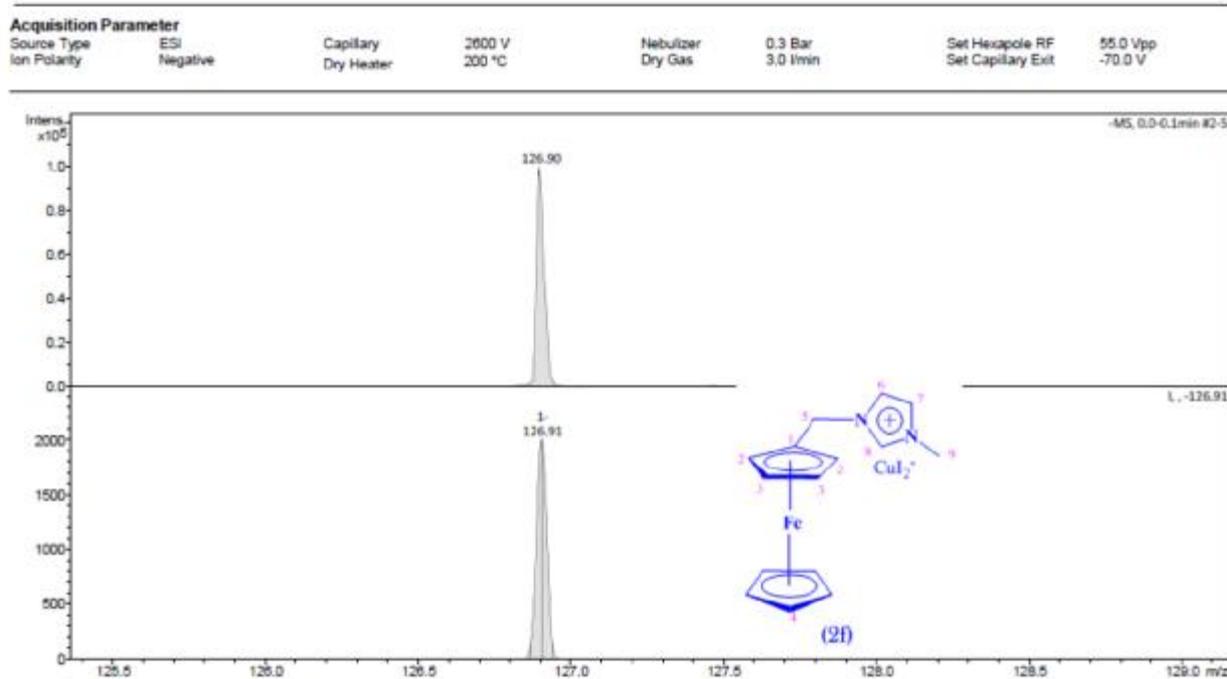


Figure 6. Spectre de masse du d'iodure du 1-(Ferrocénylméthyl)-3-méthyl-imidazolium CuI_2^- (2f) (Electrospray) en mode négatif (zoom et simulation).

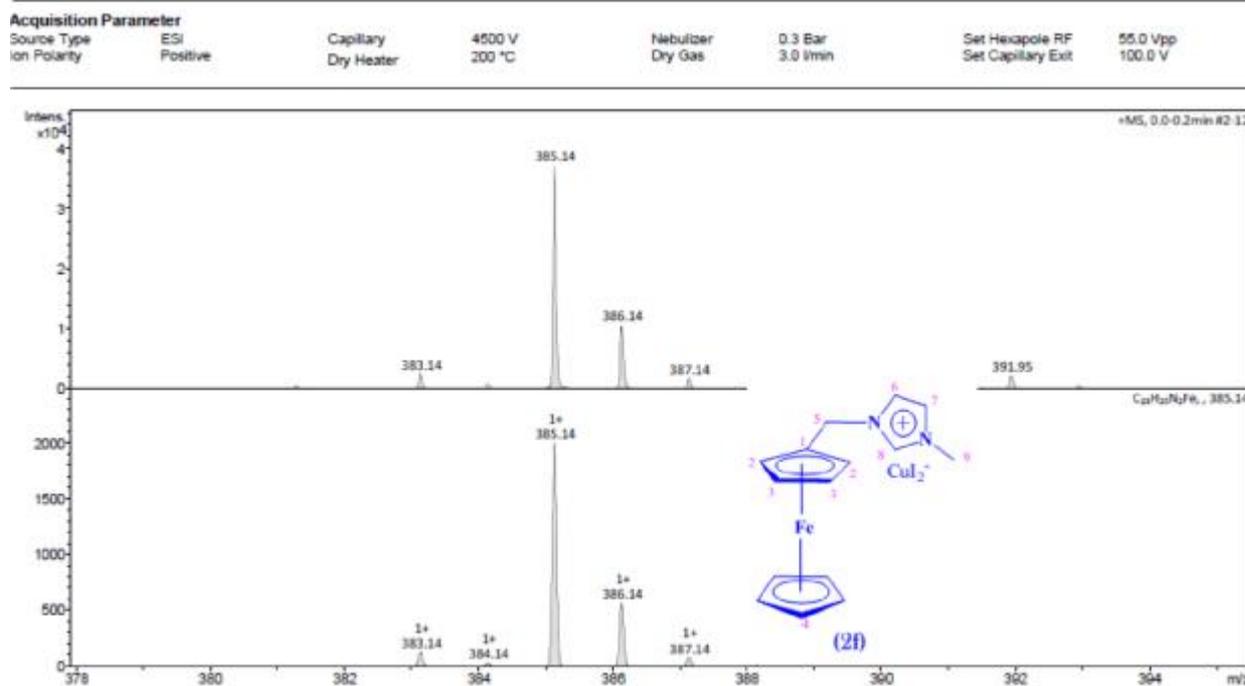


Figure 7. Spectre de masse du d'iodure du 1-(Ferrocénylméthyl)-3-méthyl-imidazolium CuI_2 (2f) (Electrospray) en mode positif (zoom et simulation1).

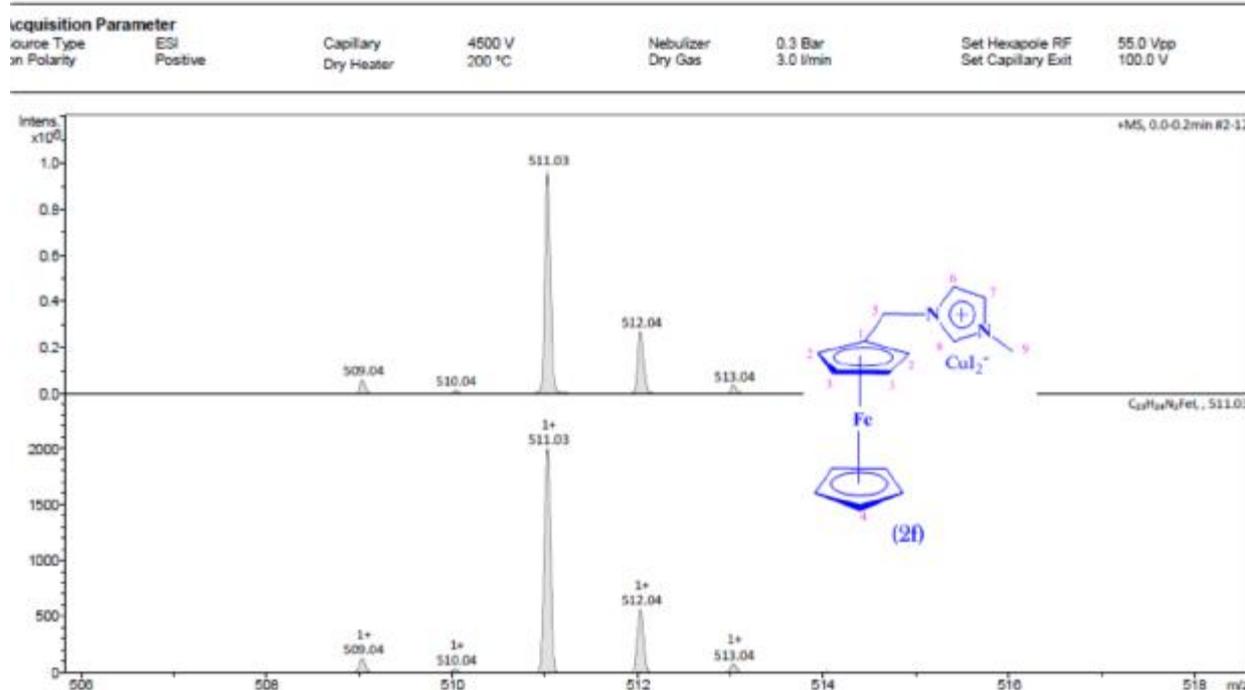


Figure 8. Spectre de masse du d'iodure du 1-(Ferrocénylméthyl)-3-méthyl-imidazolium CuI_2 (2f) (Electrospray) en mode positif (zoom et simulation2).

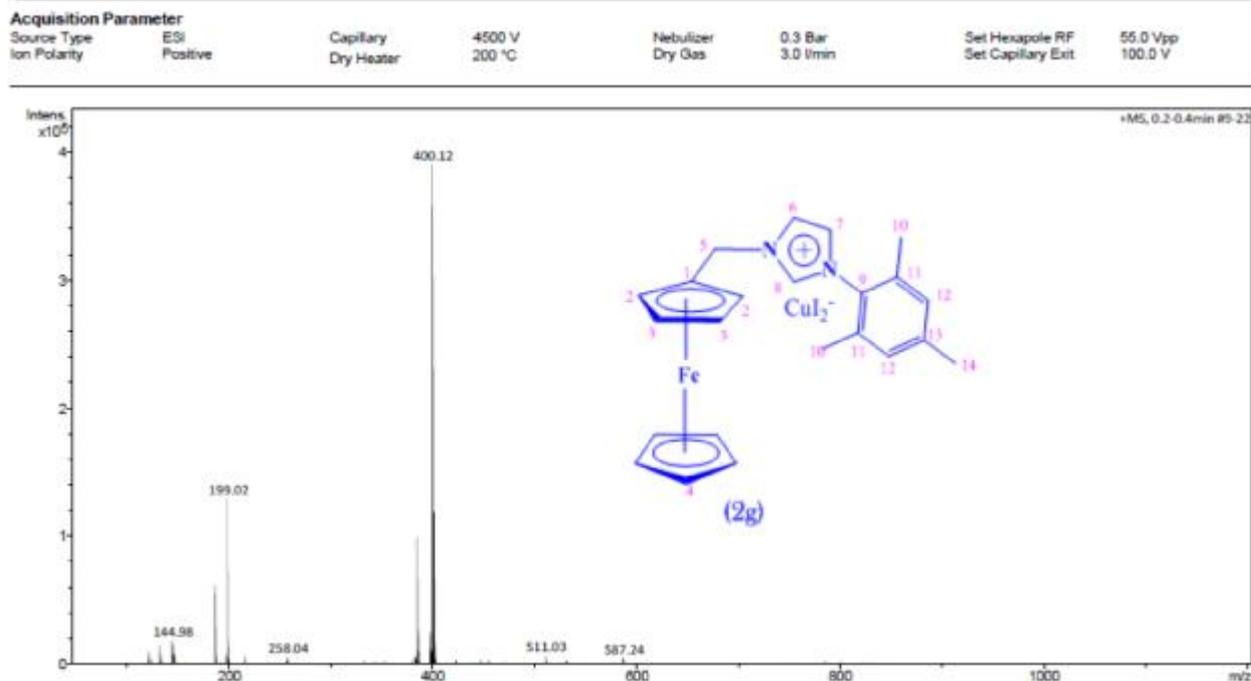


Figure 9. Spectre de masse du d'iodure du 1-(Ferrocénylméthyl)-3-mésityl-imidazolium CuI_2^- (2g) (Electrospray) en mode positif

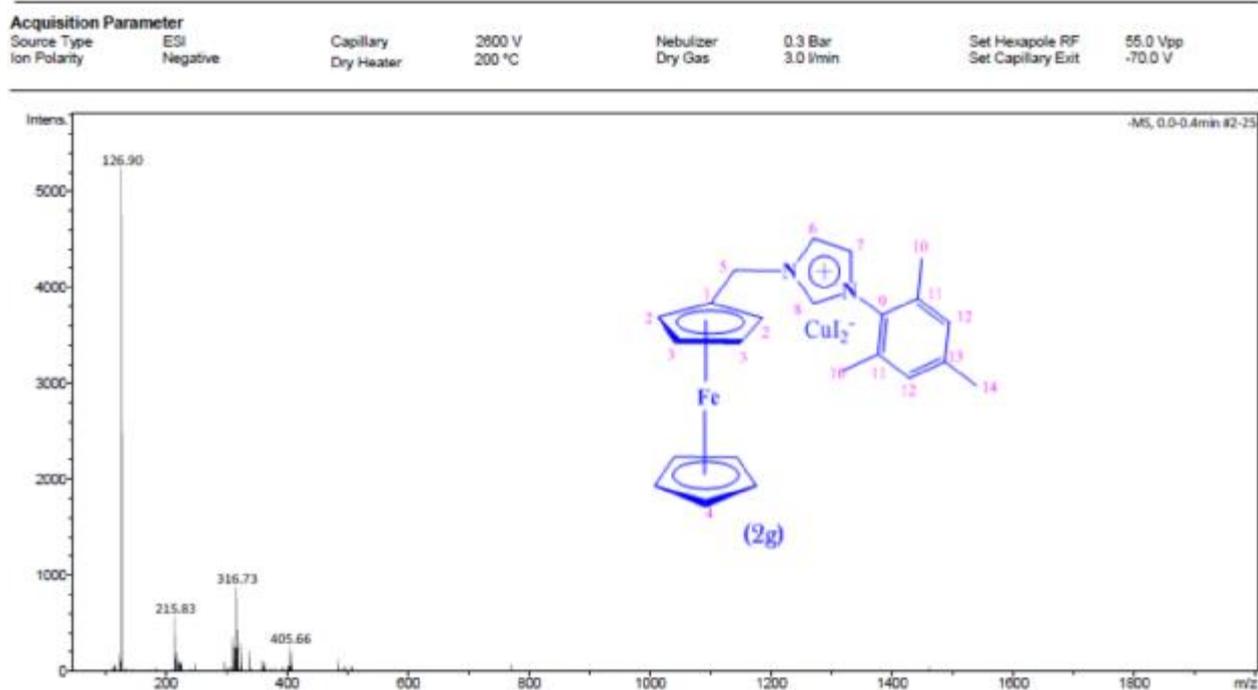


Figure 10. Spectre de masse du d'iodure du 1-(Ferrocénylméthyl)-3-mésityl-imidazolium CuI_2^- (2g) (Electrospray) en mode négatif

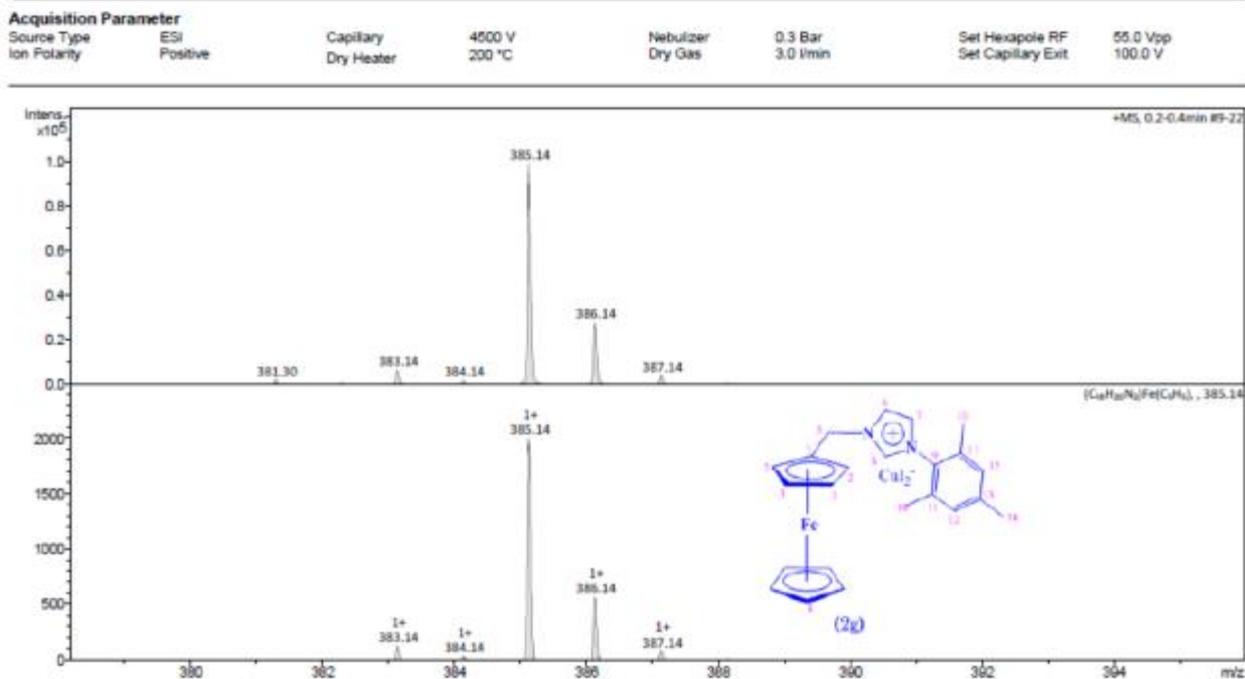


Figure 11. Spectre de masse du d'iodure du 1-(Ferrocénylméthyl)-3-mésityl-imidazolium CuI_2^- (2g) (Electrospray) en mode positif (zoom et simulation1).

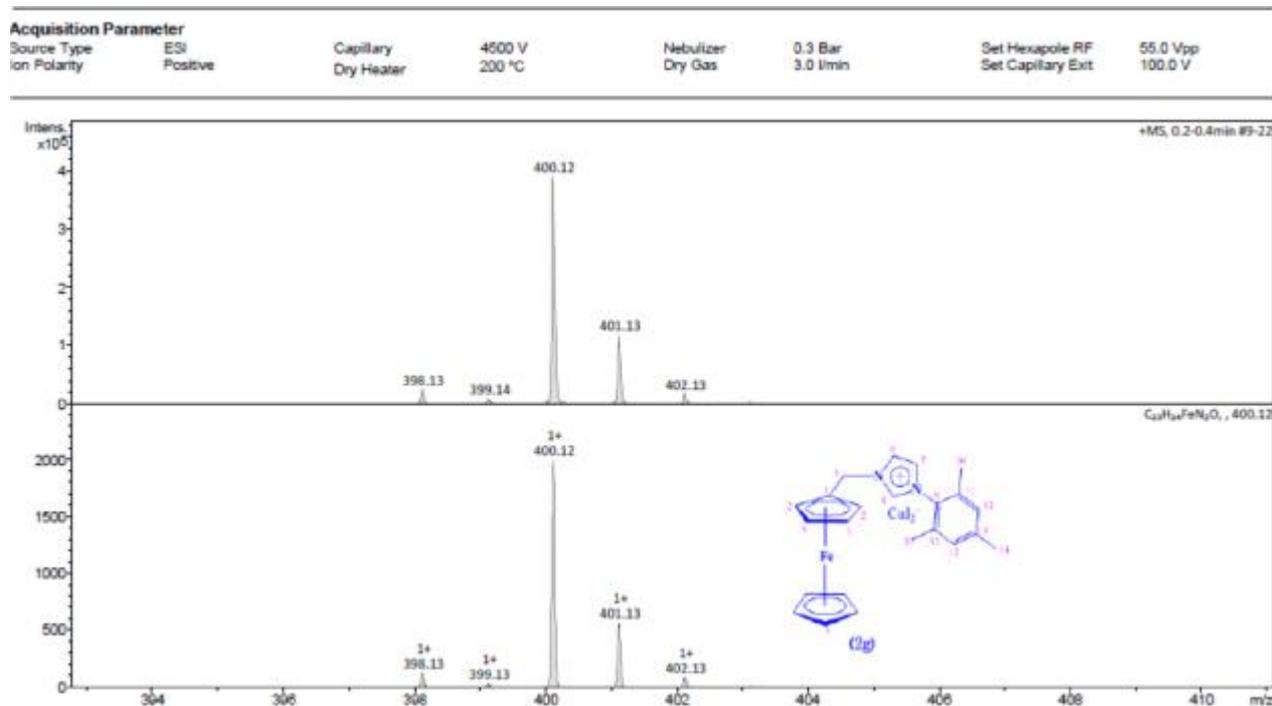


Figure 12. Spectre de masse du d'iodure du 1-(Ferrocénylméthyl)-3-mésityl-imidazolium CuI_2^- (2g) (Electrospray) en mode positif (zoom et simulation2).

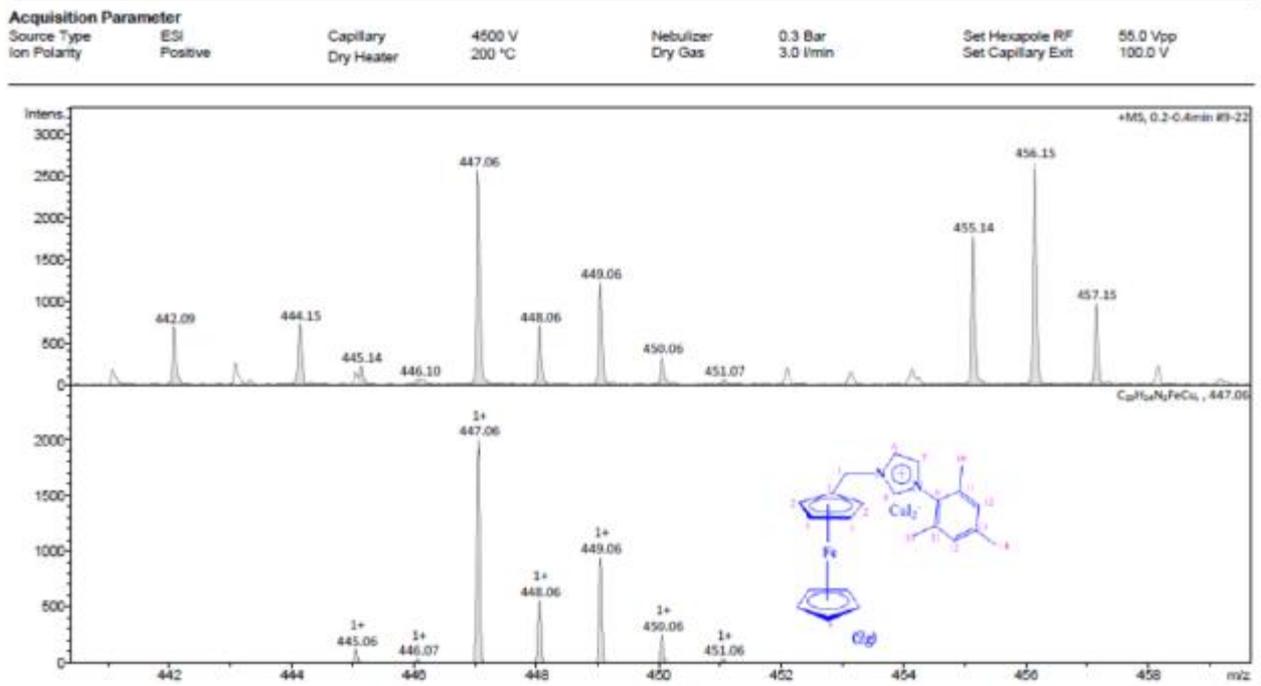


Figure 12. Spectre de masse du d'iodure du 1-(Ferrocénylméthyl)-3-mésityl-imidazolium CuI_2^- (2g) (Electrospray) en mode positif (zoom et simulation3).