

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1
L'UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

ECOLE DOCTORALE :

Physique, Chimie, Science de la Terre, de l'Univers et de l'ingénieur (PCSTUI)

Spécialités : *Chimie Physique – Chimie moléculaire et macromoléculaire*

Par

Arona NGOM

Électrophilie du silicium dans ses dérivés organiques : de la coordination aux réactions redox

Thèse présentée et soutenue à Dakar, le 29/01/2022

Unité de recherche : UMR CNRS 6226 Institut des Sciences Chimiques de Rennes, équipe CORINT

Thèse N° :

Laboratoire de Chimie Physique Organique d'Analyse Environnemental (LCPOAE)

Thèse N° :

Rapporteurs avant soutenance :

Mr Moussa DIENG
Mme Christa GROGGER
Mr Mohamed MELLAH

Professeur, Université Alioune Diop de Bambey, Sénégal
Professeur, Université Technique de Graz, Autriche
Maître de conférences, Université d'Orsay, Paris, France

Composition du Jury :

Président :

Examineurs :

Mr Didier FLONER
Mr Moussa DIENG
Mme Christa GROGGER
Mr Mohamed MELLAH
Mr Modou FALL
Mr Mahy DIAW

Maître de Conférences, Université de Rennes 1, France
Professeur, Université Alioune Diop de Bambey, Sénégal
Professeur, Université Technique de Graz, Autriche
Maître de Conférences, Université d'Orsay, Paris, France
Professeur, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Sénégal
Professeur, Université Alioune Diop de Bambey, Sénégal

Dir. de thèse : Mr Viatcheslav V. JOUIKOV

Dir. de thèse : Mme Diariatou Gningue SALL

Prof, Université de Rennes 1, France

Prof, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Sénégal

DEDICACES

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à tous les êtres qui me sont chers.

A ma famille, particulièrement à mes parents

A ma femme pour son soutien moral

Enfin, à ma fille Aminata et fils Assane

Aux mémoires d'Aissatou Gningue et d'El Hadji Abdou Faye, Reposez en paix

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Chimie Physique Organique et d'Analyse Environnementale (LCPOAE) de la Faculté des Sciences et Techniques de l'UCAD en cotutelle avec l'UMR 6226 ISCR, équipe CORINT de l'Université de Rennes 1.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame la Professeure Diariatou Gningue-SALL, ma directrice de thèse du côté de l'UCAD. Je la témoigne ma gratitude pour sa confiance, son soutien inconditionnelle et pour m'avoir donné l'opportunité de poursuivre mes études graduées depuis mes premiers jours en master.

Je veux exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur Viatcheslav JOUIKOV, mon directeur de thèse du côté de l'UR, pour tout ce qu'il m'a apporté. Je ne pourrai pas oublier sa disponibilité et sa sociabilité durant mon séjour en France, son suivi au quotidien, son expertise, mais aussi pour ses précieux conseils. Professeur, j'ai énormément appris à vos côtés. Je ressors de ces trois ans enrichi scientifiquement et grandi humainement.

Je tiens à remercier M. Moussa DIENG (Professeur à l'Université Alioune Diop de Bambey, Sénégal), Mme Christa GROGGER (Professeur à l'Université Technique de Graz, Autriche), M. Mohamed MELLAH (Maître de conférences à l'Université d'Orsay, France et membre de mon Comité de Suivi Individuel) et M. Modou FALL (Professeur au Département de Chimie, UCAD) d'avoir accepté de juger ce travail entant que rapporteurs avant soutenance et de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie M. Mahy DIAW, Professeur à l'Université Alioune Diop de Bambey (UADB) pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie également M. Didier FLONER, Maître de Conférences à l'URI, qui m'a fait l'honneur de participer au jury de ma thèse en tant qu'examineurs et d'apporter son pertinent jugement sur ce travail par le biais de mon Comité de Suivi Individuel (CSI).

Mes remerciements vont également à l'endroit du Docteur Mamadou DIENG, pour sa disponibilité et ses conseils qu'il m'a toujours prodigués.

Je remercie aussi les Professeurs Abdoulaye DIOP de son humilité et soutiens et Abdou Karim Diagne DIAW de ses conseils.

Je tiens à remercier aussi la direction et le corps professoral du lycée (Ex CEM) de Koussanar de leur compréhension et leur collaboration.

Enfin, je tiens à remercier tous les membres du Laboratoire de Chimie Physique Organique d'Analyse Environnemental (LCPOAE) et l'UMR CNRS 6226 ISCR, équipe CORINT pour leur dynamisme qui a fait de ces années une expérience unique et inoubliable.

ELECTROPHILIE DU SILICIUM DANS SES DERIVES ORGANIQUES : DE LA COORDINATION AUX REACTIONS REDOX

Table des matières

Dédicaces	I
REMERCIEMENTS	II
Table des matières	V
INTRODUCTION GENERALE.....	1
REFERENCES.....	7
CHAPITRE I : Revue bibliographique	10
INTRODUCTION.....	11
I.1. HYPERCOORDINATION EN CHIMIE DU SILICIUM: LES DERIVES TERA-, PENTA-, HEXA-, ET HEPTACOODONNES	13
I.1.1. Différence de réactivité électrochimique	13
I.1.2. Etats de transition dans les substitutions nucléophiles sur Si et les intermédiaires pentacoordonnés.....	20
I.1.3. Dérivés réactifs hypercoordonnés du silicium	21
I.2. DUALISME ELECTROPHILE/OXYDANT DE LA NATURE DES CHLOROSILANES	23
I.2.1. Réactions d'halosilanes avec les nucléophiles. Substitution nucléophile en chimie du silicium (différence par rapport à la chimie du C)	23
I.2.1.1. Nucléophiles moléculaires	27
I.2.1.2. Nucléophiles électrogénérés	30
I.2.2. Réduction électrochimique des halosilanes	33
I.2.2.1. Réduction cathodique hétérogène	33
I.2.2.2. Réduction homogène par les médiateurs redox électrogénérés : processus biélectroniques donnant les anions silyles R_3Si^-	37
I.2.3. Réactifs silicophiles	40
I.2.3.1. Réactifs silicophiles comme accélérateurs des processus chimiques et électrochimiques.....	40
I.2.3.2. Les silicophiles électroactifs : des ligands non innocents.....	41
I.2.3.3. Rupture réductrice bi- et monoélectronique d'une liaison Si-Cl	43
I.3. ELECTROCHMIE COMME MOYEN D'ANALYSE ET D'ACTIVATION EN CHIMIE DU SILICIUM	47
I.3.1. Voltammétrie cyclique et pulsionnelle, coulométrie	47
I.3.2. Electrolyse et électrosynthèse (modes potentio- et galvanostatiques).....	50

I.3.3. Les halosilanes comme moyen de fonctionnalisation de surface carbonée	51
CONCLUSION	53
REFERENCES.....	54
CHAPITRE II : Partie expérimentale.....	61
INTRODUCTION.....	62
II.1. METHODES D'ANALYSE ELECTROCHIMIQUE.....	62
II.1.1. Voltammétrie cyclique	62
II.1.2. Chronoampérométrie (CA).....	64
II.2. INSTRUMENTS	65
II.2.1. Analyses chromatographiques	65
II.2.2. Analyses CG-SM.....	66
II.3.3. Identifications RMN	68
II.3.4. Diffractométrie aux Rayons X.....	69
II.3.5. Identification Infrarouge (IR)	70
II.4. REACTIFS, SOLVANTS, SYNTHÈSE ET SEPARATION	71
II.4.1. Réactifs	71
II.4.2. Solvants	72
II.4.3. Synthèse.....	73
II.4.3.1. Electrosynthèse	73
II.4.3.2. Mode opératoire.....	73
II.4.4. Purification	74
II.5. ELECTROGREFFAGE.....	75
II.6. CONCLUSION	77
REFERENCES.....	78
CHAPITRE III : Chlorosilanes électrophiles dans l'interception des radicaux anions électrogénérés, Exemple des composés carbonylés : Silylation vs protonation	80
INTRODUCTION.....	81
III.1. FORMATION DE RA ET DE DA PAR REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE COMPOSES CARBONYLES, CAS DU FLUORENONE	82
III.1.1. Processus de réduction par voltammétrie cyclique	83
III.1.2. Etude chronoampérométrique	85
III.2. MONOCHLOROSILANES AGISSANT COMME PIEGES DE RA DE BENZOPHENONE ET DE FLUORENONE	87

III.2.1. Choix de l'électrophile : les chlorosilanes	87
III.2.2. Protection des radicaux carbonyles par silylation	87
III.2.3. Caractérisation des produits générés, bis[(triméthylsilyl)oxo]-9,9-bifluorène	89
III.2.4. Ions lithium Li^+ comme stabilisateurs de la dimérisation et cortèges électrostatiques des DA carbonyles	96
III.3. REACTION DE DICHLOROSILANES AVEC LES ESPECES NUCLEOPHILES ELECTROGENERES DE LA FLUORENONE.....	97
III.3.1. Synthèse avec un excès d'électrophile, le Me_2SiCl_2	98
III.3.2. Caractérisation des produits d'électrolyse avec Me_2SiCl_2	99
III.3.3. Synthèse avec défaut d'électrophile, le Me_2SiCl_2	104
III.4. SILYLATION DES NUCLEOPHILES ELECTROGENERES LORS DE LA REDUCTION DE LA BENZOPHENONE ET DE LA FLUORENONE	107
III.4.1. Electrogénération de silicophiles de la benzophénone.....	107
III.4.2. Etude comparative de la dimérisation, de la silylation et de la protonation des RA de la fluorénone et de la benzophénone	108
CONCLUSION	114
RREFERENCES	115
CHAPITRE IV : Complexes de chlorosilanes avec les réactifs silicophiles réductibles.....	118
INTRODUCTION.....	119
IV.1. SILICOPHILES A BASE DE DERIVES DE LA PIRYDINE.....	120
IV.1.1. Quelques ligands classiques N-hétérocycles aromatiques	120
IV.1.2. Formation in situ de RA de pyridine.....	121
IV.2.FORMATTION DE RADICAUX SILYLES PAR REDUCTION MONOELEC- TRONIQUE DE COMPLEXES ENTRE UN MONOCHLOROSILANE ET UN LIGAND N- HETEROAROMATIQUE (Py - bipy - imi)	123
IV.2.1. Etude des complexes.....	123
IV.2.2. Formation in situ de RA silyles.....	126
IV.3. ETUDE D'AUTRES LIGANDS DERIVES DE LA PYRIDINE	128
IV.3.1. Hypercoordination attendue des dérivés de la pyridine	128
IV.3.2. Formation in situ de RA silyles à partir des complexes entre le Me_2SiCl_2 et les dérivés de la pyridine (L_1 , L_2 et L_3)	129
CONCLUSION	135
REFERENCE	136

CHAPITRE V : La cathode, un nucléophile dans la réaction avec les halo- et pseudo-halosilanes	138
INTRODUCTION.....	139
V.1.DOMAINE D'ELECTROACTIVITE DE PRECURSEURS SILYLES ET DES SUBSTRATS CARBONES	143
V.1.1. Domaine de réduction des substrats carbonés	143
V.1.2. Domaine de réduction des précurseurs silylés.....	144
V.2. GREFFAGE NUCLEOPHILE DES GROUPEMENTS SILYLES.....	145
V.2.1. Greffages de chlorosilanes : cas de $\text{VinMe}_2\text{SiCl}$, de Ph_2SiCl_2 , d' Et_3SiCl et de Me_3SiCl	146
V.2.1. Greffages d'alkoxysilanes et de triflate : cas de $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$, de $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$, de $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ et de $\text{t-BuMe}_2\text{SiTf}$	148
V.3. CARACTERISATION DES SURFACES GREFFEES	151
V.3.1. Caractérisation par voltammétrie cyclique	151
V.3.2. Microscopie électronique à balayage des plaques greffées de $\text{Me}_2\text{VinSi-}$	154
V.3.3. Bromation des groupements $\text{Me}_2\text{VinSi-}$ immobilisés sur la surface de CV	154
V.3.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique des surfaces.....	155
V.3.6. Spectroscopie Infrarouge.....	158
CONCLUSION	159
REFERENCES.....	160
CHAPITRE VI: Sels de fond non-coordinants et non-nucléophiles en électrochimie des espèces électrophiles du silicium.....	162
INTRODUCTION.....	163
VI.1. INTERET ELECTROCHIMIQUE DU SEL DE FOND	163
VI.1.2. Limites des électrophiles support usuels.....	163
VI.1.2. Sel de fond à anion non-coordinant et non-nucléophile	165
VI.2. EXPERIENCE	167
VI.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS	168
VI.3.1. Conductivité du sel $\{\text{Pr}_4\text{N}\}\{\text{H}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}$	168
VI.3.2. Silicophilie de l'anion amidotris(pentafluorophényl)diborate	169
VI.3.3. Propriété coordinante du sel de fond.....	170
CONCLUSION	172
REFERENCES.....	174
CONCLUSION GENERALE	175

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le silicium est l'un des plus intéressants éléments sur Terre d'après l'opinion impartiale de plusieurs auteurs [1]. Il ne présente pas la multiplicité de configurations de liaisons stables Si–Si comme le carbone, son analogue du groupe IV. Cela rend la probabilité de découvrir une forme de vie organique à base de silicium quelque peu faible, malgré l'attractivité de ce concept dans la « science-fiction » [2].

Cependant, le silicium forme facilement des liaisons avec la plupart des autres éléments du tableau périodique. A part ces liaisons ordinaires, le silicium possède une richesse inépuisable de liaisons de coordination grâce à la capacité d'extension de sa sphère de coordination. Ce qui se traduit aussi bien en chimie du silicium hypocoordonné (silènes, disilènes, silylènes, etc.) [3] qu'hyper(penta-, hexa- et hepta-)coordonné [4]. Cette propriété fait que la chimie du silicium est beaucoup plus riche et plus versatile que la chimie du carbone [5].

Et par conséquent, le silicium trouve son importance en chimie inorganique, organique, organométallique et en chimie des polymères et des matériaux. De plus, le silicium est le deuxième élément le plus abondant (environ 28 % dans la croûte terrestre [6]) sur la planète après l'oxygène [7]. En raison de sa disponibilité immédiate et des propriétés particulières qu'il possède, cette chimie, de par son intérêt attire l'attention des chercheurs [8].

Traditionnellement, le silicium était utilisé sous sa forme inorganique la plus courante, la silice et les roches silicatées. Les applications utilisant le silicium sous ces formes restent extrêmement importantes [9]. Par exemple, une grande partie des 5,5 milliards de tonnes de béton coulé chaque année est composée de silicium inorganique (environ 20 % de silice ou environ 10 % de silicium en masse) [10]. On note aussi que, l'ère de l'électronique que nous vivons dépend du silicium inorganique [11]. Comme exemple, on peut citer les éléments photovoltaïques et les puces informatiques préparés à partir de silicium élémentaire de très haute pureté [12].

Le silicium a été isolé pour la première fois en 1823 par Jöns Jacob Berzelius, mais ce n'est qu'en 1854 qu'Henri Sainte-Claire Deville obtint du silicium cristallin [13]. A partir de cette période plusieurs familles de composés organiques du silicium ont été synthétisées [14].

Parmi ces composés, les halosilanes sont les plus utilisés [15]. Cela se justifie par le fait que ces composés sont les premiers dérivés organiques du silicium à être synthétisés mais surtout par leur réactivité élevée [16].

L'électrochimie des composés organiques constitue un domaine de recherche d'une très grande actualité compte tenu de leurs nombreuses applications dans le domaine de l'industrie des semi-conducteurs pour produire du silicium ultra pur [17], pour la fabrication des piles solaires au silicium, la production de dichlore (Cl_2) utilisée dans la purification de l'eau, et la production du dihydrogène (H_2) utilisé pour les voitures électriques [18], etc.

Cependant la réduction de ces composés du silicium se fait à des potentiels très cathodiques (compris entre -2,7 et -3,5 V/ECS) [19] et s'accompagne d'une rupture de la liaison Si-Cl [20]. Cela limite leurs utilisations industrielles. Il est donc important de les activer par complexation avec des ligands (base de Lewis) comme la pyridine, la bipyridine, la phénanthroline, l'imidazole, le NH_3 , le NMe_3 et leurs dérivé [21, 22]. Cela permet d'abaisser fortement la barrière énergétique de la réduction de ces composés [23].

De nombreux travaux sur la synthèse et sur l'étude spectroscopique et électrochimique de ces composés silylés ont été décrits dans la littérature.

Depuis 1963, la synthèse chimique de composés silylés, initiée par les travaux de West *et al.* [24], a continué à attirer l'attention des chercheurs. Les premiers composés du genre sont des complexes entre des triphénylhalosilanes et la bipyridine que sont $\text{Ph}_3\text{SiI}\cdot\text{bipy}$ et $\text{Ph}_3\text{SiBr}\cdot\text{bipy}$. Cependant, ces auteurs ont rapporté qu'aucun complexe ne se forme entre la bipyridine et le chlorotriphénylsilane (Ph_3SiCl) dans leurs conditions de travail.

Entre temps des centaines d'autres composés ont été synthétisés. Parmi les auteurs de ces auteurs, on peut citer Corriu *et al.* [25], Fleischer *et al.* [26, 27, 28], Kroke *et al.* [29], Simonet *et al.* [30, 31], Jouikov *et al.* [18, 32, 33, 34], Dieng *et al.* [35].

Toutefois, l'utilisation de ces composés en voltammétrie cyclique est très difficile, du fait de leur hydrolyse très rapide causée le plus souvent par l'agent nucléophile ajouté (imidazole ou une autre base azotée) dans la solution [36] ; ce qui rend très difficile la manipulation de ces composés.

Ce n'est qu'en 2015 que Dieng *et al.* ont réalisé la réduction électrochimique *in situ* de ces types de complexes afin de prévoir le mécanisme réactionnel des complexes dans des réactions de substitution et d'addition. Ces composés ont été étudiés par la voltammétrie

cyclique, la résonance paramagnétique électronique (RPE), la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie d'impédance chimique, etc. Tous ces résultats ont été confirmés par la chimie théorique en utilisant les calculs DFT.

Sous un autre angle, les chlorosilanes peuvent modifier les surfaces dans des conditions anhydres et aprotiques compatibles avec les exigences de dépôt en monocouche et en phase vapeur. Des temps de réaction prolongés (4 à 12 heures) et des températures élevées (50 à 120 °C) sont nécessaires. Parmi les alkoxysilanes, seuls les méthoxysilanes sont efficaces sans catalyse. Les silanes les plus efficaces pour le dépôt en phase vapeur sont les azasilanes cycliques [37]. Cela constitue un coup de frein à leur usage dans le domaine industriel.

Ces applications de la chimie, bien que très performantes, sont coûteuses financièrement et temporellement et très exigeantes en termes de conception. Ainsi, elles ne correspondent pas souvent aux besoins synthétiques actuels de l'électrochimie du silicium [38]. Dans ce contexte, la maîtrise de la réactivité électrochimique des dérivés organosilylés peut contrôler et améliorer la chimie du silicium. Elle lui confère ainsi de nouvelles propriétés et une forte valeur ajoutée des substrats classiques comme les composés carbonylés, les ligands azotés, les surfaces carbonées, etc.

A cause de son électronégativité naturelle, l'atome de silicium possède dans un grand nombre de dérivés organiques un caractère électrophile ou une acidité de Lewis [5].

De ce fait, quatre types de réactivités sont intéressants pour ces dérivés (avec Si comme un centre réactionnel) :

- Association à un électron (réaction chimique ou électrochimique) ;
- Association complète à un doublet d'électrons (réductions diélectroniques entraînant une inversion, « *umpolung* » en anglais, du caractère électrophile pour devenir nucléophile) ;
- Association à une paire d'électrons dans le contexte d'extension de sa sphère de coordination (penta-, hexa- et même heptacoordination) ;
- Association aux électrons dans les processus de substitution nucléophile.

Ces quatre aspects sont étroitement liés et sont souvent difficiles à séparer dans un contexte purement chimique. Cependant, leur analyse du point de vue d'un transfert d'électron et des processus redox permet d'éclaircir beaucoup de points subtils de la réactivité des dérivés organiques du silicium dans des processus très différents.

Au premier regard, ces processus peuvent paraître indépendants mais leur liaison est pourtant fondamentale. Ces processus sont, évidemment, bien plus nombreux et ne pouvaient être tous traités ici. Ainsi, à travers quelques exemples nous allons étudier et démontrer cette approche universelle unissant les domaines de réactivité du silicium. Ces derniers sont différents et vont de la réduction, de la complexation, de la substitution nucléophile jusqu'à la silylation des substrats carbonés.

Dans notre travail, nous allons utiliser des techniques d'activation d'halosilane, particulièrement des chlorosilanes Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 , Ph_3SiCl , Ph_2SiCl_2 , très simples beaucoup moins énergétiques. Pour cela nous allons montrer que :

- d'une part, la réduction de composés organiques carbonyles génère des anions radicalaires silicophiles. Ces derniers, suivant une substitution $\text{S}_{\text{N}}2$, remplacent les anions chlorures du chlorosilane [39]. Cette méthode présente aussi un aspect synthétique innovant [17, 40] car permettant de mettre au point de nouvelles macromolécules difficiles à obtenir autrement.

- et d'autre part la complexation avec des ligands non innocents de base de Lewis azotées (ligands N-hétéro-aromatiques) comme la pyridine, la bipyridine et l'imidazole, est aussi utilisée pour l'activation des chlorosilanes. L'avantage de ces complexes, obtenus avec ces ligands, est qu'ils se réduisent à des potentiels beaucoup moins cathodiques comparés aux potentiels de réduction des chlorosilanes et même des nucléophiles azotés.

Ainsi, notre étude sera répartie en six chapitres :

Dans le chapitre premier, nous allons faire une étude bibliographique en recensant les résultats des travaux récemment réalisés sur l'étude électrochimique des chlorosilanes avec des ligands N-hétéro-aromatiques non innocents électroactifs particulièrement.

Dans le deuxième chapitre, nous allons décrire les protocoles et les techniques expérimentaux. Les méthodes qui ont permis de synthétiser et de caractériser les nouveaux matériaux et les molécules seront décrites. Les matériaux et les produits chimiques utilisés seront exposés brièvement.

Le troisième chapitre sera consacré à la synthèse de nouveaux composés entre les composés organiques carbonyles (comme la fluorénone et la benzophénone) et des chlorosilanes comme le triméthylchlorosilane et le diméthylchlorosilane par voie électrochimique. Cette voie de synthèse, couramment utilisée en synthèse électrochimique, est

ici appliquée à l'électrochimie des chlorosilanes. Elle permet aussi de mettre en œuvre la réactivité versatile des chlorosilanes.

Le quatrième chapitre sera consacré à la fonctionnalisation des surfaces de carbone vitreux avec groupements silyles. L'attribution en 1932 du prix Nobel de chimie à Irving Langmuir pour ses travaux sur la chimie de surface [41] et plus récemment à Gerhard Ertl en 2007 [42], témoigne de cet intérêt. Le choix du substrat et des chlorosilanes greffés sera expliqué. À cet effet, la surface de carbone vitreux sera modifiée tout d'abord par un électrogreffage électrophile lors de la réduction électrochimique des substrats carbonés. La présence de la couche greffée a été confirmée par la voltampérométrie cyclique, par la spectroscopie d'impédance électrochimique, la RPE, la MEB et l'IR.

Le cinquième chapitre concerne l'étude de la complexation des chlorosilanes ($R_{(4-n)}SiCl_n$) avec des ligands N-hétéroaromatiques non innocents. Cette étude est basée sur la réactivité entre ces chlorosilanes et des ligands dérivés de la pyridine avec des substituants (position ortho) de l'atome d'azote nucléophile. Cette partie a pour but d'évaluer l'effet de l'encombrement stérique créé par ces substituants.

Enfin au sixième chapitre, nous présenterons les données de conductimétrie afin de montrer l'intérêt électrochimique d'un nouveau sel de fond, l'amidotris(pentafluorophényl)-diborate de tétrapropylammonium $\{Pr_4N\}\{H_2N[B(C_6F_5)_3]_2\}$.

Les références ayant trait à un chapitre ou à une partie seront répertoriées à la fin de chacun d'entre eux.

L'ensemble de ce travail de thèse de doctorat s'est déroulé dans le cadre d'une collaboration de cotutelle entre l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar (UCAD), Sénégal, et l'Université Rennes 1, équipe CORINT, UMR 6226 ISCR, code 422 – Bât. 10A – BP 1003, France.

REFERENCES

- [1] Y. Apeloig et M. Karni, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, New York : Wiley & Sons, 1998.
- [2] C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, London : Butterworths, 1960.
- [3] D. W. Knight, *Comprehensive Organic Synthesis*, Oxford : Pergamon Press, 1991.
- [4] V. Jouikov, «Electrochemical reactions of organosilicon compounds,» *Russ. Chem. Rev.*, vol. 66, pp. 509-540, 1997.
- [5] A. M. Brook, *Silicon in organic, organometallic, and polymer chemistry*, New York : Wiley & Sons, 2000.
- [6] W. Weber, *Silicon Reagents for organic Synthesis*, Berlin : Springer-Verlag, 1983.
- [7] S. Patai, *The Chemistry of organic Silicon compounds*, UK : Wiley : Chichester, UK, Rappoport Z. ; Apeloig, Y., 1998.
- [8] E. W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, London : Butterworths, 1981.
- [9] A. Mendkovich, V. Leibzon, S. Mairanovski, M. Krayushkin, T. Klimova, S. Novikov et V. Sevost'yanova, «Electroreduction of polyhedrane derivatives 1. Structural effect of keton derivatives of bicyclo[3.3.1]nonane, adamantane, and noradamantane on electrochemical reduction,» *Russ. Chem. Bull.*, vol. 27, pp. 1639-1643, 1978.
- [10] A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochimie : Principes, méthodes et applications*, Paris : Masson, 1983.
- [11] J. Jörissen et B. Speiser, *Organic electrochemistry*, New York : Taylor & Francis Group, LLC, 2015.
- [12] P. Wasnaire, *Nouvelles synthèses de bicycles*, Louvain : Université catholique de Louvain, 2006.
- [13] W. Zhang, S. Zhu, R. Luque, S. Han, L. Hu et G. Xu, «Recent development of carbon electrode materials and their bioanalytical and environmental applications,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, pp. 715-752, 2016.
- [14] M. Dieng, *Electrochimie des composés hyprvalents du silicium*, Thèse de doctoat unique, Dakar : Université Cheikh Anta Diop de Dakar (UCAD), 2014.
- [15] A. Bassindale, M. Pourny, P. G. Taylor, M. B. Hursthouse et M. E. Light, «Fluoride-ion encapsulation within a silsesquioxane cage,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 42, pp. 3488-3494, 2003.
- [16] A. R. Basindale, S. J. Glunn et P. G. Taylor, *Reaction mechanisms of nucleophilic attack at silicon*, Patai : PATAI's Chemistry of Functional Groups in 2009 : Wiley & Sons, 2009.
- [17] J. M. A. Empis et J. Bernardo, «Substituent effects in fluoren-9-one ketyls. Part 2. The electrolytic reduction of fluoren-9-ones studied by cyclic voltammetry and electron spin resonance spectroscopy,» *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, vol. 2, pp. 425-430, 1986.
- [18] V. Jouikov, «Electrochemical reactions of organosilicon compounds,» *Rus. Chem. Rev.*, vol. 66, pp. 519-540, 1997.

- [19] V. V. Zhuikov, «Stepwise and dissociative mechanisms of the electron transfer,» *Russ. J. Electrochem.*, vol. 36, pp. 117-127, 2000.
- [20] M. A. Meshgi, A. Pöcheim, J. Baumgartner et V. Jouikov, «Oligosilanylated silocanes,» *Molécules*, vol. 26, pp. 244-249, 2021.
- [21] W. Weber, *Silicon Reagents for organic Synthesis*, Berlin : Springer-Verlag, 1983.
- [22] R. Walsh, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds.*, S. Patai et Z. Rappoport, Éd.s., Patai : Wiley & Sons, 1989.
- [23] A. R. Bassindale, D. Parke, J. G. Taylor et R. Turtle, «Kinetic and mechanistic study of nucleophilic substitution at a pentacoordinated Silicon atom,» *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 635, pp. 1288-1294, 2009.
- [24] J. Y. Corey et R. West, «Triphenyl(bipyridyl)siliconium Ion,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, pp. 4034-4035, 1963.
- [25] R. J. P. Corriu., G. Dabosi et M. Martineau, *The mechanism of nucleophilic activation at silicon*, New York : Springer, Dordrecht, 1979.
- [26] K. Hensen, M. Kettner et M. Bolte, «Organic compounds : Bromo(hydrido)methylbis(4-methylpyridine-N)silicon Bromide at 173 K,» *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 54, pp. 358-359, 1998.
- [27] K. Hensen, A. Lemke, T. Stumpf, M. Bolte, H. Fleischer, C. R. Pulham, R. O. Gould et S. Harris, «Synthesis and Structural Characterization of (1,4-Dihydropyrid-1-yl)aluminum Complexes,» *Inorganic Chem.*, vol. 38, pp. 4700-4704, 1999.
- [28] K. Hensen, T. Stumpf, M. Bolte, C. Nather et H. Fleischer, «experimental investigations and ab initio studies on hexacoordinated complexes of dichlorosilane,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 10402-10408, 1998.
- [29] G. W. Fester, J. Walger, E. Brendler et E. Kroke, «Stable Trichlorosilane–Pyridine Adducts,» *Eur. J. Inorganic. Chem.*, vol. 25, pp. 5020-5023, 2008.
- [30] J. Simonet et V. Jouikov, «Electrochemical conversion of glassy carbon into a polynucleophilic reactive material. Applications for carbon chemical functionalization reactive material. A mini-review,» *Electrochem. Commun.*, vol. 45, pp. 32-36, 2014.
- [31] V. Jouikov et J. Simonet, «An innovative anodic approach for efficient immobilization of an acetylenic triple bond via silicon-carbon bonds scission,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 93, pp. 49-52, 2018.
- [32] V. Jouikov, *Electrochemical reactivity of organic compounds of two-coordinated chalcogenides and four-coordinated silicon*, Rennes : Topics in Current Electrochem., 1997.
- [33] M. Dieng, J. Simonet et V. Jouikov, «Silylation of carbon surfaces through electrochemical reduction of 2,2-bipy R_3SiCl adducts,» *Electrochem. Commun.* vol. 53, pp. 33-36, 2015.
- [34] A. Farhati, *Fonctionnalisation covalente des conducteurs solides (matériaux carbonés) pour les applications électrochimiques*, Thèse de doctorat, Rennes : UR1, 2019.
- [35] M. Dieng, D. G. Sall et V. Jouikov, «Complexes of germanium chlorides (R_nGeCl_{4-n} ; $n = 0-3$; $R = Me, Ph$) with redox active N-heteroaromatic ligands : an electrochemical study,» *Main Group*

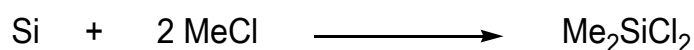
- Met. Chem.*, vol. 35, pp. 141-151, 2012.
- [36] S. Masaoka, T. Banno et M. Ishikawa, «The synthesis of chlorosilanes from alkoxysilanes, silanols, and hydrosilanes with bulky substituents,» *J. Organomet. Chem.* vol. 691, pp. 174-181, 2006.
- [37] A. Barry, «Micro-particle surface modification, technical information.,» Gelest Inc., 27 Jan. 2015. [En ligne]. Available : https://www.gelest.com/wp-content/uploads/Goods-PDF-brochures-Hydrophobicity_Catalog.pdf. [Accès le 04 Juil 2021].
- [38] Hammerich, O. et Parker, V., «The effect of structure and solvation on the thermodynamic parameters for the formation of singly and doubly charged Ions of organic compounds in solution,» *Acta. Chem.*, vol. 35, pp. 489-502, 1987.
- [39] A. S. Mendkovich, A. Ngom, V. A. Kokorekin, M. N. Mikhailov, D. G. Sall et V. Jouikov, «Reversible dimerization of anion radicals of carbonyl compounds and the electrosynthesis of pinacols. The case of 9-fluorenone,» *Electrochim. Acta.*, vol. 358, pp. 136903-136912, 2020.
- [40] A. S. Mendkovich, M. A. Syroeshkin, M. N. Mikhailov, D. V. Ranchina et A. I. Rusakov, «Unusual pK_1/pK_2 ratio for formation of 9-fluorenone π^* -dianion from 9-fluorenone,» *Russ. Chem. Bull.*, vol. 62, pp. 1668-1670, 2013.
- [41] E. Chevallier, R. Chekri, J. Zinck, T. Guérin et L. Noël, «Simultaneous determination of 31 elements in foodstuffs by ICP-MS after closed-vessel microwave digestion : Method validation based on the accuracy profile,» *J. Food Compos. Anal.*, vol. 41, pp. 35-41, 2015.
- [42] C. B. Jacobs, M. J. Peairs et B. J. Venton, «Review : Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules,» *Anal. Chim. Acta.*, vol. 662, pp. 105-127, 2010.

CHAPITRE I : Revue bibliographique

INTRODUCTION

La chimie des composés organiques du silicium date de plus d'un siècle. Tous ces dérivés ne sont pas des composés naturels. Ils ont d'abord été préparés à l'aide de la réaction de dialkylzinc de Friedel et Crafts. Le chimiste ayant eu le plus grand impact sur le terrain était Frederick Stanley Kipping [1], au début du XX^e siècle. Il a démontré, dans ses découvertes, la généralité des réactions de Grignard pour la préparation d'organosilanes [1].

Un tournant important dans la chimie des composés organiques du silicium a été la découverte simultanée de la réaction de synthèse directe par Eugène Rochow et par Richard Muller en 1941-1942 (Equation I. 1) [2].



Equation I. 1 : Première synthèse directe d'un halosilane

Avec cette synthèse, pour la première fois, les organohalosilanes sont devenus largement disponibles. Ils ouvrent le chemin pour le développement de la chimie organique du silicium, bien que la variété d'alkylsilanes disponibles ait été initialement quelque peu limitée. Cette synthèse directe a rendu possible les transformations des monomères de silane en polymères organométalliques à base de silicium. Ce processus a également ouvert l'ère de silicones, qui sont des produits de grande valeur que l'on trouve désormais partout aujourd'hui : plus de 10⁶ tonnes de silicones sont produits chaque année [3]. De nombreuses applications actuelles reposent sur les propriétés intéressantes que possèdent ces matériaux, notamment une stabilité thermique et électrique élevée et une énergie de surface très faible, qui sont très différentes des polymères organiques.

Les monomères, à partir desquels les polymères d'organosilanes sont préparés, possèdent également des propriétés inhabituelles. En conséquence, les organosilanes de petite taille sont de plus en plus utilisés dans une variété d'applications industrielles différentes. Par exemple dans l'industrie pharmaceutique [4], les groupes silanes sont utilisés comme protecteurs des groupes fonctionnels organiques en raison de leur facilité d'introduction, de rupture des groupes et de la toxicité relativement faible. Ainsi, d'une part, l'utilisation des organosilanes a été étendue aux complexes de métaux de transition. D'autre part, l'usage de minéraux dans les polymères organiques nécessite la fonctionnalisation organique des surfaces. Cela constitue un autre type de protection satisfait par les organosilanes [5]. En

outre, la volatilité accrue des composés organique du silicium a été étudiée par les spectromètres de masse pour améliorer l'introduction des échantillons et par ceux qui s'intéressent à la fabrication de semi-conducteurs en utilisant le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). L'utilisation d'organosilanes pour contrôler la formation de liaisons carbone-carbone dans la synthèse organique est de plus en plus exploitée et reste un domaine de recherche actif [6].

Le silicium est souvent polarisé dans le sens inverse du carbone. A l'exception des liaisons entre le silicium et les éléments très électropositifs tels que les métaux alcalins, le silicium est appauvri en charge négative, $\text{Si}^{\sigma+}-\text{X}^{\sigma-}$. Cette différence est illustrée par les deux réactions similaires présentées dans le schéma I. 1 [7].

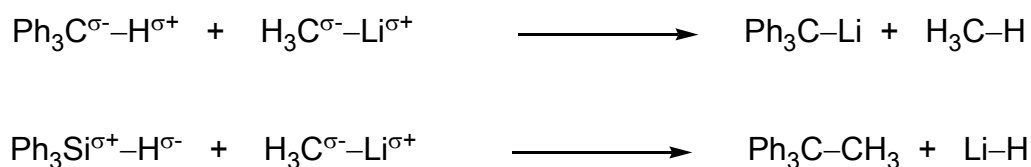


Schéma I. 1 : Différence d'électrophilie entre le silicium et le carbone

Cela met en évidence à la fois l'électrophilie plus élevée et montre l'accessibilité stérique du silicium comparé au carbone. La réactivité d'une liaison covalente, en particulier en présence de ligands, peut être prédite par les différences d'électronégativité des deux atomes de liaison. Pour le silicium, les liaisons les plus polaires sont Si-O et Si-X (X = halogène). Ces liaisons sont cinétiquement très réactives dans des milieux ioniques.

Nous tenterons, dans ce chapitre, de faire une revue bibliographique sur les organohalosilanes et les composés à base de silicium, dont les propriétés intrinsèques peuvent être attribuées au silicium. Ce qui va nous permettre d'expliquer l'hypercoordination en chimie du silicium, les origines de ces propriétés. Nous esquisserons l'origine du dualisme électrophile/oxydant des chlorosilanes et la réactivité des espèces contenant du silicium et des intermédiaires silylés. Une brève incursion dans le domaine de l'électrochimie en guise de moyen d'analyse et d'activation en chimie du silicium sera aussi développée.

I.1. HYPERCOORDINATION EN CHIMIE DU SILICIUM : LES DERIVES TERA-, PENTA-, HEXA-, ET HEPTACOORDONNES

La technique de protection/déprotection par de groupes silyles ainsi que de nombreuses procédures de synthèse de composés organoniques du silicium sont basées sur des réactions nucléophiles. Ces types de réactions exploitent les propriétés électrophiles [2], l'encombrement stérique des précurseurs de R_3SiY ($Y = Hal, AlkO, MeCOO, R_2N, CN, etc.$) [8] mais surtout la grande polyvalence du silicium central [9]. Avec toute l'importance de la chimie des groupes silyles, il est surprenant que peu d'études quantitatives sur les fondamentaux de la réactivité des chlorosilanes soient disponibles [8].

I.1.1. Différence de réactivité électrochimique

La chimie des composés organiques et organoéléments s'est développée de manière particulièrement intense ces dernières années [2]. Les procédés électrochimiques sont largement utilisés pour leur synthèse et particulièrement celle de divers dérivés organiques du silicium. Jusqu'à présent, cette synthèse de composés silylés continue d'attirer l'attention de nombreux chercheurs [10]. D'une part, de nombreux procédés de préparation très sélectifs pour la synthèse de produits particuliers ou d'intermédiaires pour la fonctionnalisation de composés organosilylés ont été développés [11]. D'autre part, dans les études des réactions redox impliquant ces composés, une relation claire entre diverses interactions intramoléculaires et la réactivité électrochimique a été élucidée.

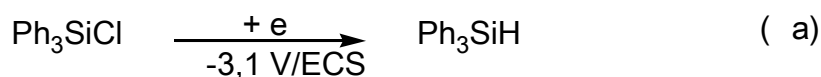
C'est ainsi que beaucoup de chercheurs ont rapporté des caractéristiques électrochimiques pour la réduction des chlorosilanes. L'analyse du tableau I. 1 montre une nette différence entre les caractéristiques pour un même chlorosilane [12].

De manière générale, les chlorosilanes se réduisent de manière irréversible et à des potentiels très cathodiques. Ils sont très électrophiles et extrêmement sensibles à l'hydrolyse (Equation I.2). Les potentiels de réduction efficaces de ces composés sont influencés par de nombreux facteurs (matériau de l'électrode, solvant, électrolyte support et, bien entendu, impuretés nucléophiles).

Tableau I. 1 : Caractéristiques d'électroréduction des chlorosilanes et des polychlorosilanes [13] et ses références indiquées en dernière colonne

Chlorosilane	-E, V (vs SCE)		Conditions	Ref.
	-E _{1/2} , V	-E _p , V		
Me ₃ SiCl		0,1	DME/Bu ₄ NClO ₄ /Pt	[14]
	2,2 ^a		DME/Bu ₄ NClO ₄ /Pt	[15]
		3,3 ^b		[16]
		1,11 ^c	PhOMe/Bu ₄ NClO ₄	[17]
		>3	DMF/Et ₄ NOTs	[18]
Ph ₃ SiCl	3,1 ^a		DME/Bu ₄ NClO ₄ /Hg	[12]
	2,39		THF/Bu ₄ NClO ₄ /Hg	[19]
		0,2	DME/Bu ₄ NClO ₄ /Pt	[14]
	1,2		DME/Bu ₄ NClO ₄	[15]
		2,4 ^b		[20]
MePh ₂ SiCl		2,55	AN/Bu ₄ NPPPh ₄ /Pt	[21]
		2,65	AN/Bu ₄ NClO ₄ /CV	[20]
		2,06	DME/Bu ₄ NClO ₄ /Hg	[22]
Ph ₃ SiBr	2,37		DME/Bu ₄ NClO ₄ /Hg	[22]
Ph ₃ SiF	2,59 ^d		DME/Bu ₄ NClO ₄ /Hg	[22]
Me ₂ SiCl ₂		2,28 ^e	DME/Bu ₄ NBF ₄ /Hg	[21]
PhMeSiCl ₂		>1,8		[23]
Ph ₂ SiCl ₂		2,5	AN/Bu ₄ NClO ₄ /CV	[21]
	1,9 ^a		DME/Bu ₄ NClO ₄ /Hg	[24]
Mes ₂ SiCl ₂	2,8 ^f		DME/ME	[25]
SiHCl ₃	1,7±1,75 ^b		AN/Et ₄ NCl/graphite	[26]
		1,9 ^g	THF/Pt	[27]
SiCl ₄	1,66±1,70 ^b		AN/Et ₄ NCl/graphite	[26]
	2,2 ^b		THF/Pt	[27]

^a par rapport Ag/AgClO₄ (0,001 mol.l⁻¹); ^b par rapport Ag/AgCl ; ^c par rapport Ag/AgNO₃ ; ^d par rapport Ag/AgI (rapportés à ECS) ; ^e apparemment, la valeur E_p est présentée ; ^f par rapport Ag/Ag⁺ (E = E/ECS + 0,6 V) ; ^g réduction de la liaison Si-H. DME=diméthoxyéthane ; THF=tétrahydrofurane.



Equation I. 2 : Réduction (a) du triphénylchlorosilanes et (b) du diphénylchlorosilanes dans DMF (les valeurs de E_p sont données par rapport Ag/AgClO_4 (0,001 mol.l⁻¹))

Par conséquent, les données assez contradictoires présentées dans le tableau I. 1 peuvent être plutôt considérées comme une illustration de la confusion qui règne dans ce domaine. Apparemment, on peut seulement noter que la nature de l'halogène (tous les autres facteurs étant égaux) n'exerce aucune influence significative sur les potentiels de réduction [12]. La nature du substituant organique au niveau de l'atome de Si est plus importante. En effet, le chlorotriméthylsilane accepte un électron à un potentiel plus négatif que le chlorotriphénylsilane, bien que la discussion sur le potentiel de réduction cathodique des halosilanes n'était pas encore terminée [12, 13].

Yoshida *et al.* ont rapporté que le substituant silyle (en position α ou β) dans les molécules aromatiques ou hétéroaromatiques modifie leur réactivité électrochimique. Cela est dû à l'influence du groupe silyle sur les orbitales frontières. La α -substitution diminue l'énergie LUMO et facilite les réactions de réduction, tandis que la β -substitution augmente l'énergie HOMO et diminue le potentiel d'ionisation, ce qui rend l'oxydation anodique plus facile de ces composés [28].

Plus tard, V. Jouikov [13] a considéré systématiquement les procédés connus. Dans ce travail, il montre que l'électroréduction des chlorosilanes implique le TE dissociatif (bien que la liaison Si-Cl soit très forte). Cela conduit à la formation de radicaux silyles qui sont réduits en anions silyles [6]. C'est pour cette raison que les processus cathodiques impliquant des chlorosilanes se produisent par un mécanisme anionique.

Le facteur crucial déterminant le comportement des intermédiaires de radicaux cationiques organosilylés dans les réactions anodiques est que les groupes trialkylsilyles sont facilement éliminés sous forme cationique [29, 30]. Par conséquent, les dérivés d'organosilylés sont assez intéressants pour la fonctionnalisation des composés organiques par des réactions de substitution anodique.

Les publications traitant de l'électrochimie des composés organosilylés peuvent être clairement divisées en deux groupes. Les études du premier groupe portent généralement sur des potentiels de couples redox réversibles (dont les radicaux ioniques sont si stables qu'ils existent en solution sur de longues périodes sans entrer en réaction) [6]. Alors que les études du second groupe portent sur l'étude de synthèse basée sur la génération électrochimique d'intermédiaires électroactifs et l'initiation électrochimique de réactions en solution. Ces études se déroulent normalement dans des conditions non contrôlées, et les potentiels ne peuvent pas être utilisés pour caractériser les activités des composés [1, 2, 31].

Il est clair que ces deux axes de recherche ne peuvent pas épuiser tous les atouts de l'électrochimie des composés organiques du silicium et, par conséquent, il est tout à fait raisonnable de s'attendre à ce que de nouvelles études soient publiées dans ce domaine.

Pendant fort longtemps qu'on croyait que le DME où le cation Bu_4N^+ servaient de source d'atomes d'hydrogène nécessaires à la formation de silanes lors de la réduction des chlorosilanes [32, 25]. Selon des études plus récentes parues au début du XXI^e siècle [2], une réduction du phénylchlorosilanes dans des conditions similaires donne principalement des di- et tétrasilanes. Néanmoins, les résultats de l'électrolyse du triphénylchlorosilane en présence de phénol, utilisé comme donneur de protons (Equation I. 3), attestent de la formation de l'anion Ph_3Si^- . Cela montre que cette réduction donne l'hydrure plutôt que le dimère.



Equation I. 3 : Protonation des anions formés lors de la réduction du triphénylchlorosilane

Le fait que 1 F d'électricité soit consommée lors de la réduction d'une mole de chlorosilane indique que le processus électrochimique comporte la réaction entre le nucléophile PhO^- et la molécule de chlorosilane initiale (Equation I. 3).

Lorsque le triméthylchlorosilane a été réduit dans l'AN avec Bu_4NClO_4 comme électrolyte de support, l'hexaméthylidisiloxane a été obtenu. Tandis qu'en présence de Bu_4NCl , le procédé a conduit au même produit [33]. Cela montre que les anions chlorures et perchlorates ont des caractéristiques (nucléophilie, conductivité et coordination) similaires en milieu électrolytique.

L'électroréduction du chlorosilane dans le DME sur cathode en platine ou en plomb et sur anode au mercure (sous une tension de sortie 80 mV et une densité de courant 1 - 6 mA.cm⁻²) pendant 4 - 10 jours permet d'obtenir un disilane (Schéma I. 1) avec un rendement galvanique de 100 % [5].

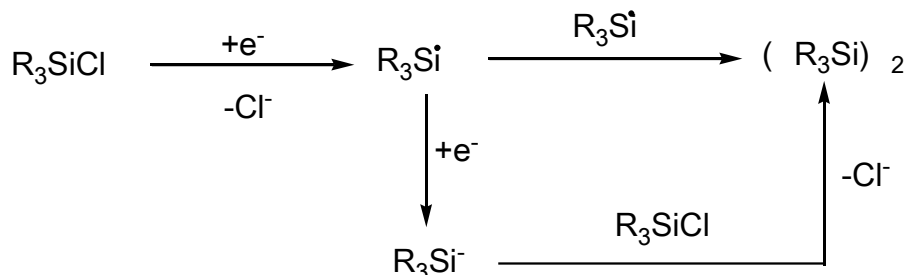
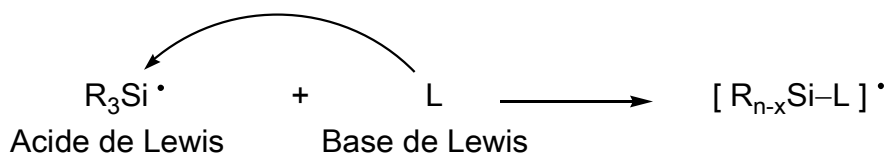


Schéma I. 2 : Electrosynthèse de disilanes à partir de chlorosilanes (R₃SiCl) dans un solvant aprotique : mécanismes radicalaire et/ou nucléophile

Les chercheurs ont mentionné que du disilane était également produit à l'anode. Cependant, puisque l'électrolyse a été effectuée dans une cellule sans séparation, il s'agit bien probablement d'une erreur.

Les données sur les processus redox des composés organosilylés de différentes classes ont été étudiées. Systématiquement, les résultats sur l'interaction de ces composés avec les réactifs électrogénérés ont été généralisées. Leur réactivité électrochimique dépend de leurs structures et des conditions réactionnelles (acido-basiques, Equation I. 4).



Equation I. 4 : Réaction acido-basique (selon Lewis) des dérivés silylés

Cependant il faut noter que les chlorosilanes, dans leur grande majorité sont thermiquement et photochimiquement stables mais sont très sensibles aux attaques nucléophiles.

Ils peuvent être utilisés pour une transformation de groupes fonctionnels et ils sont aussi des précurseurs très efficaces dans la chimie synthétique des composés organiques du silicium. Des réactions initiées par des réactifs nucléophiles (tels que l'eau, les alcools, les acides organiques, les oxydes métalliques et les réactifs organométalliques) ont été utilisées dans la synthèse de nombreux produits [34]. Les dérivés de chlorosilanes qui contiennent à la fois des liaisons Si-Cl et Si-R sont utiles comme agents de protection et pour synthétiser

d'autres chlorosilanes, des huiles hydrosilicones et des agents de couplage pour les silanes [29].

Jusqu'à l'année 1981, la compréhension du mécanisme de la chimie des composés organiques du silicium était basée sur la cinétique et le piégeage. Les cations, anions et radicaux silyles peuvent être utilisés comme intermédiaires dont la plupart sont analogues à ceux des composés du carbone (Schéma I. 2).

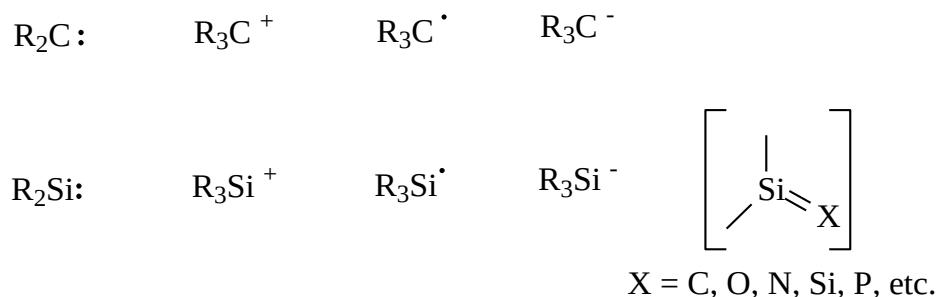


Schéma I. 3 : Comparaison des intermédiaires réactifs du silicium et du carbone

La même année, deux rapports fondateurs ont montré, pour la première fois, que deux des intermédiaires réactifs (l'un silylé et l'autre carboné) peuvent réagir pour former une liaison double Si=C. Ce sont les travaux de West [35] et de Brook *et al.* [2] qui décrivent les premières structures cristallines aux rayons X d'un silène (Si=C) et d'un disilène (Si=Si), respectivement. Dans les deux cas, la stabilité cinétique des doubles liaisons résulte d'un encombrement stérique.

Depuis ce temps, de nombreux intermédiaires réactionnels silylés ont été isolés, en utilisant le même principe que West [35]. Il s'agit notamment des silylènes ($\text{R}_2\text{Si:}$), des silanimines ($\text{R}_2\text{Si=NR'}$), des silanéthiones ($\text{R}_2\text{Si=S}$) et des analogues d'éléments plus lourds.

Les silylènes, les analogues silylés des carbènes, sont des espèces divalentes très réactives [36]. Par contre, la stabilité des radicaux, centrés sur les éléments du groupe IV, augmente du bas vers le haut à l'état divalent. Ainsi, les silylènes sont plus stables que les radicaux silyles (Schéma I. 3) tandis que les carbènes sont moins stables que les radicaux centrés sur le carbone [11].

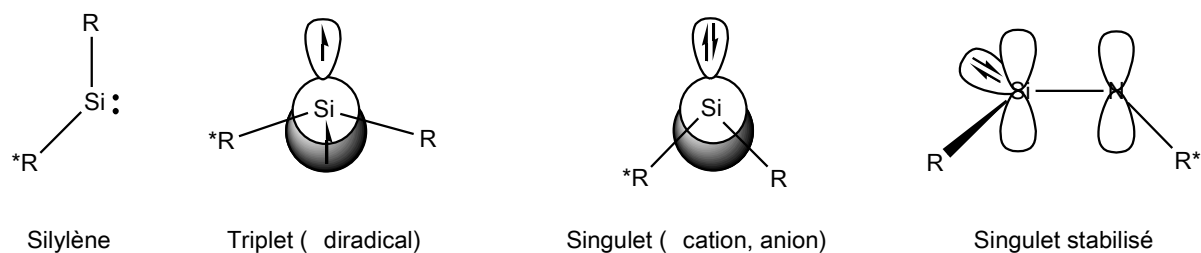


Schéma I. 4 : Structures des orbitales des composés silylés divalentes

Cette différence entre le carbone et le silicium a été attribuée à l'écart énergétique entre l'HOMO et la LUMO dans leurs espèces divalentes. Cette différence est beaucoup plus grande dans le cas du silicium (218 kJ.mol^{-1} ou 52 kcal.mol^{-1}) que dans le cas du carbone (131 kJ.mol^{-1} ou 31 kcal.mol^{-1}). Pour les silylènes substitués, comme pour les carbènes, les calculs montrent que les états singulet et triplet sont différemment affectés par la nature des donneurs π -substitués (par exemple, les hétéroatomes avec des doublets non liants comme O, N, etc.). Ils stabilisent l'état singulet en particulier (Schéma I. 4). Cela suggère que la rétrocoordination π (π backbonding) peut être important. Walsh *et al.* [37] ont estimé l'énergie de stabilisation divalente des silylènes.

Dans la méthode développée par Kunai *et al.* [34], l'équivalent de 2 mol.l^{-1} de CuCl_2 était nécessaire pour convertir chaque liaison Si-H en Si-Cl en présence d'une quantité catalytique de CuI dans l'éther diéthylique ou dans le THF à température ambiante (Schéma I. 5). Ce système nécessite une grande quantité de solvant, un long temps de réaction et donne un rendement relativement faible.

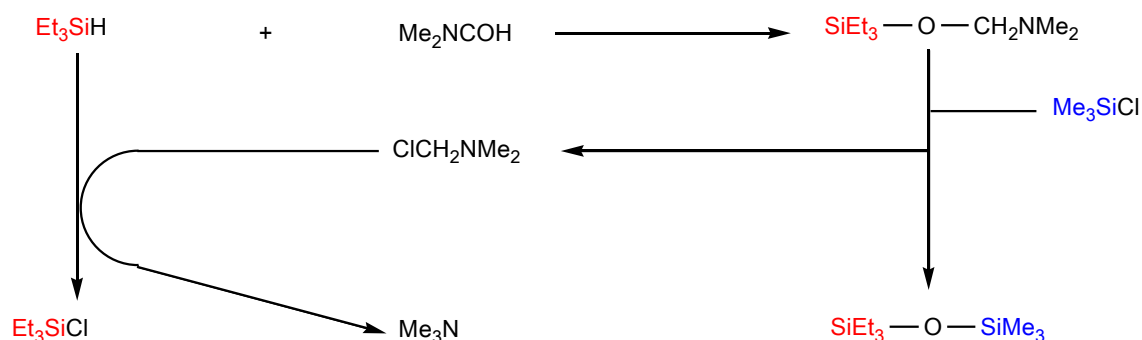


Schéma I. 5 : Mécanisme de formation mixte de disiloxane couplée à la transformation d' Et_3SiH avec formation d' Et_3SiCl et de Me_3Cl

Des billes céramiques ont été ajoutées au système de réaction et les conditions de réaction ont été optimisées. Avec cette méthode, près de 100 % des liaisons Si-H ont été transformées en liaisons Si-Cl en moins de 4 h. Le volume du solvant était quatre fois

inférieur à celui de la méthode développée par Kunai *et al.* [20]. Les principaux paramètres qui affectent la vitesse de la réaction de chloration ont également été étudiés. La constante de vitesse de réaction, l'ordre de réaction et l'énergie d'activation apparente ont également été déterminés.

La réduction des chlorosilanes au moins de ceux avec des substituants aliphatiques, nécessite des potentiels très négatifs [12] et se produit via un mécanisme de TE dissociatif [5, 29, 38]. Le mécanisme séquentiel (impliquant un anion radical intermédiaire) semble moins probable, bien que dans le cas des arylchlorosilanes cette possibilité ne puisse pas être exclue. D'autre part, le TE hétérogène en alkylchlorosilanes est largement étudié [39]. La réduction cathodique directe des chlorosilanes, rapportée par Firgo *et al.* [40] et Corriu *et al.* [12], se fait suivant un processus biélectroniques avec rupture de la liaison Si–Cl donnant des anions silyles. L'attaque nucléophile de ces derniers sur une autre molécule de chlorosilane, en solution, conduit à la formation d'une liaison Si–Si (Schéma. I. 7).

Ces anions silyles sont de bons nucléophiles et d'excellentes bases de Lewis. Ils ont une réactivité remarquable comparés à leurs analogues carbonés. Cela explique leur grande utilisation lors de ces dernières années.

I.1.2. Etats de transition dans les substitutions nucléophiles sur Si et les intermédiaires pentacoordonnés

Un état de transition est, dans une réaction chimique, une configuration particulière sur la coordonnée de réaction correspondante à une énergie maximale au cours de cette réaction. C'est donc une différence principale par rapport à un intermédiaire réactionnel et un état de transition. L'intermédiaire, au contraire, est une espèce individuelle présentant un minimum d'énergie et par conséquent est à l'origine de sa propre réactivité (Schéma. I. 5).

Des études sur les processus de substitution sur Si seront amplement développées avec, plus de détails, dans la partie I. 3.

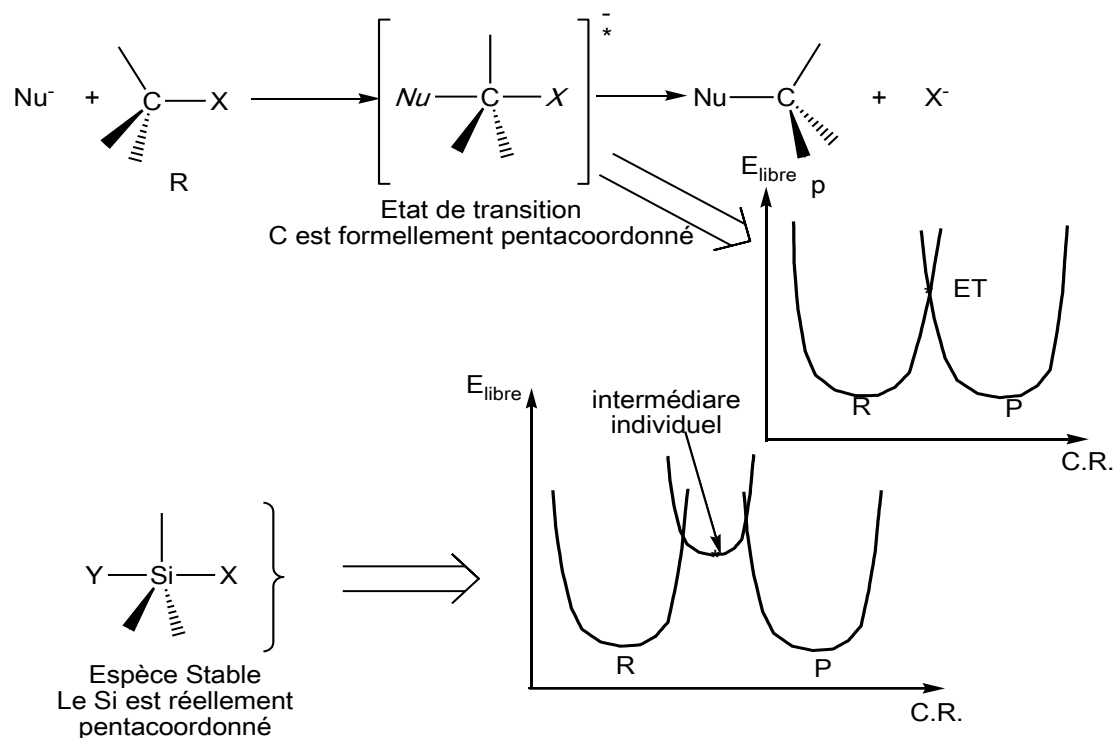


Schéma I. 6 : Etat de transition en chimie du carbone (un processus S_N2) et stabilité d'intermédiaire pentacoordonné de silicium avec un ligand supplémentaire Y sur Si

I.1.3. Dérivés réactifs hypercoordonnés du silicium

Ce principe peut être illustré, par un exemple, à partir de la chimie du phosphore, l'élément adjacent de Si dans le tableau périodique. En plus, cet élément forme facilement les différents états de coordination. Ainsi, on obtient un modèle utile pour le comportement du silicium extracoordonné.

La chimie inorganique montre que, dans un système hybride sp^3d , bipyramidal trigonal, pentacoordonné, la liaison se trouvant dans le plan équatorial est différente des liaisons axiales (apicales). Dans le cas de PCl_5 , par exemple, les liaisons axiales (P-Cl) sont 12,5 % plus longues que les liaisons équatoriales (1,20 contre 1,05 Å) [41]. Le système pentacoordonné sp^3d peut être considéré comme une association de systèmes sp^2 équatorial et pd axial. L'hybridation sp^2 forme des liaisons plus fortes et plus courtes que l'hybridation pd axial. La théorie VSEPR associe la différence de longueur de liaison à l'optimisation de l'espace occupé par les cinq ligands : il y a plus d'espace dans les positions équatoriales (120°) que dans l'axe positions (90°) [41].

Par contre, les propriétés du silicium dans les chlorosilanes sont assez différentes de celles du carbone dans les composés organiques. Cependant, la configuration de liaison et les

mécanismes de réaction sont identiques pour les deux éléments (Figure I. 6) [1, 2]. Les disparités de réactivité entre les deux éléments résident dans la stabilité relative de leurs différentes configurations et des intermédiaires réactifs. Par exemple, le silicium participe beaucoup mieux à l'hypercoordination (> 4) que le carbone. En revanche, le carbone forme des liaisons π plus stables que le silicium. En fait, on pensait, avant 1967 [11, 2], que de multiples liaisons entre le silicium et un autre élément n'existeraient que de façon éphémère en tant qu'intermédiaires réactionnels [2].

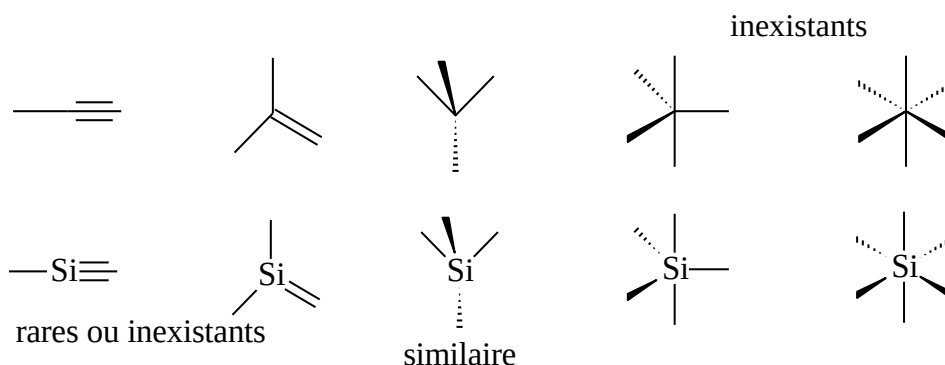


Schéma I. 7 : Valence du carbone et du silicium

Les atomes de silicium tétracoordonnés sont généralement polarisés positivement grâce à sa faible électronégativité. Quelle est alors la conséquence électronique de l'expansion de la valence du silicium par addition de paires d'électrons (base de Lewis neutre ou chargée négativement) ?

Intuitivement, on pourrait s'attendre à ce que Si devienne plus chargé. Cependant les études théoriques et expérimentales suggèrent soit que peu de changements se produisent, soit que le silicium devient plus chargé positivement. Par la suite, la chimie théorique suggère, pour SiH_4 et les molécules similaires, que les atomes de Si sont plus chargés positivement dans les structures pentacoordonnées que dans les analogues tétracoordonnées (Tableau I. 2).

Indépendamment de la charge du silicium, il est clair que les ligands sont plus riches en électron dans les composés penta-coordonnés que dans ceux tétra-coordonnés [2].

On note aussi que, l'atome de Si est plus électrophile dans les systèmes pentacoordonnés que dans ceux tétracoordonnés et, par conséquent, plus réceptifs aux attaques nucléophiles. C'est-à-dire que la vitesse à laquelle un système tétracoordonné est converti en pentacoordonné devrait être plus lente que la conversion d'un composé pentacoordonné en composé hexacoordonné ($k_{\text{pent}} < k_{\text{tét}}$). (Schéma I. 7)

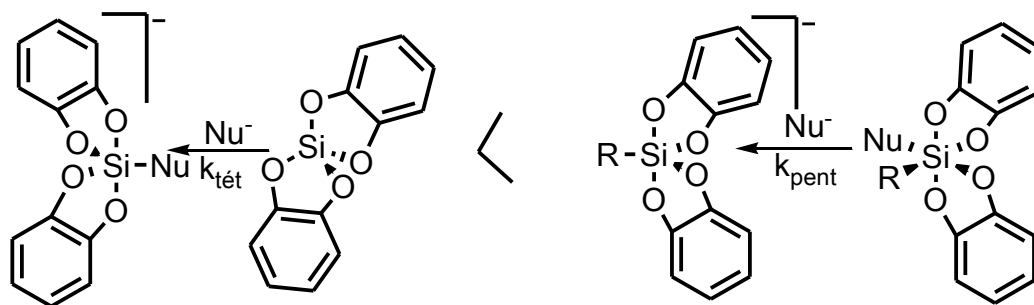


Schéma I. 8 : Vitesses de réaction relatives avec les nucléophiles

Brook a montré que la tendance générale à la facilité d'expansion de la coordination des silanes est : $\text{SiX}_4 > \text{RSiX}_3 > \text{R}_2\text{SiX}_2 > \text{R}_3\text{SiX}$. La facilité pour l'hypercoordination dépend à la fois de l'électronégativité et de la polarisabilité des ligands sur le silicium et de la basicité de Lewis des ligands [2].

I.2. DUALISME ELECTROPHILE/OXYDANT DE LA NATURE DES CHLOROSILANES

I.2.1. Réactions d'halosilanes avec les nucléophiles. Substitution nucléophile en chimie du silicium (différence par rapport à la chimie du C)

La substitution nucléophile est la réaction la plus courante en chimie du silicium [42]. Les premières études sur leur nature ont été prédites en pensant qu'elles seraient similaires aux substitutions nucléophiles au carbone. En chimie organique, la vaste majorité des substitutions nucléophiles se produit suivant l'une des mécanismes $\text{S}_{\text{N}}1$ et la $\text{S}_{\text{N}}2$.

La réaction de type $\text{S}_{\text{N}}1$ peut se produire lorsque des solvants polaires non nucléophiles et non basiques sont utilisés comme milieu réactionnel. Etant donné que l'étape déterminante n'implique que la rupture de la liaison, a donc une barrière énergétique intrinsèquement élevée, la réaction de type $\text{S}_{\text{N}}1$ n'est généralement observée que lorsque le cation intermédiaire (CI) est stabilisé (tertiaire, allylique, benzylique, etc.). Comme le CI est un cation silicénium plan, l'intégrité stéréochimique du système est perdue (Schéma I. 9). Ainsi, une réaction $\text{S}_{\text{N}}1$ est caractérisée par la racémisation (la réaction d'un énantiomère pur aboutirait à un produit racémique) et une loi de vitesse de premier ordre (Schéma I. 9).

Le mécanisme de réaction le plus courant pour la substitution pour la chimie du carbone est la réaction de type S_N2 (substitution nucléophile bimoléculaire dans l'étape déterminante la vitesse). La réaction se produit en une seule étape avec inversion globale de la stéréochimie. À l'état de transition, les liaisons entre le groupe partant (*leaving group*, LG) et le nucléophile entrant sont allongées (Schéma I. 10) [42]. En principe, les résultats cinétiques et/ou stéréochimiques devraient permettre la détermination directe du mécanisme de substitution nucléophile au silicium, S_N1 ou S_N2 . Cependant, plusieurs autres facteurs doivent être pris en compte. Par exemple, les réactions impliquant des ions silyles stables en phase condensée sont assez rares [2]. Ainsi, la réaction S_N1 ne devrait pas être fréquemment, voire jamais, observée. En outre, en raison de sa grande taille comparé au carbone, plus de quatre ligands s'adaptent autour du silicium, et en raison des orbitales d (ou d'autres orbitales de symétrie similaire, par exemple σ^*). Ainsi, les espèces stables penta- et hexacoordonnées peuvent être préparées si les ligands sur silicium sont suffisamment électrophiles. Par conséquent, le comportement chimique des espèces extracoordonnées doit également être pris en compte lors de la proposition de mécanisme réactionnel.

Sachant qu'il ne faut pas se limiter aux considérations des réactions S_N1 et S_N2 , l'interprétation la plus claire du mécanisme n'est possible que lorsque la cinétique du processus est établie [42]. Des silanes énantiomères purs sont utilisés de sorte que la sélectivité du processus (rétention, inversion, racémisation) puisse être déterminée [43].

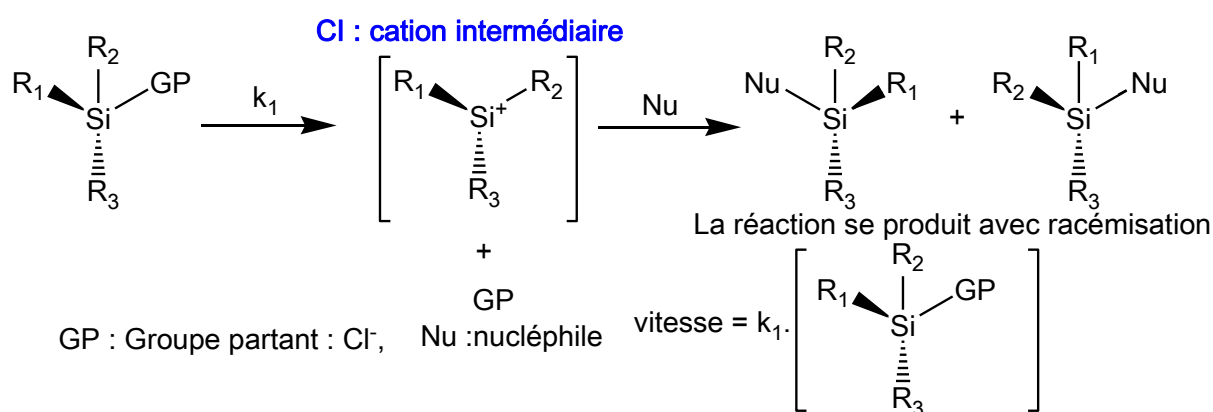


Schéma I. 9 : Mécanisme hypothétique de réaction pour une substitution nucléophile monomoléculaire S_N1 sur le silicium.

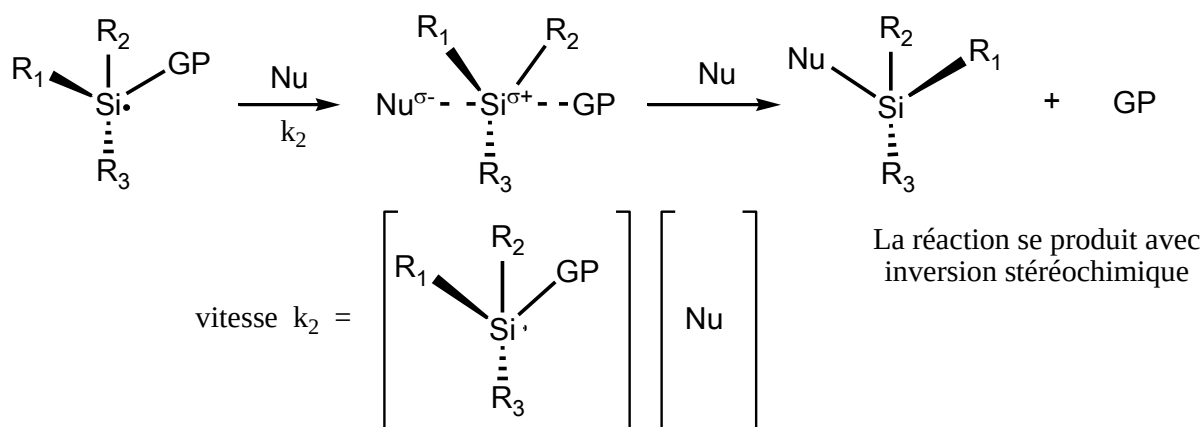


Schéma I. 10 : Substitution bimoléculaire (S_N2), une seule étape

Nous avons vu que les composés du silicium extracoordonnés stables sont, plus ou moins, faciles à préparer. Ils sont également impliqués en tant qu'intermédiaires dans les réactions de substitution nucléophile et n'influencent pas le résultat stéréochimique. Bassindale *et al.* [44] ont utilisé entre les deux structures de résonance extrême de la 2H-pyrrol-2-one (Schéma I. 11), pour sonder la nature de ces intermédiaires pentacoordonnés. D'autres amides forment également des structures extracoordonnées, comme dans le cas des esters silylés. Ces composés formés peuvent être identifiés à partir des spectres RMN ^{13}C (qui fait la distinction entre les structures aromatiques et amides) et des spectres RMN ^{29}Si (qui établit le degré d'hypercoordination du silicium) [42]. Le système a été étudié en faisant varier la force du groupe partant sur silicium (du plus fort CF_3SO_3^- au plus faible comme RO^-) et la nucléophilie du carbonyle en utilisant les caractéristiques électroniques du groupe R sur le cycle (Schéma I. 11).

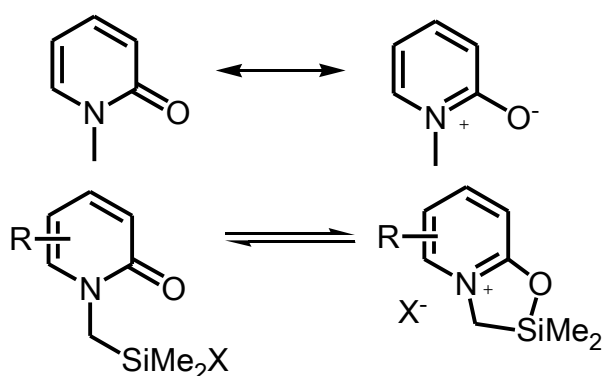


Schéma I. 11 : Silicophilie intramoléculaire des groupes carbonylés

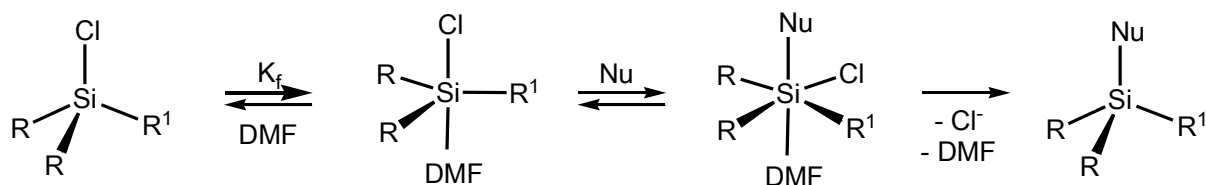
Il a été démontré que lorsque R devient plus donneur d'électrons et donc l'oxygène plus nucléophile, l'équilibre est déplacé vers la droite. Il en est de même lorsque la capacité

du groupe partant augmente $X = \text{CF}_3\text{SO}_3 > \text{Br} > \text{Cl} > \text{OR}$. Ces résultats suggèrent que le mécanisme réactionnel général de substitution nucléophile au niveau du silicium implique des intermédiaires pentacoordonnés ou des états de transition.

Dans les systèmes à ligands mixtes, on observe que les groupes électronégatifs préfèrent occuper les sites apicaux. Cette observation est connue sous le nom de «règle de Bent». Il a été montré que les liaisons covalentes riches en orbitale s nécessitent un plus grand volume dans lequel se lie que les substituants plus électronégatifs, qui prennent donc les positions axiales [2].

La substitution nucléophile au niveau d'un complexe métallique tétraédrique (ou plan carré) peut être envisagée à partir de ce concept [2]. L'ajout d'un nucléophile conduit à une expansion de la coordination, généralement (avec les éléments du groupe principal) aboutissant à un système bipyramidal trigonal. Le groupe nucléophile partant, généralement électronégatif, préférera les positions apicales. Ces dernières ont des liaisons plus longues et plus faibles que celles de la position équatoriale. Notons que l'apicophilie d'un groupe partant donné est définie par la nature du nucléophile entrant. La perte ultérieure de ce groupe partant de la position apicale conduit à la régénération de la configuration tétraédrique avec inversion [9]. Au fur et à mesure que l'apicophilie d'un nucléophile augmente, sa position équatoriale est déstabilisée. Cela tend à favoriser l'inversion même avec des groupes partants relativement pauvres. Ce mécanisme de substitution nucléophile est indiscernable de la réaction $\text{S}_{\text{N}}2$ en chimie du carbone sauf que l'espèce pentacoordonnée peut être un état de transition (comme le cas de la chimie organique) ou un intermédiaire de réaction plus stable (Equation I. 5). Ce mécanisme fournit donc une explication alternative pour la substitution nucléophile au silicium laquelle se produit avec inversion. Il ne tient pas compte du mécanisme de rétention.

D'autre part, malgré certaines similitudes soulignées, ci-dessus, les schémas de mécanismes de substitution bimoléculaire en chimie de C et en celle de Si sont assez différents : alors que la $\text{S}_{\text{N}}2$ en chimie du carbone est un exemple classique de ce type de processus. Le déplacement nucléophile en Si implique, en vertu de la coordination extensive de Si, la formation d'intermédiaires de penta- ou hexacoordonnés. Selon que la pseudo-rotation de Berry se produit ou non dans de tels états transitoires, il en résulte des produits avec rétention ou inversion de configuration [45].



Equation I. 5 : Formation d'intermédiaires extracoordonnés

De plus, les réactions nucléophiles au niveau du silicium sont souvent favorisées par des co-réactifs silicophiles tels que la N,N-diméthylaminopyridine, HMPA ou DMF [8]. Ils induisent une pentacoordination de Si avant son interaction avec le nucléophile approprié (Equation I.5). Les additifs silaphiles tels que le DMPU (tétrahydro-1,3-diméthyl-2(1H)-pyrimidinone), HMPA or DMF étaient couramment utilisés dans l'électrosynthèse d'organosilyliums et la voltammétrie [46]. Bien que leur effet sur le processus étudié soit assez difficile à quantifier.

I.2.1.1. Nucléophiles moléculaires

En chimie organique, les squelettes de carbone sont maintenus ensemble par des liaisons covalentes. Bien que la liaison covalente du tétraalkylsilane soit très similaire à celle des alcanes, certaines variations concernant la liaison covalente sont possibles pour les amino, alkoxy et halosilanes. Il y a une polarité ionique à la liaison dative en raison de la très grande différence d'électronégativité entre les deux éléments.

La nature de la liaison entre hétéroatomes donneurs et le silicium est un domaine de recherche riche. Trois points de vue différents, qui sont présentés ci-dessous, ont émergé par ordre chronologique : le backbonding via des orbitales d, via des orbitales σ^* et des contributions de structures ioniques.

En chimie organométallique, le backbonding se produit généralement de la paire non liante sur un hétéroatome adjacent dans une orbitale d orientée de manière appropriée vers un centre métallique. Comme indiqué ci-dessus, un argument relativement controversé a fait rage dans la littérature concernant cette image de liaison pour le silicium.

Ainsi bien avant, en 1963 J. Corey et R. West [47] ont synthétisé les composés $\text{Ph}_3\text{SiI}\cdot\text{bipy}$ et $\text{Ph}_3\text{SiBr}\cdot\text{bipy}$ (Equation I. 6). La $\text{Ph}_3\text{SiI}\cdot\text{bipy}$ a été obtenue à partir d'un mélange équimolaire de 2,2'-bipy et de iodotriphénylsilane dissous dans du dichlorométhane (DCM, CH_2Cl_2). Par contre ils ont montré que le complexe entre la 2,2'-bipy et la Ph_3SiCl ne se forme pas dans ces conditions. Ce premier complexe ($\text{Ph}_3\text{SiI}\cdot\text{bipy}$) s'hydrolyse lentement

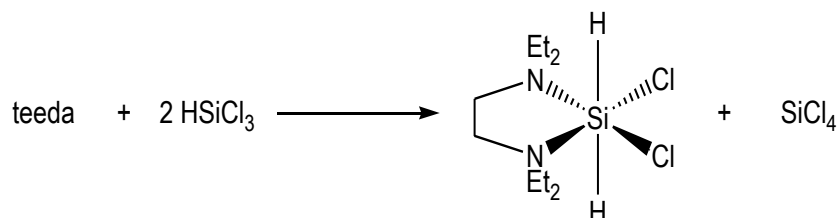
au contact de l'air ce qui fait qu'il faut manipuler sous atmosphère inerte. S'ils remplacent un, deux ou trois groupements phényles par des groupements alkyles, ils obtiennent des complexes similaires à ceux cités ci-dessus.



Equation I. 6 : 1^{ère} synthèse de complexes entre Ph_3SiCl et bipy obtenue à partir d'un mélange équimolaire de 2,2'-bipy et de iodotriphénylsilane dissous dans du dichlorométhane (DCM, CH_2Cl_2)

Bien que les ions silylium aient parfois été postulés comme intermédiaires dans les réactions des composés organosilylés, il a été remarqué [47] que les ions organosilyliums tricoordonnés stables analogues aux ions carbonium sont inconnus".

Des tentatives antérieures ont été faites pour obtenir de telles espèces par une variété de méthodes, mais jusqu'ici toujours sans succès. C'est en 1982 que P. Boudjouk *et al.* [48] ont décrit la formation du complexe moléculaire, par réaction entre le N,N,N',N'-tétraéthyléthylènediamine (teeda) et le SiHCl_3 (1 : 1). Cette réaction conduit à la formation du complexe hexacoordonné (teeda) SiH_2Cl_2 et du tétrachlorosilane SiCl_4 selon l'équation ci-dessous (Equation I. 7).



Equation I. 7 : Réaction entre le teeda et le HSiCl_3

En 2008, E. Kroke *et al.* [49] ont synthétisé des complexes similaires en utilisant un ligand monodentate (pyridine) et les chlorosilanes suivants : SiCl_4 , SiHCl_3 et SiH_2Cl_2 . Ils ont obtenu les complexes suivants : $\text{SiCl}_4 \cdot (\text{Py})_2$, $\text{SiHCl}_3 \cdot (\text{Py})_2$ et $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{Py})$. Cependant, comparés aux complexes obtenus avec les ligands bidentates, la stabilité des complexes avec les ligands monodentates sont plus faible du fait de l'absence de l'effet de chélation. Dans le cas du complexe est $\text{SiHCl}_3 \cdot (\text{Py})_2$, nous avons le mécanisme réactionnel suivant : (Schéma. I. 12)

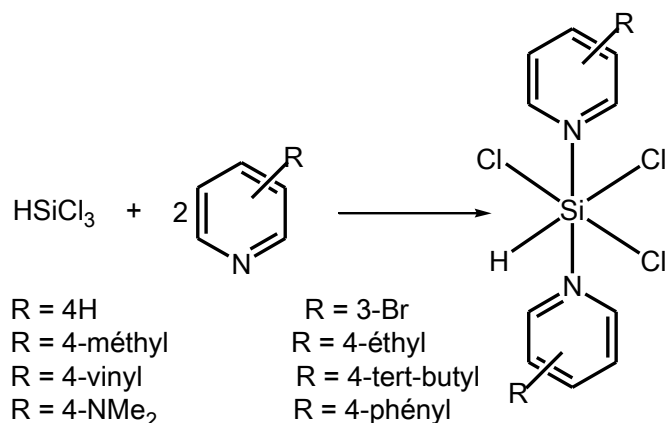


Schéma I. 12 : Réaction de trichlorosilane avec les pyridines substituées

M. Dieng *et al.* [39] ont rapporté la préparation des complexes d'iodure et de bromure de triphényl(bipyridyl)silicium, qui se dissocient en solution de dichlorométhane pour donner l'ion pentacoordonné stable $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{bipy})^+$.

Le triphényliodosilane, également non signalé auparavant, a été obtenu par la méthode de Fritz et Kummer [50], à partir d'iode et de triphénylsilane dans de l'iodure d'éthyle chauffé à reflux. Une fois la réaction terminée, le produit (Schéma I. 12) a cristallisé à partir de la solution refroidie.

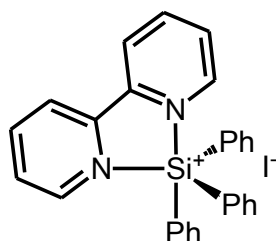


Schéma I. 13 : Complexes d'iodure du triphényl(bipyridyl)silicium

L'évaporation du solvant a donné un solide qui a été recristallisé dans du dichloroéthane supplémentaire pour donner l'iodure de triphényl(bipyridyl)silicium sous forme de prismes jaune pâle. Contrairement à l'iodure de triphénylsilyle, ce composé s'hydrolyse lentement à l'air humide.

Ces résultats sont en accord avec le classement déjà établi par Kummer *et al.* [50] qui stipulent que la stabilité des complexes avec les ligands azotés augmente dans l'ordre $\text{py} < \text{bipy} < \text{phen}$.

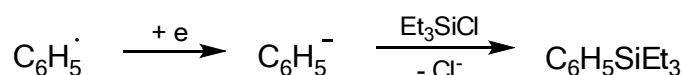
I.2.1.2. Nucléophiles électrogénérés

Le silicium, dans les organosilanes, montre généralement une réactivité électrophile. En effet, le plus souvent, du fait de l'absence de doublets d'électrons libres (comme dans N, O, etc.) et de sa faible électronégativité par rapport aux éléments avec lesquels il se lie. Si agit comme un acide de Lewis.

Ainsi, l'intermédiaire réactif le plus important dans la chimie du silicium devrait être l'analogue silylé du carbocation [2, 29]. Ces espèces se produisent fréquemment en phase gazeuse dans des conditions de spectrométrie de masse. L'exploitation des spectres de masse indique que les cations silicénium sont plus stables que les carbocations isomères à substituants silyles. Cependant, ils sont rarement observés dans les phases condensées.

De nombreux travaux ont montré la présence de nucléophiles électrogénérés en solution. Ces nucléophiles se comportent comme des médiateurs (Q) à la réduction des chlorosilanes.

Bien que plus favorable à une réaction de transfert d'électron, le benzonitrile est comparable au méthylbenzoate (avec des valeurs de $E_p - E^0_{P/Q}$ très faibles). L'anion radicalaire du benzonitrile conduit à un complexe qui se singularise par sa propre réactivité électrochimique (Schéma I. 13). L'élimination de l'anion CN^- produit un radical de type $Ph^\bullet$, lequel pourrait réagir avec le chlorosilane pour donner du phényltriéthylsilane ($C_6H_5SiEt_3$) [5]. Ce produit pourrait provenir de la phénylation radicalaire d' Et_3SiCl , montrée par l'équation I.8 ou par substitution nucléophile du radical $(C_6H_4)_2^\bullet$ sur Et_3SiCl .



Equation I. 8 : Phénylation d' Et_3SiCl

En raison de sa faible électrophilie, le groupe Et_3Si ne peut pas abaisser le potentiel de réduction de $PhCN$ pour assurer efficacement sa réduction séparée ;

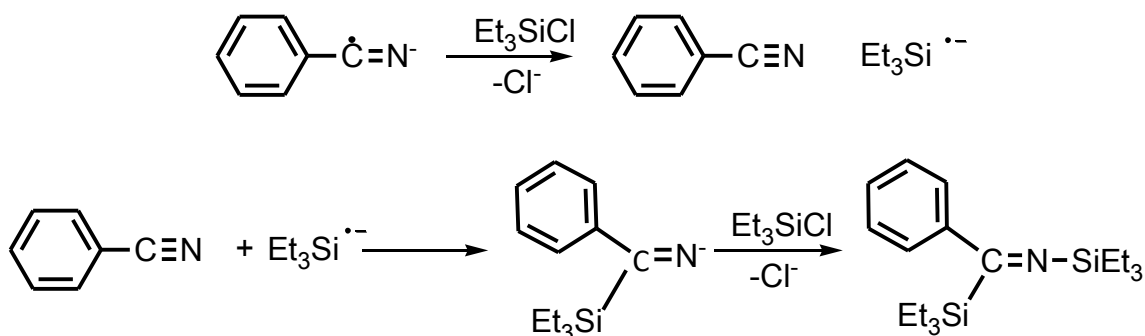


Schéma I. 14 : Réduction du benzonitrile en présence du chlorotriméthylsilane

Dans le benzonitrile neutre, la distribution des charges est telle que le carbone du groupe CN est le plus sensible aux attaques nucléophiles, mais dans ses formes réduites, la charge négative est principalement localisée sur l'atome N selon les calculs ROHF/6-311G [9]. Ces caractéristiques expliquent la formation du produit d'addition de l'anion Et_3Si^- à travers la liaison CN suivie de la N-silylation de l'anion résultant (Schéma I. 13).

Mais l'inconvénient majeur est que, en plus de ces composés aromatiques silylés, on a observé les produits de l'addition de l'anion Et_3Si^- sur la triple liaison CN. Un autre produit disilylé similaire avec le rapport $m/z = 333$ a été également détecté : mais la caractérisation complète de ce produit n'a pas été faite [5, 51].

Cependant, en raison d'une grande affinité de Si vis-à-vis de O et de la formation préférentielle des produits O-silylés, aucune silylation phénylique n'a été détectée (Schéma I. 14). Ce phénomène est comparable à la réaction du RA de la benzophénone avec le 2-bromooctane [37]. Cela est compatible avec le fait que l'atome d'oxygène des RA carbonyles agit comme un nucléophile tandis que l'atome de carbone de ce même groupe intervient principalement dans les processus de TE [9, 52].

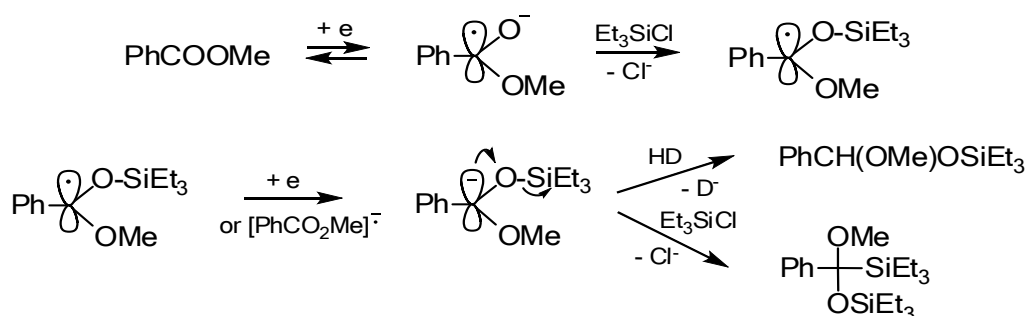


Schéma I. 15 : Protonation (par un donneur de proton HD) et silylation du carbanion résultant de la réduction du radical silyle intermédiaire

Des complexes de la bipyridine ont été préparés et isolés pour la première fois avec différents halosilanes tels que les triorganobromo-/iodosilanes polychlorosilanes par West [37]. Rappelons que ces auteurs n'ont pu montrer la formation de complexes entre la bipyridine et un monochlorosilane.

Dans le cas des halogénures d'alkyles, la substitution de type $\text{S}_{\text{N}}2$ a toujours été dominante par rapport au processus de TE [53]. Pour les alkylchlorosilanes et plus particulièrement pour Me_3SiCl , la situation est inversée : la substitution de type $\text{S}_{\text{N}}2$ est favorisée devant le processus de TE. Les travaux de Dieng *et al.* ont montré que l'apparition d'un pré-pic (E_{pp}) avec $E = E_{\text{p}} - E_{\text{pp}} = 300 \text{ mV}$, qui est attribué à l'attaque nucléophile des

radicaux anioniques de l'anthracène sur le chlorosilane. Le caractère très électrophile de Me_3SiCl détermine sa réactivité nucléophile vis-à-vis de plusieurs radicaux anioniques délocalisés [5].

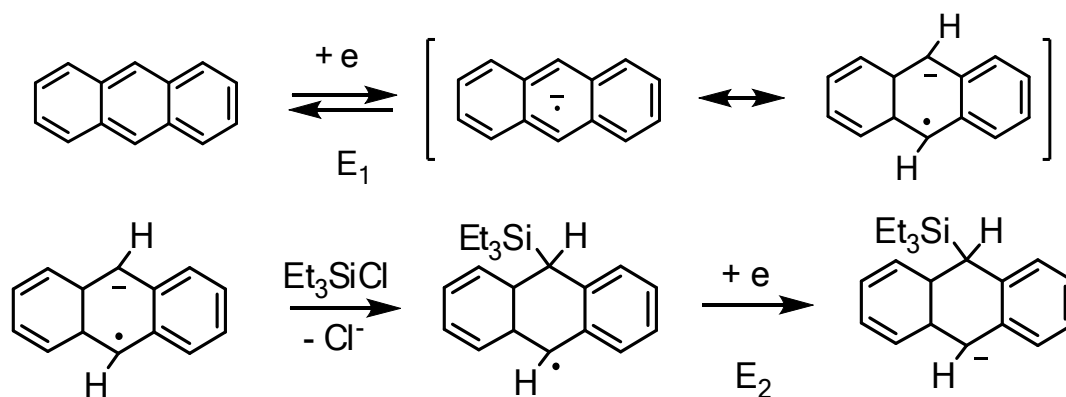


Schéma I. 16 : Attaque nucléophile sur Et_3SiCl de l'anion radicalaire de l'anthracène

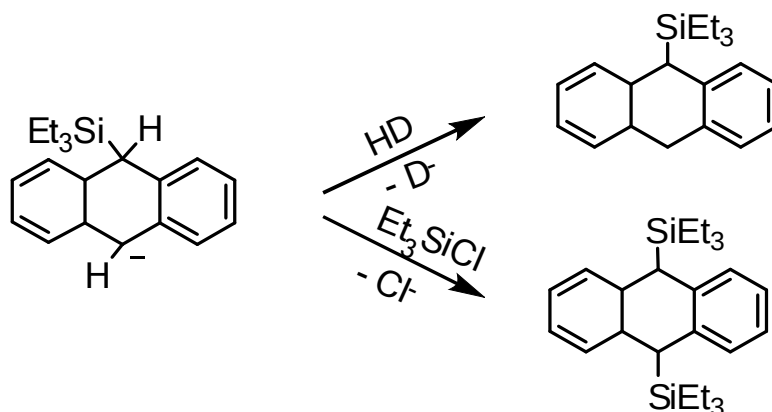


Schéma I. 17 : Deuxième silylation par la substitution nucléophile sur le chlorosilane

La substitution nucléophile du composé silylé sur le carbone 9 du noyau benzylique de l'anion radicalaire du médiateur n'entraîne pas un échange électronique très fort entre le radical et le chlorosilane. De plus les radicaux neutres sont plus faciles à réduire que l'anthracène. Ainsi l'attaque nucléophile sur Et_3SiCl du RA de l'anthracène produit le radical dihydroanthrilsilylé, qui subit une réduction immédiate pour former l'anion monosilylé correspondant, lequel va subir une deuxième silylation par substitution nucléophile avec le chlorosilane (Schéma I. 16).

Par ailleurs, cette synthèse est parasitée par la dimérisation des radicaux électrogénérés (9,9'-disilyles) comme cela a été décrit par Hammerich et Parker [54].

Contrairement à l'anthracène, la silylation du naphthalène n'est pas efficace et conduit souvent à la formation de deux isomères, résultant principalement de deux formes d'anions

radicalaires électrogénérés du naphthalène : le 1,4-bis(triéthylsilyl)-1,4-dihydronaphtalène et le 1,2-di(triéthylsilyl)-1,2-dihydronaphtalène. Le rapport de ces produits est de l'ordre de 1 : 1,7 [5]; l'isomère majoritaire étant bien sûr le produit 1,2-disilylé. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de la réaction de préparation chimique du naphtyle lithium en présence de Me_3SiCl [55] ou de Me_3SiCN [56]. Cependant, ces produits ont été décrits dans la littérature en utilisant un processus chimique, dans ce cas le radical anion $\text{Naph}^{\bullet-}$ transfère un électron avec la formation d'un radical monosilyle, lequel radical va se réduire pour donner un composé disilylé (Schéma I. 17) [55].

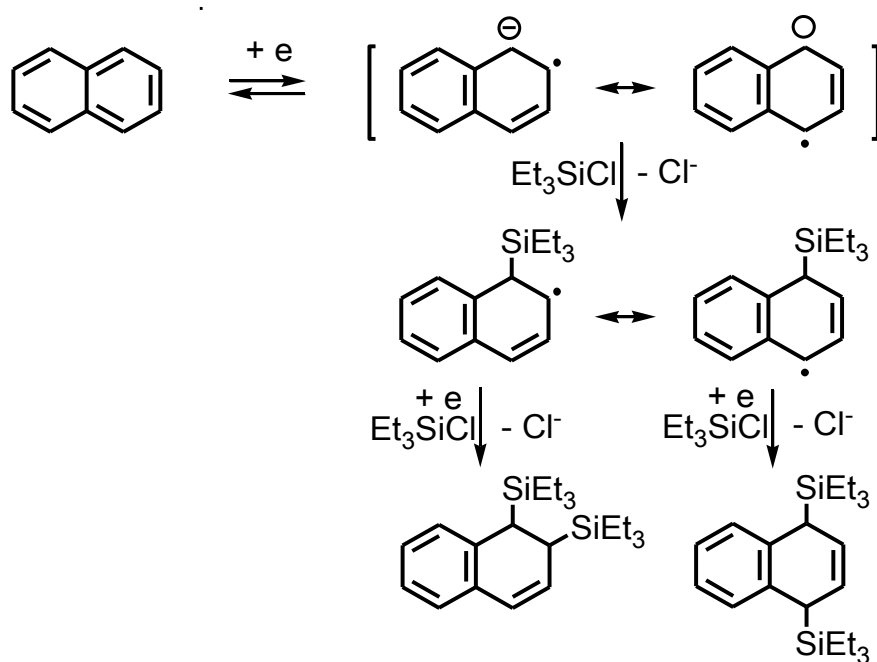


Schéma I. 18 : Réaction de nucléophiles tautomères aromatiques électrogénérés du naphthalène avec le chlorosilane

Donc une série de réaction de radicaux anions aromatiques électrogénérés représentatifs avec les alkylchlorosilanes a été rapportée par la méthode de catalyse redox homogène. Les composés silylés obtenus se réduisent à des potentiels beaucoup moins cathodiques d'où la portée économique de ces travaux.

I.2.2. Réduction électrochimique des halosilanes

I.2.2.1. Réduction cathodique hétérogène

Les premières études électrochimiques sur les chlorosilanes ($\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ou $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Vin}, \text{Ph}$) ont été publiées depuis plus d'une quarantaine d'années [5]. Cependant, il nous paraît important de souligner le fait persistant d'une interprétation incorrecte des données

dans certains articles proposant l'électroréduction des chlorosilanes aux environs de -1 V/ECS. Alors que cette vague de réduction correspond réellement à celle du proton de HCl issu naturellement de l'hydrolyse des chlorosilanes par l'action des traces d'eau présentes dans le milieu ou dans l'air [57]. Malgré ce point, ces études ont permis le développement de deux méthodes efficaces : une méthode électrochimique permettant le séchage *in situ* des solvants (DMF, AN, THF, etc.) et une seconde méthode axée sur la détermination de la quantité d'eau présente dans ce solvant [58].

Sur Si et dans son environnement immédiat dans les halosilanes, on note l'absence d'orbitales non occupées de type π^* de basse énergie. Ces orbitales sont alors disponibles pour accueillir un électron supplémentaire. De ce fait, le site de réduction des halosilanes est localisé sur la liaison Si-Hal, notamment son orbitale vacante $\sigma^*_{\text{Si-Hal}}$. En raison du caractère anti liant de cette orbitale, son occupation lors de la réduction entraîne la rupture de la liaison Si-Cl (transfert d'électron dissociatif). On obtient, ainsi, un radical silyle $\text{R}_3\text{Si}^\bullet$ et l'anion Cl^- en une seule étape élémentaire. Puisque les liaisons Si-Hal sont très fortes (et les énergies orbitales $\varepsilon(\sigma^*_{\text{Si-Hal}})$ sont généralement assez hautes), leur rupture réductrice demande beaucoup d'énergie (Tableau I. 2). Par conséquent le potentiel de réduction des halosilanes est très négatif, de l'ordre de $E \cong -3,3$ à $-2,6$ V/ESC [5, 12].

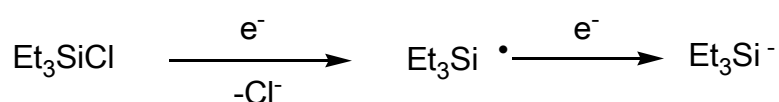
Depuis les premiers rapports sur la réduction électrochimique de chlorosilanes, beaucoup des chercheurs de domaines différents ont rapporté des caractéristiques de réduction électrochimique de ces dérivés ; cependant, ces caractéristiques étaient nettement différentes même pour les mêmes composés. La réduction des chlorosilanes (au moins ceux avec les substituants aliphatiques au Si) étant irréversible et ces composés eux-mêmes étant très électrophiles et extrêmement sensibles à l'hydrolyse, leurs potentiels de réduction sont influencés par de nombreux facteurs (comme le matériau de l'électrode, le solvant, l'électrolyte support et, bien entendu, les impuretés nucléophiles). Le rôle du matériel d'électrode sera considéré avec plus de détail dans la suite. Le tableau I. 2 donne une idée sur la réduction de chlorosilanes rapportés par différents groupes.

Tableau I. 2 : Caractéristiques de l'électroréduction des chlorosilanes

Chlorosilanes	-E _p en V/ESC	Conditions	Réfs.
Me ₃ SiCl	0,10	DME/Bu ₄ NClO ₄ /Pt	[14]
	3,30 ^a	DME/Bu ₄ NClO ₄ /Pt	[15]
	1,11 ^b	PhOMe/Bu ₄ NClO ₄	[59]
Ph ₃ SiCl	0,20	DME/Bu ₄ NClO ₄ /Pt	[14]
	1,2	DME/Bu ₄ NClO ₄	[15]
MePh ₂ SiCl	2,40 ^a	DME/Bu ₄ NClO ₄ /Pt	[20]
	2,65	ACN/Bu ₄ NClO ₄ /CV	[21]
MePh ₂ SiCl	2,65	AN/Bu ₄ NClO ₄ /CV	[20]
Ph ₂ SiCl ₂	2,5	AN/Bu ₄ NClO ₄ /CV	[20]
	> 1,50	ACN/Bu ₄ NClO ₄ /CV	[60]
PhMeSiCl ₂	2,50	ACN/Bu ₄ NClO ₄ /CV	[21]
SiHCl ₃	1.7 ± 1.75 b	AN/Et ₄ NCl/graphite	[26]
SiCl ₄	1.66 ± 1.70 b	AN/Et ₄ NCl/graphite	[26]

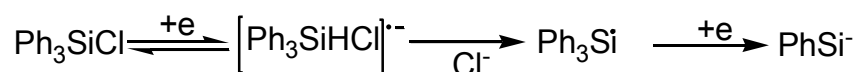
^a par rapport à Ag/AgCl, ^b Ag/AgNO₃⁻

Cependant la réduction de radicaux silyles centrés sur silicium, R₃Si•, se passe aux potentiels bien moins cathodiques [30, 61, 62]. Une fois formés par la rupture monoélectronique de la liaison Si–Hal, ces radicaux subissent, instantanément, une seconde réduction pour donner un anion silyles R₃Si⁻. Le processus total devient ainsi un processus diélectronique, avec deux étapes inséparables (Equation I.9) [63].

**Equation I. 9 :** Processus de réduction diélectronique du chlorotriéthylsilane

Une exception à cette règle est le cas où au moins un des substituants de Si de l'halosilane est un groupement aromatique [64]. La première étape de réduction pour de tels dérivés implique le transfert d'un seul électron et correspond donc à la formation d'un radical anion. Ce dernier peut être stabilisé par la coordination avec des acides de Lewis, comme Li⁺, à tel point que les voltammogrammes de réduction deviennent réversibles (Equation I.10).

C'est ainsi que Cabasso *et al.* [64] ont étudié l'électroréduction des dichlorosilanes (Me_2SiCl_2 , MeEtSiCl_2 , MePrSiCl_2 , MeHexSiCl_2 , Me(cyc-Hex)SiCl_2 , MePhSiCl_2 et Ph_2SiCl_2) dans le THF à différentes vitesses de balayage.



Equation I. 10 : Réduction d'halosilane avec des groupements aromatiques

Les conséquences de la réduction électrochimique directe (hétérogène) des halosilanes à l'échelle synthétique sont similaires à la réduction purement chimique par les amalgames de K/Na. Cette similarité a été exploitée pour la première fois dans les travaux de Hengge [15, 65]. La réduction classique des monohalosilanes par les métaux alcalins conduit à la formation de disilanes (Schéma I. 19). En effet, les polychlorosilanes dans ces conditions sont convertis en oligo- et polysilanes. Cette condensation de type de Wurtz-Fittig se produit probablement à la fois avec les anions silyles (déplacement nucléophile sur Si-Cl) et les silylènes (insertion sur les liaisons polaires, dimérisation, etc.). En l'absence d'encombrements stériques, les silylènes intermédiaires subissent une oligomérisation ou une polymérisation. Pour cette raison, les polysilanes sont parfois appelés polysilylènes [2].

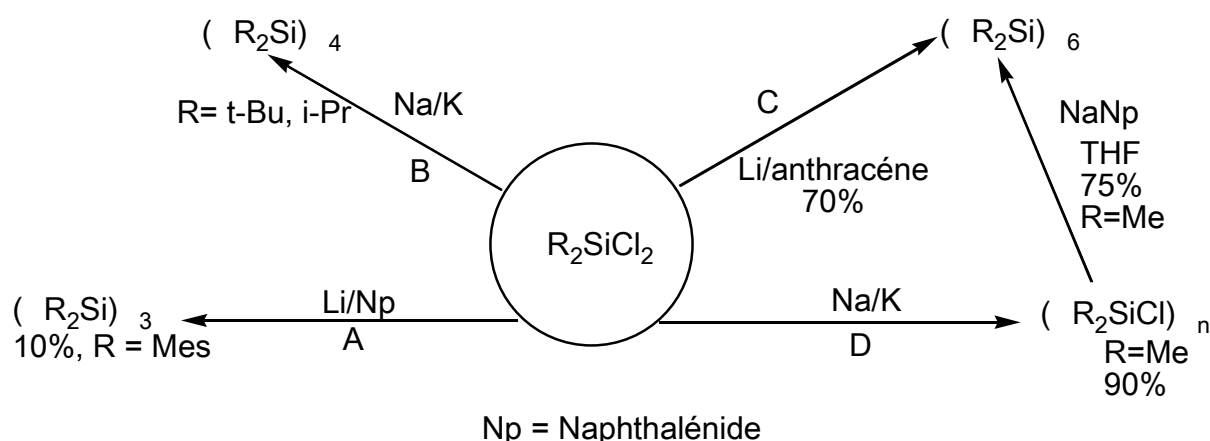


Schéma I. 19 : Réduction classique des polyhalosilanes par les métaux alcalins conduisant aux oligo- et polysilanes.

La réduction électrochimique permet d'aboutir aux mêmes réactions mais l'utilisation de l'électron comme un agent réducteur sélectif conduit à un composé unique sans produits secondaires et souvent avec des avantages importants.

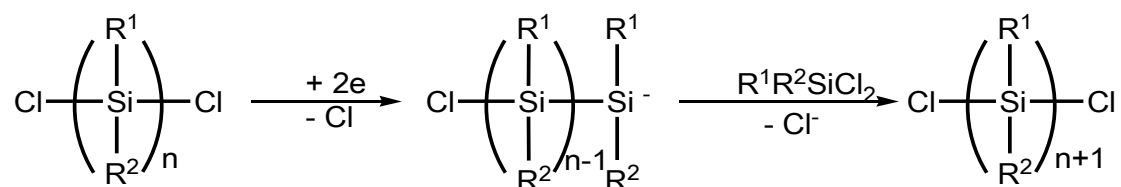
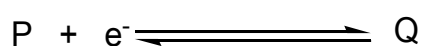


Schéma I. 20 : Réduction électrochimique des polyhalosilanes par les métaux alcalins conduisant aux oligo- et polysilanes

On a supposé que la formation de polysilanes dans la réduction des dichlorosilanes implique un mécanisme ionique d'allongement de chaîne consistant en un certain nombre d'étapes successives d'électroréduction. Le potentiel de réduction de polychlorosilane diminue avec la longueur de chaîne (Si-Si)_n. Donc la molécule initiale caractérisée par un potentiel de réduction plus négatif subit l'attaque nucléophile S_N2 à l'allongement de la chaîne. L'électrosynthèse de polysilanes avec des masses molaires M > 3200 g/mol a été ainsi rapportée [66].

1.2.2.2. Réduction homogène par les médiateurs redox électrogénérés : processus biélectroniques donnant les anions silyles R₃Si⁻

La réduction cathodique homogène consiste à introduire dans la solution un médiateur P dont la réduction est électrochimiquement réversible et le potentiel standard E°_{P/Q} est supérieur à celui du substrat A (à cause du caractère dissociatif ou d'un déplacement cinétique, le potentiel apparent du substrat est normalement supérieur à son potentiel standard E° et à celui du médiateur E°_{P/Q}).



Equation I. 11 : Réduction du médiateur

Le RA Q transfère son électron au substrat A dans la solution en régénérant P et B (la forme réduite de A). Cette réaction conduit à la perte de la réversibilité du médiateur et à l'augmentation du pic aller, grâce à la régénération de P, au fur et à mesure que la concentration de A augmente. Cette augmentation du courant catalytique (pic aller) et la diminution du pic retour à cause de la réaction chimique entre le médiateur et le substrat fournissent des renseignements sur la cinétique de cette réaction.

Savéant *et al.* [67] ont distingué deux types de catalyse : la catalyse redox (Schéma I. 20) et la catalyse chimique (Schéma I. 1). Dans le premier type de catalyse, il s'agit d'un simple transfert d'électrons entre le catalyseur électrochimique (P) et le substrat (A). Par

contre, dans le cas d'une catalyse chimique il y a, en plus du transfert d'électrons, une forte interaction allant jusqu'à la réaction chimique entre le catalyseur et le substrat [39].

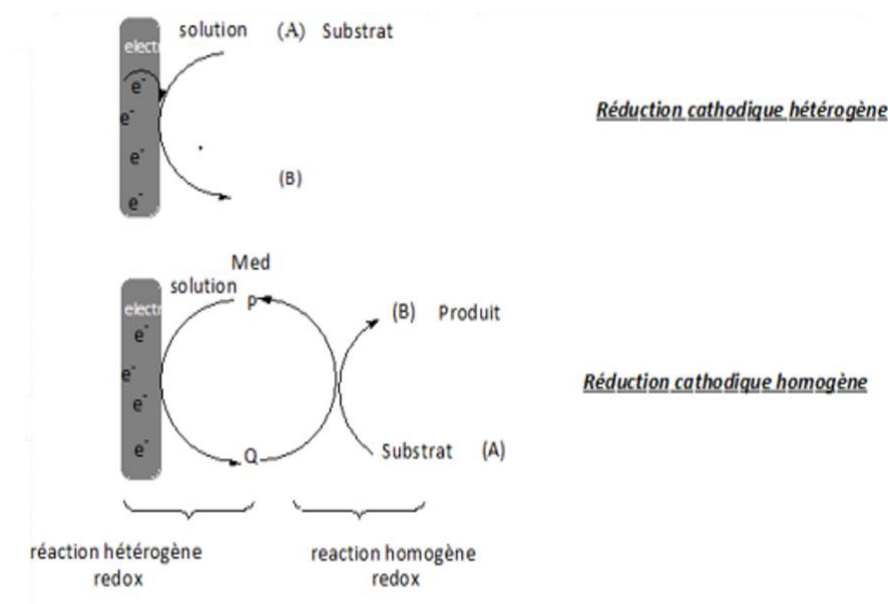


Schéma I. 21 : Réduction directe homogène et catalytique homogène d'un substrat A

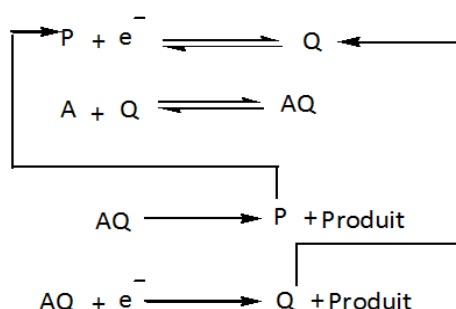


Schéma I. 22 : Mécanisme de catalyse électrochimique

V. Jouikov *et al.* [68] ont rapporté la réduction électrochimique du chlorométhyltriméthylchlorosilane, donnant du 1,1,3,3-tétraméthyl-1,3-disilacyclobutane. Ce processus implique un transfert d'électron dissociatif vers le LUMO du chlorosilane. Ce dernier contient la contribution prédominante des orbitales Si-Cl, et aboutit à la rupture de la liaison C-Cl. La réduction du triméthylchlorosilane se produit par la rupture dissociative de liaison Si-Cl. Au cours de la réduction du chlorométhyltriméthylsilane, la stabilisation de la charge négative grâce à un effet α -silyle fait apparaître un RA individuel. Il montre que les anions Cl^- apparaissant dans la solution sont bien les produits de la rupture de liaison catalytique Si-Cl (ou C-Cl). Ainsi, il a été montré que la rupture réductrice de cette liaison a

été atteinte en présence d'un médiateur à un potentiel sensiblement moins négatif que celui du chlorosilane.

En suggérant que le transfert d'un électron à une molécule de chlorosilane peut se produire soit par un mécanisme par étapes (Schéma I. 22) ou dissociatif (Schéma I. 23), on peut imaginer un schéma de réduction catalysé par redox pour ce composé comme suit :

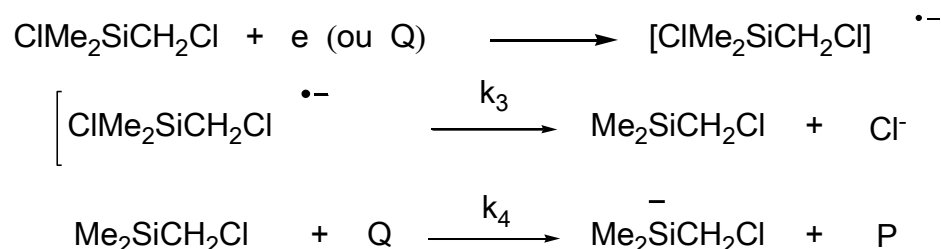


Schéma I. 23 : Transfert d'électrons séquentiel

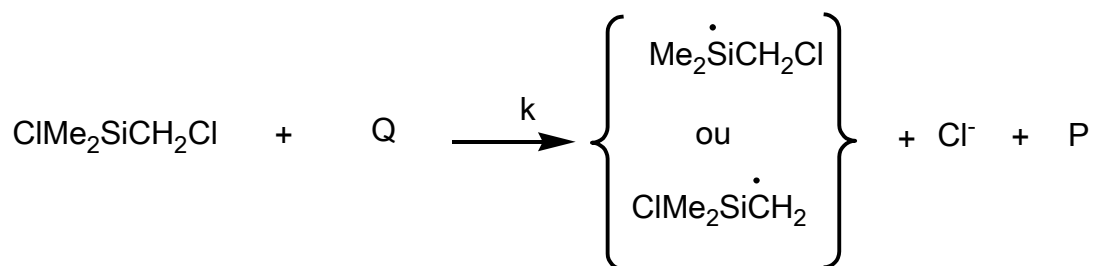


Schéma I. 24 : Transfert d'électrons dissociatif

Vu la présence des deux Cl, les auteurs ont montré que la substitution nucléophile est beaucoup plus facile sur la liaison Si–Cl que sur la liaison C–Cl et que la formation de l'isomère a lieu mais sous forme de traces, environ 1,1 à 2,2 % [68].

En 2015, M. Dieng *et al.* [39] ont étudié la réduction électrochimique homogène des complexes de monochlorosilanes avec des ligands redox actifs tels que la 2,2'-bipy. C'est un processus monoélectronique se produisant à des potentiels modérément négatifs, $E \cong -1$ V/ECS (dans AN/0,1 mol.l⁻¹ Bu₄NBF₄) et conduisant aux radicaux silyles. Ces radicaux, piégés par le phényl-N-t-butyl-nitron (PBN) et caractérisés comme des produits paramagnétiques stables par la spectroscopie ESR, se greffent aux instaurations sur les interfaces de carbone (vitreux et graphite) fournissant une méthode efficace de silylation covalente Si–C de telles surfaces (Schéma I. 24). Les interfaces silylées ont été étudiées par voltampérométrie, EIS, SEM, EDS et spectroscopie FTIR.

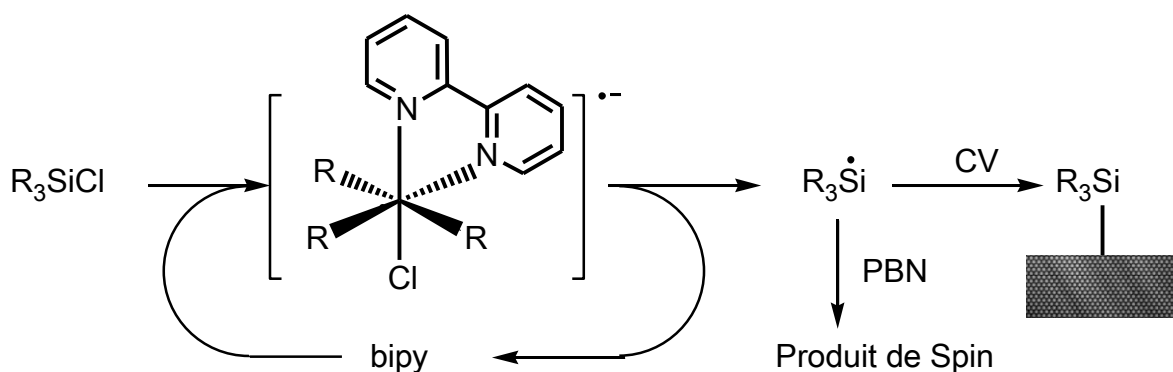


Schéma I. 25 : Mécanisme d'immobilisation des RA silylés activés par la 2,2'-bipy après réduction

La rupture monoélectronique de la liaison Si–Cl dans des complexes de 2,2'-bipy avec des monochlorosilanes fournit un moyen pratique pour générer des radicaux silyles à proximité immédiate de l'électrode, ce qui favorise leur fixation sur les zones insaturées en carbone vitreux [69, 70].

Le problème principal ici est la compétition entre le médiateur (RA) jouant le rôle de donneur monoélectronique et le médiateur comme un nucléophile (donneur de deux électrons). Dans le premier cas, on a le TE pur et la formation des radicaux silyles $R_3Si^\bullet$ (qui peuvent ensuite montrer leur réactivité radicalaire, par exemple, à se greffer sur l'électrode graphitique). Dans le deuxième processus de type S_N2 sur Si–Cl, donne un médiateur mono- ou disilyle.

I.2.3. Réactifs silicophiles

I.2.3.1. Réactifs silicophiles comme accélérateurs des processus chimiques et électrochimiques

Les dérivés du silicium électrophile (chlorosilanes, alcoxysilanes, dérivés dialkylamino, cyano- triflate- acétate, etc.) sont très utilisés en synthèse [44]. Ils produisent de nombreux composés pour les besoins de la chimie appliquée et méritent ainsi une attention extrême d'études cinétiques permettant l'utilisation plus fréquente de ces réactions synthétiques [71]. Une découverte du rôle de certains composés, utilisés comme catalyseurs, qui montrent une affinité prononcée à l'égard de Si (dits silicophiles) et accélèrent les réactions nucléophiles de ces substrats silylés, était un grand avancement dans ce domaine [72].

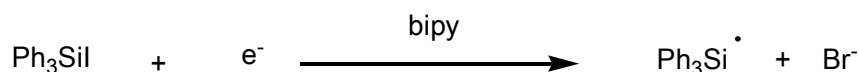
Les nombreux articles et revues de Robert Corriu contiennent des exemples remarquables de réactions chimiques magnifiquement conçues qui éclairent la réactivité fondamentale du silicium [12]. Ces travaux posent les bases de notre connaissance des

mécanismes de réaction de substitution au niveau des atomes de silicium. Bien que, dans la suite, Corriu s'est concentré principalement sur la chimie des matériaux [71]. Mais son héritage dans l'étude des mécanismes des composés hypercoordonnés du silicium continue de fournir un domaine de recherche actif.

1.2.3.2. Les silicophiles électroactifs : des ligands non innocents

Un ligand d'un complexe métallique où l'état d'oxydation est variable est appelé ligand non innocent. En règle générale, les complexes contenant des ligands non innocents sont redox actifs à des potentiels plus faibles que les ligands eux-mêmes. Ce concept suppose que les réactions redox dans les complexes métalliques sont localisées sur le métal ou sur le ligand, ce qui est une simplification, quoiqu'utile. Dans les paragraphes qui suivent nous allons passer en revue quelques-uns des ligands non innocents rencontrés en chimie du silicium.

En 1963, West *et al.* [47] ont pu préparer deux composés halogénés : le $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{bipy})\text{I}$ et le $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{bipy})\text{Br}$ se dissociant dans le DCM pour produire un cation silylium pentacoordonné et stable de type $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{bipy})^+$. Le premier composé a été obtenu grâce à un mélange équimolaire entre la 2,2'-bipyridine et le triphényliodosilane fraîchement dissous dans le dichlorométhane.



Equation I. 12 : Réduction des chlorosilanes en présence de 2,2'-bipyridine

Le complexe issu de ce mélange s'hydrolyse lentement par contact avec l'air, ainsi les auteurs n'ont pas pu l'isoler.

Par la suite une grande variété de complexes de métaux avec les ligands non innocents (bipyridine, imidazole, etc) est connue, et leur chimie a été largement explorée [73, 74]. Des complexes similaires de 2,2'-(bipy) avec des halogénures de silicium ont été préparés, par exemple, avec Ph_3SiX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) [47]); avec RSiCl_3 [50]; avec des perhalodisilanes Si_2X_6 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), des méthylhalodisilanes mixtes ($\text{Si}_2\text{Me}_n\text{X}_{6-n}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$; $n = 2, 3$) et Si_3Cl_8 [75]; avec des iodures substitués XYSiI_2 ($\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{I}, \text{Me}, \text{H}, \text{Ph}$) et avec $\text{Cl}_3\text{SiOSiCl}_3$ [76]. Par réaction de Si_2Cl_6 avec bipy dans le tétrahydrofurane, un complexe de silylène, $(\text{bipy})_2\text{SiCl}_2$ et $\text{bipy}^\bullet\text{SiCl}_4$, peut être obtenu [77].

Tous ces exemples proviennent soit de monohalo-, soit de polyhalosilanes. Comme cela a été souligné par Corey et West [47], de tels produits ne se sont pas formés avec les monochlorosilanes. Un certain nombre de rapports sont disponibles sur les complexes de SiCl_4 avec divers ligands non innocents N-donneurs comme NH_3 , NMe_3 et bipy [78, 79].

Les complexes bipyridiniques avec R_2SiCl_2 étaient inconnus [80]. C'est en 2012 que M. Dieng *et al.* [69] ont rapporté la synthèse et l'étude du complexe avec un N-ligand tel que NBu_3 , Me_2SiCl_2 lequel s'est formé avec les rapports 1 : 2 ; cependant, ni Me_2SiCl_2 ni Ph_2SiCl_2 ne forment de complexes avec un bipy plus mou [81].

Les chlorosilanes sont généralement stables et sont solubles dans les solvants organiques aprotiques. Pourtant ils sont suffisamment inertes du point de vue électrochimique (potentiels de réductions très négatifs, comme montre précédemment). Cet obstacle peut être surmonté en introduisant dans la sphère de coordination du silicium d'un ligand redox actif, de la famille des dérivés pyridiniques électroréductibles. Dans ce sens, Saverina *et al.* [82] ont rapporté qu'un tel fragment introduit dans la sphère de coordination du germanium peut jouer le rôle de médiateur redox interne, lui permettant de recevoir un électron et de le « bloquer » dans une molécule de coordination. Des complexes avec 4-cyano et 3-cyanopyridine ont été obtenus avec des rendements élevés (respectivement 89 % et 79 %) après la cristallisation dans le toluène. Les complexes obtenus ont été caractérisés par les méthodes de l'analyse élémentaire, spectroscopie IR, RMN et spectrométrie de masse. La structure moléculaire du complexe avec la 4-cyanopyridine a été confirmée par la diffractométrie aux rayons X (Schéma I. 25).

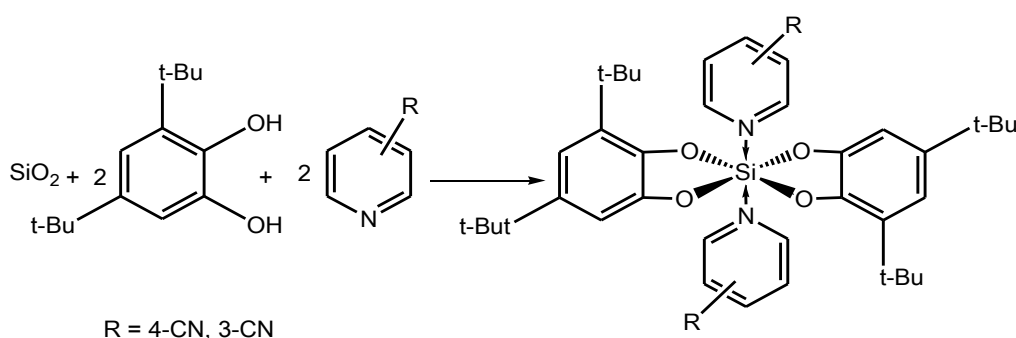


Schéma I. 26 : Introduction de ligands redox (cyanopyridine) dans la sphère de coordination de Si dans son complexe bis-catecholate

Ces auteurs ont démontré que les complexes avec 4-cyano et 3-cyanopyridine sont réduits électrochimiquement dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NBF}_4$ (à $T = 293 \text{ K}$) ou dans le toluène/ $1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NBF}_4$ ($T = 313 \text{ K}$). Les potentiels des pics de réduction de ces complexes

E_p (-1,275 V et -1,670 V/Ag/AgCl pour les complexes avec 4-cyano et 3-cyanopyridine, respectivement) sont significativement déplacés vers les potentiels positifs par rapport à E_p des cyanopyridines de départ.

Ainsi, l'introduction d'un ligand pyridine dans des dérivés non réductibles du bis-catécholate de germanium permet d'activer ces complexes et de les impliquer dans des réactions de transfert d'électrons. Cette approche peut être utilisée pour la conversion du Si, vu qu'il est l'analogue chimique et électrochimique le plus proche du Ge, dans plusieurs domaines. Il est important de souligner que les dérivés de pyridine sont bio-compatibles et largement répandus dans la nature en forme de composés aux propriétés biologiques d'une grande utilité [83, 84].

Des ligands silicophiles tridentates silylés ont été aussi rencontrés dans la littérature (Schéma I. 26). La réaction de la méthyldiéthanolamine triméthylsilylée avec des silanes portant au moins deux groupes partants constitue une voie directe au cœur de silocane avec un potentiel de fonctionnalisation plus cathodique.

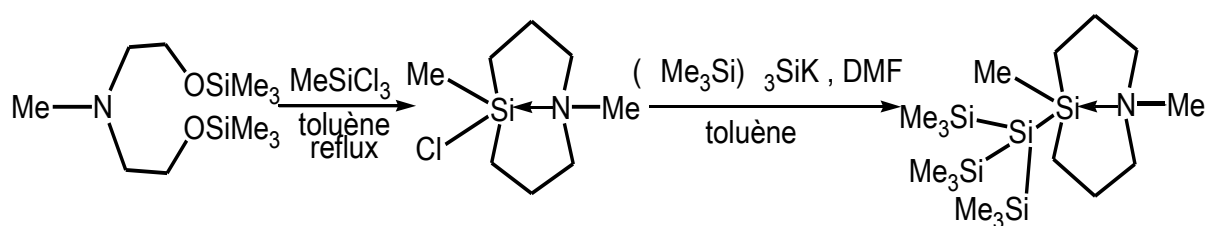


Schéma I. 27 : Préparation d'un silocane persilylé

La réaction de l'amine avec le méthyltrichlorosilane (MeSiCl_3) a ainsi donné le silocane, qui, après traitement avec du tris(triméthylsilyl)silanide de potassium, a été converti en silocane oligosilanylé [45].

Cela été confirmé par la voltampérométrie cyclique et les calculs DFT, qui a démontré que la distance N–Si dans les silocanes dépend non seulement de l'énergie d'interaction intense N–Si, des facteurs stériques et des interactions dans l'espace des groupes voisins de Si et de N, imposant l'orientation de l'orbitale $p_z(\text{N})$ par rapport à l'axe N–Si–X [45].

I.2.3.3. Rupture réductrice bi- et monoélectronique d'une liaison Si–Cl

Dans le sillage du développement rapide de la chimie des composés organiques du silicium, l'électrochimie a également apporté sa contribution aux progrès dans ce domaine et a fourni un certain nombre de procédés préparatifs intéressants [85]. Cependant, malgré leur

avantages synthétique, leur côté mécanistique n'était pas encore suffisamment étudié. L'un des problèmes fondamentaux était de savoir si les conversions électrochimiques de composés organosilylés engendrent la formation d'intermédiaires ions radicalaires, ou si elles procèdent avec une rupture homolytique de liaison Si–Cl pendant l'étape élémentaire de TE. De plus, si le processus se produit avec la formation d'intermédiaires radical-ion de courte durée, quelle est leur réactivité et qu'est-ce qui détermine le sens de leurs réactions primaires ?

Une partie du problème ci-dessus, a été résolu par le groupe de Saveant pour la réduction des halogénures organiques [85] avec une approche thermodynamique de la prise en compte de la réactivité des molécules et des intermédiaires engendrés en solution.

Toutefois, la méthode de production de radicaux silyles qui semble une des plus avantageuses, se fait par la réduction cathodique de complexes de chlorosilanes avec les ligands électroactifs. En effet c'est une méthode facile à réaliser, à bon marché et très simple.

Les chlorosilanes (R_nSiCl_{4-n} , $n = 1, 2, 3$) forment des complexes avec les ligands électroactifs monodentates et bidentates, $R_nSiCl_{4-n}L_x$ ($x = 1$ ou 2 pour bi- et monodentate, respectivement). Les liaisons datives de la paire non liante de l'hétéroatome de ces ligands vers Si abaissent le potentiel de réduction E_p de ces complexes d'environ 1 V par rapport au potentiel de réduction propre E_0 de L [39]. Le transfert d'électrons vers ces complexes est réversible, ce qui engendre des radicaux anioniques correspondants. L'élimination de l'anion Cl^- de ces espèces conduit à des radicaux L-coordonnés dont la réduction monoélectronique est également réversible. La spectro-électrochimie RPE des RA électrogénérés de complexes a montré que le spin de ces espèces est délocalisé sur le fragment du ligand L. Les constantes $h\nu$ de l'azote confirment l'idée selon laquelle les hétéroatomes des ligands polydentates ne sont pas équivalents et occupent des positions différentes dans l'environnement Si. Ces résultats sont étayés par des calculs DFT.

Il est à noter que les valeurs présentées précédemment dans le tableau I. 2 sont des énergies de dissociation des liaisons pour la rupture homolytique ($R_3Si-X \rightarrow R_3Si^\bullet + X^\bullet$), un type de réaction assez inhabituel pour le silicium (Schéma I. 28), qui subit généralement des réactions ioniques ($R_3Si^{\sigma+}-X^{\sigma-} \rightarrow R_3Si^+ + X^-$). Par conséquent, il faut faire preuve de prudence en utilisant ces valeurs pour prédire la réactivité. Par exemple, malgré la liaison Si–F très forte, les molécules contenant ces liaisons sont cinétiquement très réactives : F^- peut être utilisé comme catalyseur pour la rupture d'autres liaisons Si–X (le silicium participe

normalement à des réactions bimoléculaires dans lesquelles la formation et la rupture de la liaison ont lieu simultanément).

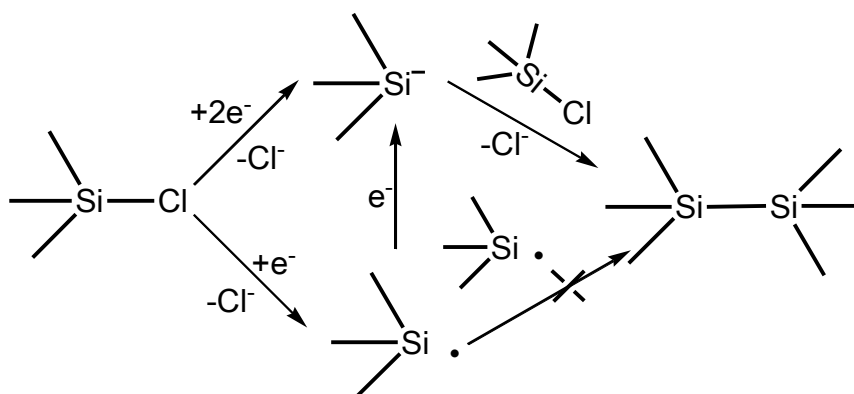


Schéma I. 28 : Formation réductrice des disilanes à partir de chlorosilanes

C'est ainsi que Zhuikov *et al.* [85] ont étudié la réduction électrochimique des organochlorosilanes et l'oxydation des hexaorganodisilanes. Ils ont rapporté qu'elles peuvent se produire via des mécanismes dissociatifs, dont le choix est déterminé par l'équilibre entre les paramètres structuraux fondamentaux des molécules élémentaires organiques. La formation de RA de chlorométhane silyl-substitué dans les conditions électrochimiques est montrée : le rôle de la conjugaison et de l'hyperconjugaison dans la réactivité des composés organosilylés est analysé. Les longueurs de liaison fournies dans le tableau I. 3 sont pour les espèces de silicium tétracoordonnées. À mesure que le silicium se développe en espèces à 5 et 6 coordonnées, il y a une augmentation correspondante des longueurs et donc un affaiblissement de liaisons.

Cependant jusqu'à 2000, les interactions électroniques spécifiques dans les molécules silylées électroactives vis-à-vis de leur réactivité redox sont restées non élucidées dans leur quasi-totalité, malgré la nature fondamentale de ces études. Il n'existe aucune approche systématique pour une analyse de la réactivité électrochimique des composés organosilylés [85, 86].

Tableau I. 3 : Energie de dissociation et longueur de liaison approximative pour Si–X et C–X [5]

Liaison	Composé	Energie de liaison, kJ.mol ⁻¹ (kcal.mol ⁻¹)	Longueur de liaison (Å)	Liaison	Energie de liaison kJ.mol ⁻¹ (kcal.mol ⁻¹)	Longueur de liaison (Å)
Si–C	H ₃ Si–CH ₃	369 (88) ^c	1,87	C–C	334 (80) ^c	0,53
	H ₃ Si–CMe ₃	376 (90) ^c				
Si–H	H ₃ Si–H	378 (90) ^c	1,48	C–H	420 (100)	1,09
	C ₆ H ₅ H ₂ Si–H	369 (88) ^c				
	Cl ₃ Si–H	382 (91) ^c				
	H ₃ SiH ₂ Si–H	361 (86) ^c				
	(Me ₃ Si) ₃ Si–H	331 (79) ^c				
Si–Si	H ₃ Si–SiH ₃	308 (74) ^c	2,34	C–C	334 (80) ^c	1,53
	Me ₃ Si–SiMe ₃	332 (79) ^c				
Si–O	Me ₃ Si–OH	536 (128) ^c	1,63	C–O	340 (81) ^c	1,41
	Me ₃ Si–OMe	477 (114) ^c				
	Me ₃ Si–OEt	484 (116) ^c				
	Me ₃ Si–OSiMe ₃	549 (131) ^c				
Si–S	H ₃ Si–SSiH ₃	293 (70) ^c	2,14	C–S	313 (75) ^c	1,80
	Me ₃ Si–SC ₄ H ₉	414 (99) ^b				
Si–N	Me ₃ Si–NMeH	401 (96) ^c	1,74	C–N	335 (80) ^c	1,47
	Me ₃ Si–N(SiMe ₃) ₂	434 (104) ^c				
Si–F	Me ₃ Si–F	665 (159) ^c	1,6	C–F	452 (108) ^a	1,39
	H ₃ Si–F	628 (150) ^c				
	F ₃ Si–F	694 (166) ^b				
Si–Cl	Me ₃ Si–Cl	472 (113) ^c	2,05	C–Cl	335 (80) ^b	1,39
	H ₃ Si–Cl	451 (108) ^c				
	Cl ₃ Si–Cl	449 (107) ^c				
Si–Br	Me ₃ Si–Br	402 (96) ^c	2,21	C–Br	468 (64) ^a	1,94
	H ₃ Si–Br	370 (88) ^c				
	Cl ₃ Si–Br	368 (88) ^c				
Si–I	Me ₃ Si–I	321 (77) ^c	2,44	C–I	313 (51) ^c	2,14
	H ₃ Si–I	321 (77) ^c				
	Cl ₃ Si–I	321 (66) ^c				

^c valeur en kcal/mol et ^b en kJ/mol

I.3. ELECTROCHIMIE COMME MOYEN D'ANALYSE ET D'ACTIVATION EN CHIMIE DU SILICIUM

I.3.1. Voltammétrie cyclique et pulsionnelle, coulométrie

Ces méthodes électrochimiques font partie des techniques électroanalytiques les plus couramment utilisées, sont d'excellents outils de développement de nouvelles techniques et sont généralement très efficaces pour l'analyse qualitative. Leur principal avantage en électroanalyse est leur capacité à caractériser un système électrochimique.

En effet une seule expérience de voltammétrie cyclique indique les événements qui constituent la réaction électrochimique à l'électrode. Cependant en répétant cette expérience à plusieurs reprises, on peut les utiliser pour une variété d'applications, notamment :

- La détermination du comportement nernstien (réversible) ou non nernstien (irréversible) d'un couple redox
- Le nombre d'électrons transférés lors d'une oxydation ou d'une réduction
- Potentiels formels, potentiels standards et les énergies de liaisons rompues lors de transfert d'électron
- Constantes de vitesse de transfert d'électron et de réactions consécutives
- Mécanismes de réaction

Dans le contexte d'électrochimie des composés organiques du silicium, à titre d'exemple, on peut citer quelques uns des travaux les plus intéressants rapportés cette dernière décennie.

En 2017, Meshgi *et al.* ont préparé plusieurs oligosilanes silatranyles substitués à partir de bis(triméthylsilyl)silatranylsilanide [87] et ont entrepris leur étude détaillée par la méthode de la voltammétrie cyclique.

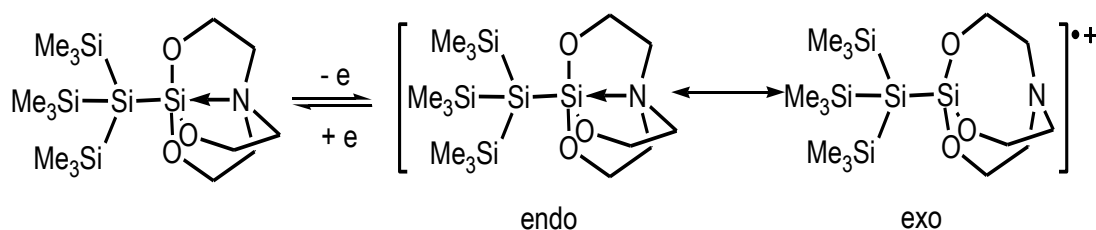


Schéma I. 29 : Synthèse d'oligosilanes silatranyles substitués à partir de bis (triméthylsilyl) silatranylsilanide

Des études électrochimiques et théoriques de certains oligosilanes ont révélé que l'électrooxydation se produit par formation d'un radical cationique de courte durée de vie. Cette espèce subit une relaxation structurale pour former une paire de conformères (Schéma I. 29) avec des relations endo et exo par rapport à l'interaction Si←N. La réaction d'un 1,4-disilatranyl-1,4- disilanide avec du 1,2-dichlorotétraméthylidisilane a donné un mélange de diastéréomères cis et trans d'un cyclohexasilane avec l'isomère trans présentant une distance Si–N diminuée [29].

L'année suivante, ces mêmes auteurs ont réalisé le greffage anodique du silicium dans des liquides ioniques (LI), dans des conditions galvanostatiques et à température ambiante. Cela a permis la formation de surfaces silylées poreuses avec différentes morphologies en fonction du temps de greffage, de la densité de courant et de LI utilisé. D'autre part, l'étude de l'effet de la teneur en eau du liquide ionique sur le processus de greffage a montré qu'une teneur 1 % était optimale. Le rôle de l'anion dans le processus de greffage a été élucidé en utilisant des LI de tétrafluoroborate de 1-méthylimidazolium [HMIM]BF₄ et de 1-méthylimidazolium hexafluorophosphate [HMIM]PF₆. Le premier s'est avéré le plus efficace pour la formation d'un réseau nanostructuré de silicium avec des pores de taille de 30 à 80 nm. Les échantillons de silicium poreux ainsi préparés présentent une fluorescence en lumière bleue (475 nm). Les spectres RMN du liquide ionique [HMIM]BF₄ avant et après greffage ne présentent pas de changements notables, ce qui permet de considérer cette LI comme un agent de gravure potentiellement recyclable [88].

Une étude récente sur la dimérisation réversible des radicaux anions des composés carbonylés a rapporté l'électroréduction de 9-fluorénone dans DMF/0,1 mol.l⁻¹ Bu₄NClO₄ en utilisant les méthodes électrochimiques comme la voltampérométrie (voltammétrie) cyclique, la chronoampérométrie, électrolyse, supportées par la simulation numérique et les calculs quantiques [6]. Les données expérimentales ont confirmé que cette réaction est thermodynamiquement défavorable comme cela a été prédit par les calculs DFT. Contrairement à certains autres radicaux anioniques, ni l'appariement ionique des radicaux anions 9-fluorénone avec le cation lithium ni leur liaison hydrogène avec l'eau ne déplace l'équilibre de dimérisation vers le produit dimère. La réversibilité de la dimérisation diminue en présence de phénol en raison de la protonation du dianion dimère et de l'irréversibilité de la dimérisation des complexes radicaux anions du phénol. La contribution de ces deux voies au processus général d'hydrodimérisation est discutée [6].

À la même année, Jouikov et Simonet [29] ont rapporté la rupture anodique des liaisons silicium-carbone. Elle est appliquée avec succès pour la couverture covalente de surfaces solides conductrices avec des groupes propynyle dans des conditions assez simples de voltammétrie cyclique. Ces auteurs ont rapporté, en effet que la rupture anodique des propynyltriméthylsilanes $(\text{Me})_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{R}$ dans de l'acétonitrile contenant des sels de tétraalkylammonium conduit à un greffage très dense des motifs propyne $(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{R})$ sur des surfaces de carbone vitreux, or (Schéma I. 29) et platine. Lorsque R est un bon groupe partant (par exemple le bromure), des électrodes polyvalentes peuvent être préparées lors de leur polarisation anodiquement et cathodiquement de manière alternative. Un premier exemple dans lequel l'acétylation anodique est immédiatement suivie d'une immobilisation cathodique du graphène et du fullerène est rapporté [29].

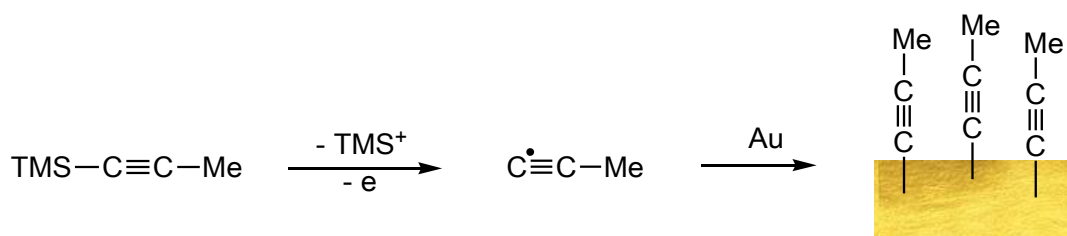


Schéma I. 30 : Greffage de radicaux éthyléniques à partir d'un précurseur silylé

Récemment, A. Meshgi *et al.* [45] ont préparé une série de siloxanes mono- et dioligosilanylés. Ces composés comprennent des siloxanes avec un motif de substitution 1-méthyl-1-tris(triméthylsilyl)silyl, 1,1-bis[tris(triméthylsilyl)silyl] et 1,1-bis[tris(triméthylsilyl)-germyl] ainsi que deux des exemples où l'atome de silicium de siloxane fait partie d'un cycle cyclosilane ou oxacyclosilane. Le composé mono- ou tris(triméthylsilyl)silylé peut être converti en siloxanylbis(triméthylsilyl)silanures respectifs par réaction avec KO^tBu et dans des réactions similaires, les cyclosilanes ont été transformés en oligosilane-1,3-diides. Cependant, la réaction du 1,1-bis[tris(triméthylsilyl)silylate]silocane avec deux équivalents de KO^tBu conduit au remplacement d'un motif tris(triméthylsilyl)silylé par un substituant tertbutoxy suivi d'une formation de silanide via l'attaque KO^tBu au niveau de l'une des unités $-\text{SiMe}_3$ du groupe tris(triméthylsilyl)silylé restant. Pour aucun des siloxanes silylés, des signes d'interaction d'hypercoordination entre les atomes d'azote et de silicium de siloxane n'ont été détectés ni à l'état solide par analyse monocristallin XRD, ni en solution par spectroscopie RMN du ^{29}Si . Cela a été confirmé par la voltampérométrie cyclique et une étude DFT, qui a démontré que la distance N-Si des siloxanes dépend non seulement de

l'énergie de la liaison N–Si, mais aussi des facteurs stériques et des interactions dans l'espace des groupes liés à Si et à N, imposant l'orientation de l'orbitale $p_z(N)$ par rapport à l'axe N–Si–X.

Tous ces exemples montrent une fois encore la richesse et l'importance des méthodes d'analyse électrochimiques dans la recherche fondamentale et industrielle. Jusqu'à présent, elles n'ont pas fini de faire leur charme dans le milieu scientifique.

1.3.2. Electrolyse et électrosynthèse (modes potenti- et galvanostatiques)

Comme il a été constaté lors d'une conférence sur la chimie biologique du silicium, organisée par la Fondation Ciba, [2] il n'y a pas d'espèces d'organosilicium naturelles connues (contenant des liaisons Si–C). Cela peut avoir été un oubli de la part de la nature : la chimie organique du silicium est fascinante en elle-même.

Différents types de réactions électrochimiques au sein des procédés d'électrolyse peuvent être disponibles et le plus approprié doit être choisi. Les conséquences pratiques pour la construction de la cellule et les conditions de fonctionnement doivent être prises en compte en comparant les avantages et les inconvénients des alternatives.

- Electrolyse électroorganique directe sur une surface d'électrode inerte ou électrocatalytiquement active. Si ce mode de fonctionnement est possible, les propriétés essentielles de l'électrochimie sont complètement appliquées et aucun agent supplémentaire dans l'électrolyte n'est nécessaire [2].

- Electrolyse indirecte, utilisant une réaction chimique conventionnelle avec un agent oxydant ou réducteur régénéré électrochimiquement dans une cellule d'électrolyse séparée.

- Utilisation d'un agent redox comme médiateur, c'est-à-dire qu'une réaction chimique se déroule comme en électrolyse indirecte, mais le médiateur est immédiatement régénéré *in situ* au niveau de l'électrode pour qu'il soit présent en permanence comme un catalyseur homogène dans la cellule d'électrolyse [9].

La formation par voie électrochimique de liaisons Si–C est généralement réalisée sur de petites molécules: Les produits sont utilisés comme monomères de Si–O–Si et pour la synthèse organique [39]. Une partie de la chimie des organosilanes, cependant, est réalisée à grande échelle sur des polymères, comme la réticulation (transformation de polymère linéaire en polymère tridimensionnels par création de liaisons transversales) commercialement

importante des caoutchoucs de silicone par hydrosilylation. Il y a, à notre avis, beaucoup plus à faire pour exploiter la chimie des organosilicium, pour fabriquer de nouveaux matériaux.

I.3.3. Les halosilanes comme moyen de fonctionnalisation de surface carbonée

Il existe différentes voies de fonctionnalisation covalente de groupements organiques sur des surfaces carbonées. Les voies sèches, comme les voies gazeuses ou plasma, demandent une énergie élevée et le contrôle de la nature des groupements greffés reste très difficile. Les voies humides mettent en jeu des réactions qui peuvent être chimiques, photochimiques ou encore électrochimiques. La voie photochimique restant toutefois limitée en termes de groupements greffés, nous avons choisi de nous intéresser à la fonctionnalisation électrochimique des matériaux carbonés. [89].

Parmi ces voies de contrôle de greffage on peut en citer :

- Contrôle du greffage : ce contrôle concerne l'épaisseur des couches greffées, leur nature et leur homogénéité. Il conditionne la reproductibilité des électrodes, ce qui est indispensable à la fiabilité des mesures.
- Stabilité des couches greffées: les capteurs, pour des applications semi-continues ou continues, ont vocation à rester sur site en milieu naturel et à être réutilisés. La liaison entre le groupement fonctionnel et le substrat doit donc être la plus forte possible.
- Simplicité et cinétique rapide de la fonctionnalisation: avec le choix des réactifs et des matériaux, ces propriétés impactent le coût de fabrication du capteur et donc conditionneront la possibilité d'industrialisation du capteur.

Nous avons rassemblé dans le tableau I. 4 les voies permettant le greffage covalent de substrat en relevant les avantages et les inconvénients de chacune [90].

Tableau I. 4 : Les principales voies de greffage covalent

	SAMS	Monocouche organisée	Faiblesse de la liaison Thiol/Substrat Nombre limité de substrat
Voie chimique	Diazonium spontanée	Greffage spontané Facile à mettre en œuvre	Couches moins denses que par voie électrochimique, manque de contrôle du greffage notamment au niveau de l'homogénéité
Voie électrochimique	Réactifs de Grignard	-	Instable en présence d'eau Forte concentration du précurseur
	Sel d'onium (Iodonium/ Sulfonium/Ammonium)	Stable (Iodonium) Couches homogènes (Sulfonium)	Densité de greffage plus faible que les diazoniums (iodonium) Cinétique de greffage lente (Sulfonium)
	Halogénure d'alkyle	Grande diversité de substrats	Principalement en milieux organiques
	Diazonium ou amine	Simple à mettre en œuvre Greffage en milieu aqueux possible Cinétique de greffage rapide Couches denses et homogènes	Contrôle de la croissance des couches Compétition avec le greffage spontané

Au cours de la dernière décennie, diverses modifications du carbone ont été réalisées via l'addition radicalaire de radicaux aryle substitués produits à la surface par réduction chimique ou/et électrochimique des sels d'aryldiazonium correspondants. Très récemment, une réactivité de surface des carbones vis-à-vis des dérivés halogénés électrophiles à longues chaînes alkyle a été développée. La nucléophilie de surface [91] des carbones était induite par leur charge cathodique spécifique (à $E = -1,7$ V dans les électrolytes non aqueux) affectant les nano-cristallites (principalement le graphite) présent dans les carbones vitreux en raison du mode de fabrication (carbonisation/réticulation de composés phénoliques à haute températures). Avec ce nouveau paradigme de décoration de surface, V. Jouikov et J. Simonet [29] ont réalisé avec succès un grand nombre de fonctionnalisation des substrats carbonés

(graphite, graphène, nanotubes de carbone, fullerène, etc.) en utilisant des électrophiles divers telle comme les halogénures d'alkyle, du dioxyde de carbone, du dioxygène, des chlorures de sulfonyle, etc. La méthode s'est avérée très efficace en particulier avec des nano-variétés allotropes de carbone (le fullerène et le graphène) [92].

Vu le caractère électrophile de Si dans les chlorosilanes, exposé précédemment (partie I.1.1), il serait intéressant d'appliquer cette approche à ceux-ci.

CONCLUSION

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons présenté les résultats généraux rescents sur la réactivité des composés organiques du silicium.

Nous avons montré l'importance de ces composés en synthèse chimique et électrochimique en mettant l'accent sur l'électrophilie du silicium dans ses dérivés organiques.

Dans la littérature, le principal usage des composés organosililés est basé sur leurs propriétés tant qu'oxydant. Dans notre travail, on s'est intéressés sur les propriétés électrophiles du silicium dans ses dérivés organiques particulièrement dans les chlorosilanes, les alkoxysilanes, les triflates, etc.

On peut s'attendre à ce que des études plus approfondies explicitent les étapes élémentaires des réactions électrochimiques des composés organiques du silicium, en particulier, les processus de transfert d'électron et les réactions chimiques qui les accompagnent.

REFERENCES

- [1] R. West, Organopolysilanes, in Comprehensive of organometallic chemistry II, Oxford : wiley & sons, 1982.
- [2] M. A. Brook, Silicon in organic, organometallic and polymer compounds, New York : Wiley & Sons, 2000.
- [3] V. Jouikov et J. Simonet, «An innovative anodic approach for efficient immobilization of an acetylenic triple bond via silicon-carbon bond scission,» *Electrochem. Commun.*, vol. 93, pp. 49-52, 2018.
- [4] C. Ferreri, The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Jerusalem : Wiley & Sons, 1998.
- [5] M. Dieng, Electrochimie des composés hypervalents du silicium, Thèse de doctorat unique, Dakar : Université Cheikh Anta Diop de Dakar, 2014.
- [6] A. S. Mendkovich, A. Ngom, V. A. Kokorekin, M. N. Mikhailov, D. G. Sall et V. Jouikov, «Reversible dimerization of anion radicals of carbonyl compounds and the electrosynthesis of pinacols. The case of 9-fluorenone,» *Electrochim. Acta*, vol. 358, pp. 136903-136912, 2020.
- [7] A. R. Bassindale, S. J. Glynn et P. G. Taylor, Activating and directive effects of silicon, UK : Wiley, 1998.
- [8] A. R. Bassindale et P. G. Taylor, The Chemistry of organic silicon compounds : Reaction mechanisms of nucleophilic attack at silicon., New York : Wiley, 1989.
- [9] S. Soualmi, M. Dieng, A. Ourari, D. G. Sall et V. Jouikov, «Nucleophilic displacement versus electron transfer in the reactions of alkylchlorosilanes with electrogenerated aromatic anion radicals,» *Electrochim. Acta.*, vol. 158, pp. 457-469, 2015.
- [10] A. R. Bassindale, The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Milton Keynes : Wiley & Sons, 1998.
- [11] C. Eaborn, Organosilicon compounds, London : Butterworths Scientific Publication, 1960.
- [12] R. J. P. Corriu, G. Dabosi et M. Martineau, «Stereochemical proof of the existence of nucleophilic activation at a silicon atom in nucleophilic substitution reactions. Substitution of the Si-Cl-bond with retention of configuration,» *J. Organomet. Chem.*, vol. 154, pp. 33-43, 1978.
- [13] V. V. Jouikov, «Electrochemical reactions of organosilicon compounds,» *Rus. Chem. Rev.*, vol. 66, pp. 509-540, 1997.
- [14] C. Jammegg, S. Graschy et E. Hengge, «New aspects in the electrochemical polymerization of organosilicon compounds,» *J. Organomet. Chem.*, vol. 13, pp. 2397-2399, 1994.
- [15] L. Lu, J. C. Sui, Y. Lai et S. Lin, «An Electroreductive Approach to Radical Silylation via the Activation of Strong Si-Cl Bond,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, pp. 21272-21278, 2020.
- [16] T. Ishiwata, T. Nonaka et M. Umezawa, «ChemInform Abstract: Electrochemical Formation of Dimeric Organostannyl Compounds,» *Chem. Inform.*, vol. 9, pp. 1631-1634, 1994.
- [17] P. Duchek, P. Ponec et V. Chvalovský, «Influence of solvents on electrochemical reduction

- potentials of chlorosilanes,» *Collect. Czech. Chem. Commun.*, vol. 51, pp. 967-972, 1986.
- [18] T. Shono, H. Ohmizu, S. Kawakami et H. Sugiyama, «Electroreductive hydrocoupling of activated olefins with ketones or aldehydes in the presence of trimethylchlorosilane,» *Tetrahedron Lett.*, vol. 21, pp. 5029-5032, 1980.
- [19] R. J. P. Corriu, G. Dabosi et M. Martineau, «Re-examination of the electrochemical reduction of halogeno-silanes and -germanes,» *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, vol. 10, pp. 457-458, 1979.
- [20] A. Kunai, T. Ueda, E. Toyoda et M. Ishikawa, «ChemInform Abstract : Electrochemistry of organosilicon compounds. Part 4. Electrochemical reduction of dichlorosilanes in the presence of 2,3-dimethylbutadiene,» *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 25, pp. 287-292, 1994.
- [21] C. Biran, M. Bordeau, P. Pons, M. P. Leger et J. Dunogues, «The electrochemical reductive trimethylsilylation of aryl chlorides : a good route to aryltrimethylsilanes and a novel route to tris(trimethylsilyl)cyclohexadienes,» *J. Organomet. Chem.*, vol. 57, pp. 4705-4711, 1992.
- [22] R. J. P. Corriu, P. Dabosi et M. Martineau, «A new method for the determination of water in organic solvents, and some comments on an electrochemical method of synthesizing Si-Si bonds,» *J. Organomet. Chem.*, vol. 222, pp. 195-199, 1980.
- [23] V. Jouikov et R. Keyrouz, «Ring functionalization of cyclosiloxanes using electrochemically generated diorganyl silanones,» *Silicon Chemistry*, vol. 2, pp. 141-146, 2003.
- [24] S. Graschy, C. Jammegg et E. Hengge, «Investigations Concerning the Electrochemical Formation of Di- and Polysilanes,» *Monatsh. Chem.*, vol. 109, pp. 1217-1225, 2008.
- [25] V. V. Jouikov et G. Salaheev, «Electrochemical silylation of phenylacetylene,» *Electrochim. Acta*, vol. 41, pp. 2623-2629, 1996.
- [26] A. V. Bukhtiarov, E. A. Chernyshev, O. V. Kuz'min, B. K. Kabanov, V. N. Golyshin et A. P. Tomilov, «Cathodic cleavage of the C-H bond. Electro-chemical reduction of phenylacetylene,» *J. Gen. Chem. USSR*, vol. 57, pp. 151-154, 1987.
- [27] J. Gobet et H. Tannenberger, «Electrodeposition of silicon from a nonaqueous solvent,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, pp. 109-112, 1988.
- [28] J. Yoshida, «Electrochemical Reactions of organosilicon compounds,» *Top. Curr. Chem.*, vol. 170, pp. 40-81, 1994.
- [29] V. Jouikov et J. Simonet, «An innovative anodic approach for efficient immobilization of an acetylenic triple bond via silicon-carbon bond scission,» *Electrochem. Chem.*, vol. 93, pp. 49-52, 2018.
- [30] A. H. Holm, T. Brinck et K. Daasb, «Elucidation of the Thermochemical Properties of Triphenyl- or Tributyl-Substituted Si-, Ge-, and Sn-centered radicals by means of electrochemical approaches and computations,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 2677-2685, 2005.
- [31] A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochimie : Principes, méthodes et applications*, Paris : Masson, 1983.
- [32] P. Gspaltl, S. Graschy, H. Sieg et E. Hengge, «Novel bicyclic Si-ring systems,» *J. Organomet. Chem.*, vol. 524, pp. 187-193, 1996.

- [33] V. Jouikov, «Electrochemical reactions of organosilicon compounds,» *Russ. Chem. Rev.*, vol. 66, pp. 509-540, 1997.
- [34] W. Wang, Y. Tan et Z. Xie, «An efficient method to synthesize chlorosilanes from hydrosilanes,» *J. Organ. Chem.*, vol. 769, pp. 29-33, 2014.
- [35] R. West, M. J. Fink et J. Michl, «Tetramesityldisilene, a Stable compound Containing a Silicon—Silicon Double Bond,» *Organometall. Chem.*, vol. 214, pp. 1343-1344, 1981.
- [36] M. Voronkov, «The third route of the formation of the Si—O—Si group and siloxanes structure. To siloxanes through silanones,» *J. Organomet. Chem.*, pp. 143-154, 1998.
- [37] R. Walsh, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, S. Patai et Z. Rappoport, Eds., Patai : Wiley & Sons, 1989.
- [38] V. Jouikov et L. Grigorieva, «Electrochemically induced silylation of unsaturated compounds,» *Electrochim. Acta*, vol. 41, pp. 469-470, 1996.
- [39] M. Dieng, J. Simonet et V. Jouikov, «silylation of carbon surfaces through electrochemical reduction of 2,2-bipy R_3SiCl adducts,» *Electrochem. Com.*, vol. 53, pp. 33-36, 2015.
- [40] E. H. Firgo, «An electrochemical method for synthesis of silicon—silicon bonds,» *J. Organomet. chem.*, vol. 212, pp. 155-161, 1981.
- [41] R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentaco-ordinated Phosphorus and Related Elements*, Stuttgart : G. Thieme, 1973.
- [42] R. J. P. Corriu, C. Guérin et J. J. E. Moreau, For a review on stereochemical aspects of nucleophilic substitution, extracoordinate systems and stereochemistry, vol. 15, New York : Wiley, 1984.
- [43] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, New York : Wiley, 1992.
- [44] A. R. Bassindale, D. J. Parker, P. G. Taylor et R. Turtlet, «Kinetic and Mechanistic Study of Nucleophilic Substitution at a Pentacoordinated Silicon Atom,» *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 635, pp. 1288-1294, 2009.
- [45] M. A. Meshgi, A. Pöcheim, J. Baumgartner, V. V. Jouikov et C. Marschner, «Oligosilanylated Silocanes,» *Molecules*, vol. 26, pp. 244-266, 2021.
- [46] R. J. P. Corriu, C. Guérin et J. J. E. Moreau, Dynamic stereochemistry at silicon, in *The chemistry of organic silicon compounds*, UK : Wiley, 1989.
- [47] J. Y. Corey et R. West, «Triphenyl(bipyridyl)siliconium Ion,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, pp. 4034-4035, 2008.
- [48] P. Boudjouk, S. D. Kloos, B. K. Kim, M. Page et D. Thweatt, «An unexpected redistribution of trichlorosilane. Synthesis, structure and bonding of (N,N,N',N'-tetraethylethylenediamine)dichlorosilane,» *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, vol. 6, pp. 877-880, 1998.
- [49] G. W. Fester, J. Wagler, E. Brendler et E. Kroke, «Stable trichlorosilane—pyridine adducts,» *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 32, pp. 5020-5023, 2008.

- [50] G. Kummer, S. Chaudhry, T. Debaerdemaeker et U. Thewalt, «Preparation, properties, crystal and molecular structure of dichloro(1,10-phenanthroline)bis(trichlorosilyl)silicium, (SiC₁ & SiCl₂ phen),» *Chem. Ber.*, vol. 123, pp. 2241-2245, 1990.
- [51] G. Donaruma, *Organic electrochemistry-an introduction and a guide*, New York : 1166, 1983.
- [52] C. Andrieux, A. Merz et J. Saveant, «Dissociative Electron Transfer. Autocatalysis and Kinetic characteristics of the electrochemical reductive cleavage of the carbon–halogen bond in alkyl halides giving rise to stable radicals and carbanions,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, pp. 6097-6103, 1985.
- [53] O. Hammerich et V. Parker, «The Effect of structure and solvation on the thermodynamic parameters for the formation of singly and doubly charged ions of organic compounds in solution,» *Acta Chem. Scand*, vol. 35, pp. 489-502, 1987.
- [54] C. P. Andrieux et J. M. Saveant, *Investigations of rates and mechanisms of reactions*, New York : Wiley, 1986.
- [55] C. P. Andrieux, J. M. Saveant et K. B. Su, «Kinetics of dissociative electron transfer. Direct and mediated electrochemical reductive cleavage of the carbon–halogen bond,» *J. Phys. Chem.*, vol. 90, pp. 3815-3823, 1986.
- [56] P. P. Gaspar, A. Haizlip et K. Choo, «A flow method for the study of silicon and germanium atom reactions by direct spectroscopic observation,» *J. Chem. Soc. D*, vol. 94, pp. 1012-1013, 1972.
- [57] V. Jouikov, C. Biran, M. Bordeau et J. Dunogues, «Homogeneous redox catalysed reduction of chloromethyldimethylchlorosilane,» *Electrochim. Acta*, vol. 45, pp. 1015-1024, 1999.
- [58] V. V. Jouikov, «Electrochemical reactions of organosilicon compounds,» *Russ. Chem. Rev.*, vol. 66, pp. 509-540, 1997.
- [59] R. Ponec, J. Roithová, X. Gironés, L. Lain, A. Torre et R. Bochicchio, «On the nature of C–Li bonding in lithiated hydrocarbons and lithiocarbons,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, pp. 1019-1025, 2002.
- [60] R. Ponec, «Investigation of some properties of multicenter bond indices,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, pp. 1738-1741, 1997.
- [61] A. R. Bassindale, M. Sohail, P. G. Taylor, A. A. Korlyukov et D. E. Arkhipov, «Four independent structures of a pentacoordinate silicon species at different points on the Berry pseudorotation pathway,» *Chem. Com.*, vol. 46, pp. 3274-3276, 2010.
- [62] M. Sohail, R. Panicsh, A. Bassindale et P. G. Taylor, «Pentacoordinate silicon complexes with dynamic motion resembling a pendulum on the S_N2 reaction parthway,» *Dalton Trans.*, vol. 42, pp. 10971-10981, 2013.
- [63] A. R. Bassindale, D. J. Parker, P. G. Tayler et R. Turtle, «A kinetic and Mecanistic Study of Nucleophilic Substitution at a Pentacoordinated Silicon Atom,» *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 635, pp. 1288-1294, 2009.
- [64] X. Wang, Y. Yuan et I. Cabasso, «Cyclic voltammetric study of electroreduction of dichlorosilanes,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, pp. 259-264, 2005.

- [65] E. Hengge, M. Weinberger et C. Jammegg, «Dehydrogenative polymerization of disilanes catalysed by titanocene and zirconocene complexes. A novel route to oligo- and poly-silanes,» *J. Organomet. Chem.*, vol. 410, pp. 1-4, 1991.
- [66] S. Kashimura, M. Ishifune, H. Bu, M. Takebayashi, S. Kitajima, D. Yoshihara, R. Nishida, S. Kawasaki, H. Murase et T. Shono, «Electroreductive Synthesis of Some Functionalized Polysilanes and Related Polymers,» *Tetrahedron Lett.*, vol. 38, pp. 4607-4610, 1997.
- [67] C. Andrieux, J. Dumas-Bouchiat et J. Savéant, «Heterogeneous and Homogeneous Electron Transfers to Aromatic Halides. An Electrochemical Redox Catalysis Study in the Halobenzene and Halopyridine Series,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 101, pp. 3431-3441, 1979.
- [68] V. Jouikov, C. Biran, M. Bordeau et Dunoguès, «Homogeneous redox catalysed reduction of chloromethyldimethylchlorosilane,» *Electrochim. Acta*, vol. 45, pp. 1015-1024, 1999.
- [69] M. Dieng, D. G. Sall et V. Jouikov, «Complexes of germanium chlorides (R_nGeCl_{4-n} ; $n = 0-3$; $R = Me, Ph$) with redox active N-heteroaromatic ligands: an electrochemical study,» *Main Group Met. Chem.*, vol. 35, pp. 141-151, 2012.
- [70] A. R. Bassindale et T. Shout, «The interaction of electrophilic silanes (Me_3SiX , $X=ClO_4, I, CF_3SO_3, Br, Cl$) with nucleophiles. The nature of silylation mixtures in solution,» *Tetrahedron Lett.*, vol. 26, pp. 3403-3406, 1985.
- [71] G. Subra, A. Mehdi, C. Enjalbal, M. B. L. Amblard, R. Corriu et J. Martinez, «Functionalised mesoporous silica : a good opportunity for controlled peptide oligomerisation,» *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 6321-6327, 2011.
- [72] J. Brefort, R. J. Corriu et B. Henner, «Hypervalent species of silicon : structure and reactivity,» *J. Organomet. Chem.*, vol. 400, pp. 81-106, 1990.
- [73] A. T. Pilipenko et M. M. Tananmko, «Applications of mixed-ligand complexes in analytical chemistry,» *Pergamon Press*, vol. 21, pp. 501-511, 1974.
- [74] E. C. Constable et A. T. Leese, «Cycloaurated derivatives of 2-phenylpyridine,» *J. Organomet. Chem.*, vol. 363, pp. 19-424, 1989.
- [75] D. Kummer, A. Balkir et H. Koster, «Beiträge zur chemie der halogensilan-addukte XV. 2,2'-bipyridin- und 1,10-phenanthrolin - komplexe von halogendisilanen und Si_3Cl_8 ,» *J. Organomet. Chem.*, vol. 178, pp. 29-54, 1979.
- [76] «Imidazoles from N-aryl-N'-chlorobenzamidines and silyl enol ethers,» *Tetrahedron Lett.*, vol. 8, pp. 4227-4228, 1977.
- [77] D. Kummer, S. C. Chaudhry, J. Seifert, B. Deppisch et G. Mattern, «Contributions to the chemistry of halosilane adducts XIX. Temperature dependent equilibrium between pentacoordinate and ionic tetracoordinate structures of an organochlorosilane-nitrogen base adduct,» *J. Organomet. Chem.*, vol. 382, pp. 345-359, 1990.
- [78] T. Tanaka, O. Matsubayashi, A. Shimizu et S. Matsuo, «Spectrophotometric and Conductometric Studies on 2,2'-Bipyridyl Complexes of Some Tetravalent Silicon, Germanium and Tin

- Compounds in Acetonitrile,» *Inorganic. Chim. Acta*, vol. 1, pp. 52-62, 1969.
- [79] G. R. Willey, U. Somasunderam, D. R. Aris et W. Errington, «Ge(IV)–citrate complex formation: synthesis and structural characterisation of $\text{GeCl}_4(\text{bipy})$ and $\text{GeCl}(\text{bipy})(\text{Hcit})$ ($\text{bipy}=2,2'$ -bipyridine, $\text{H}_4\text{cit}=\text{citric acid}$),» *Inorganic. Chim. Acta*, vol. 315, pp. 191-195, 2001.
- [80] Z. Wang, Y. Wang, Y. Xu, J. Li, X. Ke, C. Jia, Z. Si, Y. Wan et Q. Duan, «High-Valence Nickel Single-Atom Catalysts Coordinated to Oxygen Sites for Extraordinarily Activating Oxygen Evolution Reaction,» *Optical Materials*, vol. 105, pp. 3097-3102, 2020.
- [81] J. Y. Corey et R. West, «Triphenyl(bipyridyl)siliconium Ion,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, pp. 4034-4035, 1963.
- [82] A. A. Vishtorskaya, E. A. Saverina, V. M. Pechennikov et V. Irina, «Assessing Ge-132 as an antioxidant in organic and water-containing media,» *J. Organomet. Chem.*, vol. 858, pp. 8-13, 2018.
- [83] E. A. Saverina, V. Sivasankaran, R. R. Kapaev, A. S. Galushko, V. P. Ananikov, M. P. Egorov, V. V. Jouikov, V. P. Troshin et M. A. Syroeshkin, «An environment-friendly approach to produce nanostructured germanium anodes for lithium-ion batteries,» *Green Chem.*, vol. 22, pp. 359-367, 2019.
- [84] E. N. Nikolaevskaya, P. G. Shangin, A. A. Starikova, V. V. Jouikov, M. P. Egorov et M. Syroeshkin, «Easily electroreducible halogen-free germanium complexes with biologically active pyridines,» *Inorganic. Chim. Acta*, vol. 495, pp. 119007-119011, 2019.
- [85] D. Fattakhova, V. V. Jouikov et M. Voronkov, «Electrochemical oxygenation of diorganoyldichlorosilanes : a novel route to generation of diorganysilanones,» *J. Organomet. Chem.*, vol. 613, pp. 170-176, 2000.
- [86] V. Zhuikov, «Step wise and dissociative mechanisms of the electron transfer in electrochemical reactions involving organosilicon compounds : Molecular-thermodynamic approach,» *Rus. J. Electrochem. Soc.*, vol. 36, pp. 117-127, 2000.
- [87] A. Meshgi, J. Baumgartner, C. Marschner et V. Jouikov, «Electron transfer and modification of oligosilanylsilatrane and related derivatives,» *Organomet.*, vol. 36, pp. 342-351, 2017.
- [88] E. A. Saverina, D. Y. Zinchenko, S. D. Farafonova, A. S. Galushko, A. A. Novikov, M. V. Gorbachevsky, V. P. Ananikov, M. P. Egorov, V. V. Jouikov et M. A. Syroeshkin, «Activation dans les contextes différents : Porous silicon preparation by electrochemical etching in ionic liquids,» *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 8, pp. 10259-10264, 2020.
- [89] M. M. Chehimi, «Wiley : Aryl Diazonium Salts : New Coupling Agents and Surface Science,» Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2012. [En ligne]. Available : <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527329986.html>. [Accès le 01 Mars 2021].
- [90] D. Bélanger et J. Pinson, « Electrografting : a powerful method for surface modification,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, pp. 3995-4048, 2011.
- [91] R. Corriu, G. Dabosi et M. Martineau, «Mécanisme de l'hydrolyse des chlorosilanes, catalysée par un nucléophile: étude cinétique et mise en évidence d'un intermédiaire hexacoordonné,» *J Organomet.Chem.*, vol. 222, pp. 195-199, 1981.

- [92] J. Simonet et V. Jouikov, «Immobilization of fullerene C₆₀ at cathodically polarized glassy carbon for generation of thin nucleophilic layers and their carboxylation and alkylation,» *Carbon*, vol. 156, pp. 438-444, 2020.
- [93] S. Wang, H. Meng, Y. Li et Y. Da Sun, «Polymer brushes grafted from graphene via bioinspired polydopamine chemistry and activators regenerated by electron transfer atom transfer radical polymerization,» *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, vol.57, pp.689-698, 2018.

CHAPITRE II : Partie expérimentale

INTRODUCTION

Dans ce chapitre l'accent sera d'abord mis sur les procédures générales de synthèse. Nous présenterons ensuite les techniques de caractérisations chimiques particulièrement utilisées lors de nos travaux. En l'absence de précision, toutes les réactions d'électrosynthèse organique ont été agitées au moyen de barreaux aimantés et ont été effectuées sous argon.

II.1. METHODES D'ANALYSE ELECTROCHIMIQUE

II.1.1. Voltammétrie cyclique linéaire

La voltampérométrie cyclique est couramment utilisée pour caractériser les systèmes électrochimiques. Une gamme de potentiel est appliquée à l'électrode de travail pendant le balayage avant, puis inversée, revient au potentiel de fonctionnement d'origine. La forme d'onde triangulaire résultante est illustrée dans la figure II. 1.

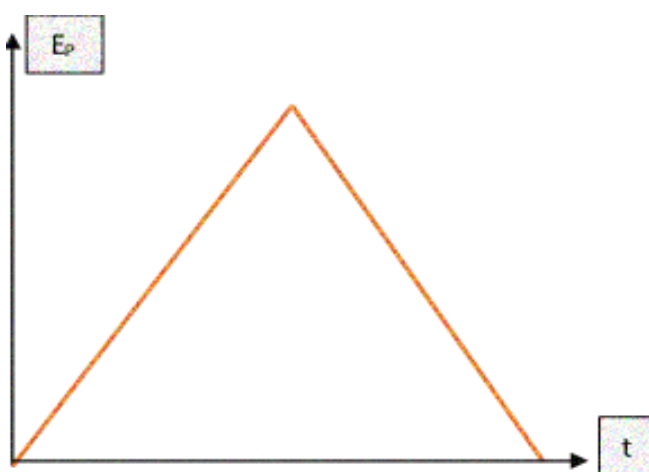


Figure II. 1 : Forme de rampe de polarisation potentiel-temps au cours d'un cycle de voltammétrie cyclique [1]

Lorsque la réaction à l'électrode est réversible, le voltammogramme présente des pics sur les balayages avant et arrière comme indiqué sur la figure II. 2. Elle montre un tracé de voltammétrie cyclique typique. Il faut noter qu'il utilise la convention américaine pour tracer des données électrochimiques, c'est-à-dire un potentiel négatif à droite et un courant cathodique (réducteur) positif (vers le haut). On y trouve les quatre informations importantes obtenues à partir d'une expérience de voltammétrie cyclique : le courant de pic anodique (I_{pa}), le courant de pic cathodique (I_{pc}), le potentiel de pic anodique, (E_{pc}) et le potentiel de pic cathodique (E_{pc}).

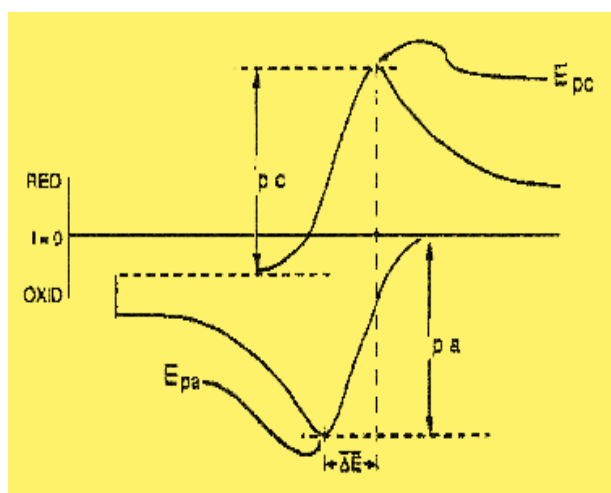


Figure II. 2 : Voltammogramme d'une réaction réversible à l'électrode [1]

Pour une réaction totalement réversible, la différence entre ces deux derniers potentiels $(E)_p$ est :

$$\Delta E_p = \frac{0,059}{n}$$

Equation II. 1 : Différence d' E_p en fonction de n pour une réaction réversible

Où n est le nombre d'électrons transférés. Le courant de pic pour un système quasi réversible n'est pas proportionnel à $v^{1/2}$.

Une caractéristique des systèmes réversibles est la dépendance l'intensité du pic sur la racine carrée du taux de balayage. Le courant de pic est :

$$I_p = (2,69 * 10^5) n^{1/2} A. D_0^{1/2} v^{1/2} C_0$$

Equation II. 2 : Expression l'intensité du courant de pic I en fonction de n , A , D_0 , v et C_0

Où le courant est en ampères (A), A est en cm^2 , D_0 est en cm^2/s , v est en V/s et C_0 est la concentration en mol/cm^3 .

La technique de la voltammétrie est aussi utilisée lors des greffages de radicaux silyles sur nos électrodes. Elle reste la même qu'auparavant, sauf qu'ici on multiplie le nombre de cycle de balayage (généralement $n > 50$). Le potentiel imposé à l'électrode de travail est pris par rapport à une électrode de référence, alors que le courant est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (la contre électrode).

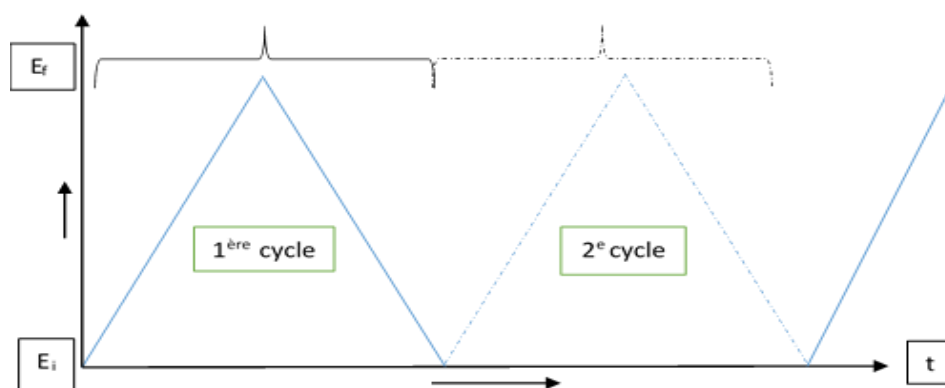


Figure II. 3 : Forme de rampe de polarisation potentiel-temps pour $n (>2)$ cycles de balayage en voltammétrie cyclique linéaire [1]

Dans la plupart des expériences électrochimiques, les espèces étudiées doivent se trouver dans un électrolyte support conducteur (Bu_4NPF_6 , Bu_4NClO_4 , etc.). L'électrolyte support doit être purgé de l'oxygène et ne doit pas être agité. Tous les potentiels sont spécifiés par rapport à l'électrode de référence.

Les mesures voltampérométriques ont été réalisées avec un potentiostat de type PAR-263. Les courbes voltampérométriques ont été tracées en utilisant comme électrode de travail soit une électrode de carbone vitreux (CV) de diamètre 2 ou 3mm, soit un disque de platine (Pt) de diamètre 1 mm. En raison de la passivation très rapide de l'électrode de travail, elle a été soigneusement polie avec un papier Struer FEPA P 4000 et rincée successivement avec du solvant. Les trois électrodes ont été introduites dans la cellule (Figure II. 6). Un «*incorporated IR-compensation facility of PAR 263*» a été utilisé pour corriger les chutes ohmiques dans la solution. Toutes ces expériences ont été effectuées sous atmosphère inerte, soit dans la boîte à gants, soit à l'aide de la technique de Schlenk.

II.1.2. Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie (CA) consiste à faire passer le potentiel de l'électrode de travail d'une valeur à laquelle aucune réaction faradique ne se produit à une autre à laquelle la concentration en surface des espèces électroactives est pratiquement nulle (Figure II. 4.a). La dépendance courant-temps qui en résulte est surveillée. Comme le transport de matière dans ces conditions se fait uniquement par diffusion, la courbe courant-temps reflète le changement du gradient de concentration au voisinage de la surface. Cela implique une expansion progressive de la couche de diffusion associée à l'épuisement du réactif, et donc une diminution de la pente du profil de concentration au fil du temps (Figure II. 4.b). En conséquence, le courant (à une électrode plane) décroît avec le temps (Figure II. 4.c.), comme

indiqué par l'équation de Cottrell :

$$i_i = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} = Kt^{-1/2}$$

Equation II. 3 : Equation de Cottrell donnant l'expression de l'intensité du courant instantané i_i en fonction n , F , A , D , C et t

Où n , F , A , C , D et t sont le nombre d'électrons, la constante de Faraday, la surface spécifique, la concentration, le coefficient de diffusion et le temps, respectivement

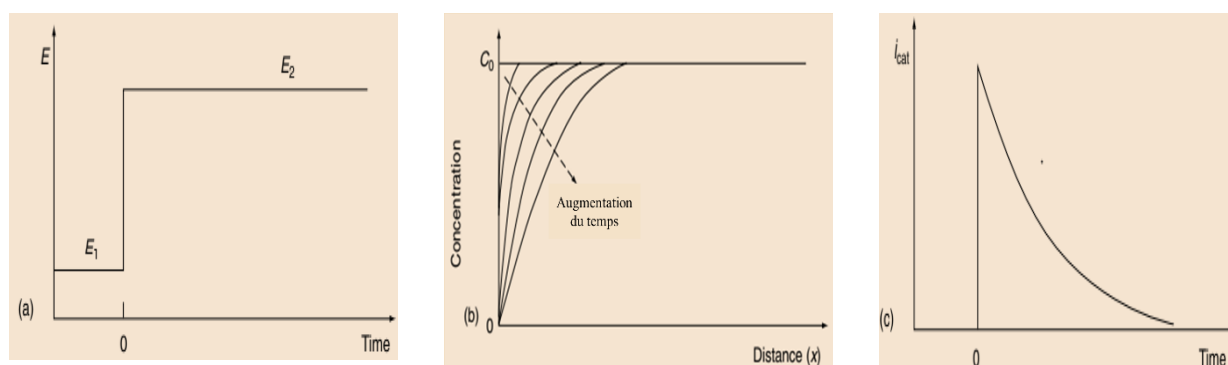


Figure II. 4 : Expérience chronoampérométrique : (a) forme de rampe de polarisation potentiel-temps ; b) modification des concentrations au fil du temps ; (c) la réponse intensité du courant-temps résultante [2]

Le potentiel de l'électrode est maintenu constant, à une valeur telle que la réaction électrochimique étudiée ait lieu avec une vitesse (intensité de courant) mesurable. La solution n'est pas agitée et l'électrode est fixe. La migration des espèces électrolysées est annulée par un excès d'électrolyte indifférent [3].

II.2. INSTRUMENTS

Dans le domaine de la chimie, on est amené à travailler sur du matériel sophistiqué et très diversifié. Dans cette partie, l'idée n'est pas d'enseigner les principes de fonctionnement des méthodes de caractérisation mais plutôt de rappeler les particularités du matériel utilisé.

II.2.1. Analyses chromatographiques

Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été effectuées sur des plaques de gel silice Merck 60 F₂₅₄ déposées sur un support en aluminium ou en verre. Elles ont été

révélées par irradiations UV (263 nm) et par réactions avec des solutions de KMnO_4 ou de vanilline.

II.2.2. Analyses CG-SM

La CG-SM a été effectuée dans une station HP-5973 MSD (mode EI, 70 kV, Agilent Technologies) équipée d'une colonne capillaire de 0,25 mm $\times$ 30 m (OPTIMA-240, Mackerel-Nägel).

Le rôle du chromatographe est de séparer les constituants d'un mélange. La chromatographie en phase gazeuse est réservée à l'analyse de composés relativement volatils et thermiquement stables. Le chromatographe en phase gazeuse est constitué de trois modules : un injecteur, une colonne capillaire dans un four et un détecteur. Il existe différents types de détecteurs mais le spectromètre de masse tend aujourd'hui à supplanter tous les autres car il est le seul à fournir des informations structurales sur les composés séparés par chromatographie.

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CG-SM (en anglais Gas chromatography-mass spectrometry) est une technique d'analyse qui combine les performances de la chromatographie en phase gazeuse, pour la séparation des composés relativement volatils et thermiquement stables d'un échantillon, et de la spectrométrie de masse (Figure II.6), pour la détection et l'identification des composés en fonction de leur rapport masse sur charge. Le chromatographe en phase gazeuse est constitué de trois modules : un injecteur, une colonne capillaire dans un four et un détecteur. Il existe différents types de détecteurs mais le spectromètre de masse tend aujourd'hui à supplanter tous les autres car il est le seul à fournir des informations structurales sur les composés séparés par chromatographie.

Cette technique permet d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances présentes en très petites quantités, voire en traces. Les applications de la CG-SM comprennent le dosage de médicaments ou de stupéfiants, l'analyse environnementale, la médecine et l'identification de toutes substances inconnues même sous forme de traces.

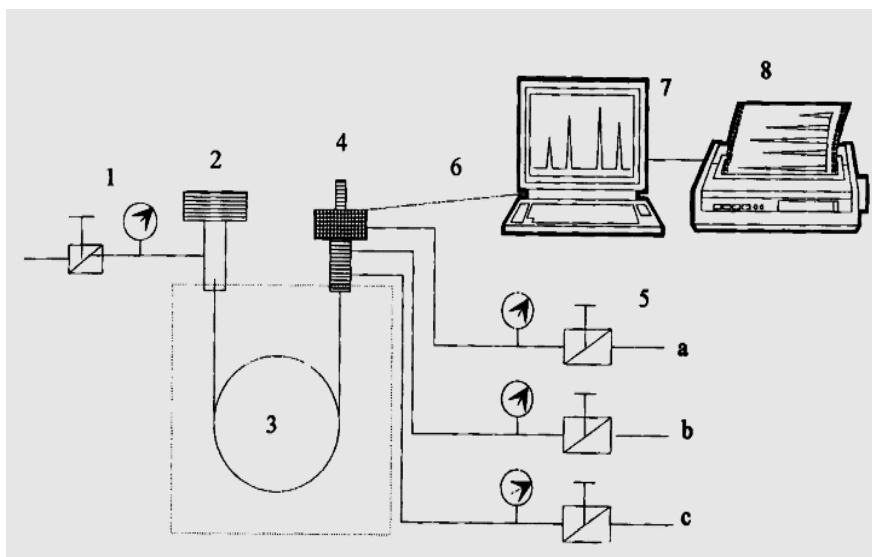


Figure II. 5 : Principe de la conception d'un système de chromatographie en phase gazeuse: [4]

1 = approvisionnement en gaz vecteur

2 = injecteur

3 = colonne capillaire

4 = détecteur (FID - flame ionization detector)

5 = alimentation en gaz pour le FID : a = air ; b = gaz combustible (hydrogène) ; c = gaz de purge (argon, hélium ou azote)

6 = port série vers ordinateur

7 = ordinateur pour l'affichage et l'intégration du chromatogramme et le contrôle du système de chromatographie

8 = imprimante



Figure II. 6 : Chromatographe-Spectromètre de Masse (CG-SM)

En chromatographie en phase gazeuse, les échantillons doivent être introduits dans le système d'analyse sous forme de vapeur. La vaporisation peut être réalisée pendant ou après l'introduction de l'échantillon.

Les échantillons liquides peuvent être injectés dans le chromatographe en phase gazeuse au moyen d'une seringue microlitre, tandis que les échantillons solides doivent être dissous avant l'injection. La méthode de vaporisation la plus simple consiste à utiliser un système d'injection à chaud. L'introduction de l'échantillon est la seule étape critique de la chromatographie en phase gazeuse.

En principe, il existe quatre types d'injection d'échantillons:

- Injection sans division
- Injection fractionnée
- Injection programmée en température
- Injection d'échantillon sur colonne.

Les limites de cette méthode d'analyse peuvent inclure la réaction des composants de l'échantillon les uns avec les autres ou la discrimination due aux composants.

II.3.3. Identifications RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés pour une part au CRMPO (Université de Rennes 1) au moyen de spectrophotomètres Bruker 300/400 MHz (Figure II.8). Tous les spectres ont été enregistrés dans le CDCl_3 et les déplacements chimiques sont exprimés en parts par million sur l'échelle delta (δ). Dans ce cas, le tétraméthylsilane a été utilisé comme référence interne pour les spectres ^1H (singulet, $\delta = 0$ ppm). Il nous arrive parfois d'utiliser directement les signaux résiduels du chloroforme (singulet, $\delta = 7.26$ ppm pour le ^1H ; triplet, $\delta = 77,23$ ppm pour le ^{13}C) comme références internes.

La multiplicité des pics est exprimée en lettres minuscules :

- Singulet s,
- Doublet d,
- Triplet t,
- Quadruplet q,
- Quintuplet quint,
- Multiplet m.

Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz). Les structures chimiques des produits obtenus ont été élucidées, dans une première approche, par la RMN ^1H .

Dans une seconde approche, on fait recours à la RMN du ^{13}C . Les caractéristiques de la manipulation du spectromètre étaient les suivantes :

- Durée d'impulsion de 0,026 s avec un nombre de balayages d'environ 1200.
- exécution des spectres avec un temps de relaxation de 5 s, un temps de polarisation croisée de 1 ms et une largeur spectrale de 20 kHz.
- fréquence : 5 KHz. La résolution de tous les spectres obtenus a été rendue possible grâce aux logiciels MestRe-C (Mestrelab Research) et Mnova-UR1 et les déplacements chimiques étaient exprimés en partie par million (ppm).

II.3.4. Diffractométrie aux Rayons X

Les analyses structurales par diffraction des rayons X ont été réalisées avec le diffractomètre (Figure II. 7) sur les programmes dont les détails numériques sont listés ci-après ; Collecte de données : SAINT (Bruker, 2014) ; raffinement cellulaire : APEX3 (Bruker, 2015) ; réduction des données : SAINT (Bruker, 2014) ; programme (s) utilisé (s) pour résoudre la structure : SHELXT (Sheldrick, 2015) ; programme (s) utilisé (s) pour affiner la structure : SHELXL2018_3 (Sheldrick, 2018) ; graphiques moléculaires : SXGRAPH (Farrugia, 1999), Mercury (CSD, 2016) ; logiciel utilisé pour préparer le matériel de publication : CRYSCALC (T. Roisnel, programme local, 2019) [5] avec le service de T. Roisnel, ingénieur en cristallographe.



Figure II. 7 : Diffractomètre aux rayons X



Figure II. 8 : Spectromètre RMN

II.3.5. Identification Infrarouge (IR)

Les spectres FTIR ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre Frontier Optica FTIR (Perkin-Elmer) dans la région allant de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Les faces utilisées sont en iodure de césium ou en polyéthylène. Les analyses élémentaires ont été effectuées au bâtiment 10 A de l'Université de Rennes 1 (France). Les bandes d'absorption sont indiquées en nombre d'ondes (cm^{-1}), suivis d'une attribution éventuelle.



Figure II. 9 : Potentostat de type PAR-263



Figure II. 11 : Cellule pour CCM

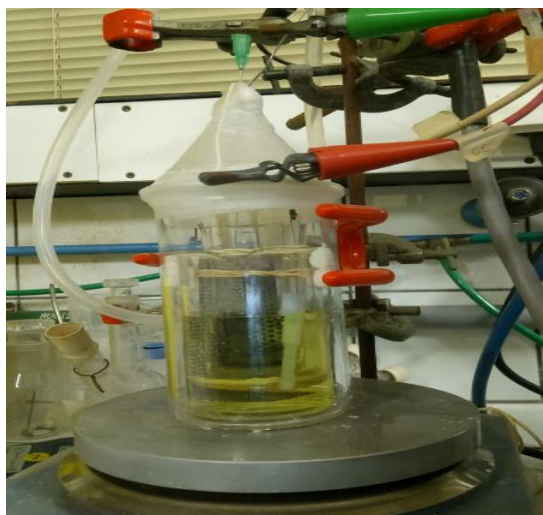


Figure II. 10 : Cellule d'électrolyse configuration à trois électrodes contenant du fluoréne dissous dans de l'AC



Figure II. 12 : Lampes UV 254 nm et 365 nm révélatrices



Figure II. 13 : Cellule à trois cols

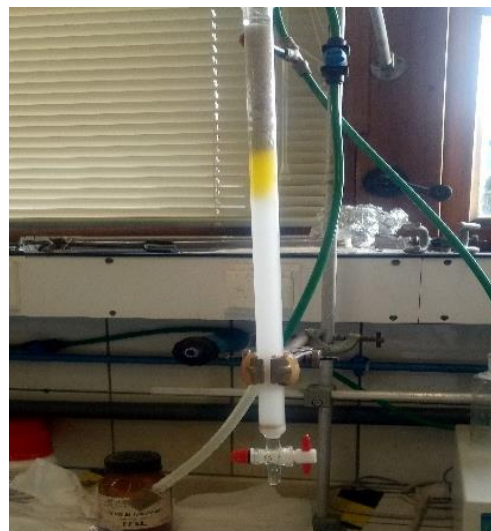


Figure II. 14 : Colonne de silice

II.4. REACTIFS, SOLVANTS, SYNTHÈSE ET SÉPARATION

II.4.1. Réactifs

La fluorénone (98%, *Sigma-Aldrich*) et la benzophénone (99%, *Sigma-Aldrich*) en tant que réactifs, l'hexaméthylphosphorotriamide HMPT (97%, *Sigma-Aldrich*) comme catalyseur, la limaille de magnésium (Mg), l'hydrure de calcium (CaH_2) comme déshydratants de solvant et la ferrocène (98%, *Acros Organic*) ont été utilisés dans l'état de pureté où ils ont été reçus.

Tous les chlorosilanes (Me_2SiCl_2 et Me_3SiCl , $\text{VinMe}_2\text{SiCl}$, Ph_2SiCl_2 , Ph_3SiCl et Et_3SiCl), les alkoxy-silanes ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$, $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ et $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$) et le triflate $t\text{-BuMe}_2\text{SiTf}$ ont été distillés et gardés sous Mg et argon pendant 24 heures avant leur utilisation.

Les ligands 2,2'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1,1-diphényléthanethiol) (L_1), le 3,3'-(bipyridine-2,6-diyl)bis(1,1-diphénylpropane-1-thiol) (L_2) et le 2,2'-(2,2'-bipyridine-6,6'-diyl)bis(1,1'-diphényléthanethiol) (L_3) étudiés dans le chapitre IV ont été aimablement offerts par le professeur Kiril Zaitsev du département de chimie de l'Université de Moscou.

L'électrolyte support tétrabutylammonium perchlorate (Bu_4NClO_4) (99%, *Sigma-Aldrich*) a été séché sous vide à 80°C pendant 10 h, gradé dans un dessiccateur contenant du P_2O_5 . Il a été utilisé dans la solution avec des concentrations bien définies. Les produits suivants ont été utilisés comme reçus de Aldrich sans aucune purification supplémentaire : le

fluorénone $C_{13}H_8O$ (99%, *Acros Organic*), les ligands (la pyridine, imidazole, etc.) et ferrocène $Fe(C_5H_5)_2$.

II.4.2. Solvants

Les solvants de réactions ont été purifiés avant usage (sauf mention contraire) :

L'acétonitrile CH_3CN (99%, *Acros*), le THF (98%, *Acros*), le dichlorométhane DCM (99%, *Acros*), le diméthylformamide DMF (98%, *Sigma-Aldrich*), le toluène (98%, *Sigma-Aldrich*), éthers de pétrole, pentane et cyclohexane (98%, *Sigma-Aldrich*) ont été distillés avant utilisation en tant que solvant ou éluant.

Particulièrement, l'acétonitrile CH_3CN a été distillé sur l'hydruure de calcium (CaH_2) (Figure II. 7) ou sur Mg sous argon et l'électrolyte support tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (Bu_4NBF_4) ou hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (Bu_4NPF_6) (98% *Fluka*) et le perchlorate de tétrabutylammonium (Bu_4NClO_4) ont été séchés pendant une nuit sous vide à 80 °C et davantage avec du tamis moléculaire activés dans un four micro-ondes avant utilisation.



Figure II. 15 : Dispositif de distillation des solvants sous gaz inerte (argon ou azote)

L'utilisation de tamis moléculaires est nécessaire pour retenir les molécules d'eau résiduelle. L'utilisation d'un solvant anhydre est requise pour empêcher l'hydrolyse des chlorosilanes et la protonation rapide des RA.

Les produits Fluka sont des produits plus spécialisés en chimie générale, en chimie analytique et en sciences biologiques [6]. Ce qui explique leur rare utilisation dans nos travaux.

II.4.3. Synthèse

L'électrolyse permet de provoquer des réactions d'oxydoréduction dans le sens contraire à celui de l'évolution thermodynamiquement favorable. L'origine du mot vient de « électro » pour désigner l'électricité et « lyse » (du grec *lysis*) qui signifie dissolution ou décomposition. Ainsi la synthèse de nouveaux composés par décomposition électrique des réactifs est appelée électrosynthèse.

Cette synthèse n'a pas encore fait l'objet d'étude dans la littérature. Pour cela, il n'existe pas de protocole standard de mise en œuvre. Nous procédons donc par essais successifs pour rechercher les meilleures conditions expérimentales, notamment quant au choix de la température et du matériel (électrodes). Nous avons ainsi essayé plusieurs protocoles de synthèse de ce composé.

II.4.3.1. Electrosynthèse

L'électrolyse est réalisée selon l'approche potentiostatique (Figure II. 1), l'application d'une différence de potentiel entre l'électrode de travail (siège de la réaction) et l'électrode de référence. Les systèmes électrolytiques comme Bu_4NPF_6 , Bu_4NBF_4 , Bu_4NClO_4 , etc. servent ainsi de jonction. Nos réactifs peuvent ainsi s'oxyder ou se réduire par transfert d'électron combiné avec des réactions chimiques classiques. Ensuite l'évolution de l'intensité du courant au cours du temps en potentiel donné renseigne sur la nature chimique du milieu. L'aire en dessous de la courbe CA (i en fonction de t) nous permet de déterminer entre autres le rendement faradique.

II.4.3.2. Mode opératoire

Le montage employé est une cellule d'électrolyse à 3 électrodes (Figure II. 2) (de 50 mL à 100 mL) faite de maison et surmonté d'un couvercle et munie d'un système d'agitation à deux barreaux aimantés. Elle est connectée à une bonbonne d'argon avec un débit réglable et à une sortie (tube en caoutchouc) par un robinet. Le montage complet est évidemment bien celé (avec quelques tours de téflon et du parafilm) et séché précautionneusement à la fourre,

sous argon. On y a aussi associé deux seringues comme système d'injection/extraction. Les électrodes sont connectées à un potentiostat de type PAR-263 (Figure II. 9) avec erreur de vitesse de balayage 0,095 %, réglage du potentiel ± 3000 mV, tension 20 V avec un courant 1 A, toujours en régime trois électrodes.

Dans les conditions utilisées, le potentiel du couple redox ferrocénium/ferrocène vs SCE était stable et égal à $+0,468 \pm 0,005$ V. Les solutions à tester ont été thermostatées à $25 \pm 0,5$ °C et désaérées par barbotage d'argon. Pour éviter tout contact entre la solution et l'air ambiant pendant l'expérience, de l'argon a été introduit en continu dans la cellule au-dessus de la surface de la solution.

Lors des synthèses, après la réduction monoélectronique du fluoréne (teinte bleue) [7] sous atmosphère inerte, du chlorosilane (Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 , etc.) (95 %) est ajouté goutte à goutte à température ambiante. Après 2 à 3 heures (bien calculé en fonction des quantités de réactifs), le milieu réactionnel est isolé et purifié. Les expériences ont été réalisées dans une cellule électrochimique en verre équipée d'une chemise d'eau pour la thermostation.

Les études à l'aide du potentiostat sont aussi réalisées en connectant à cet appareil une cellule électrochimique contenant à 3 doigts (Figure II. 13) la solution électrolytique et le système d'électrodes. Une expérience de voltammétrie cyclique est réalisée à une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} dans une gamme de potentiel bien précise. On en tire ainsi une variation de courant en fonction du potentiel que l'on appelle voltammogramme. Les voltammogrammes obtenus permettent de suivre l'évolution des réactions redox en solution qui produisent des produits à purifier.

II.4.4. Purification

A la fin de l'électrolyse (disparition du réactif limitant), on procède à la purification avec toutes les méthodes adéquates. Le milieu réactionnel est lavé avec du pentane et est séché à l'évaporateur rotatif (rota-vap) afin d'extraire la phase contenant les produits organiques. Ce lavage est répété à plusieurs reprises (3 à 4 fois). L'ensemble des phases organiques concentré sous pression réduite dans une petite quantité de sable et le brut réactionnel est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM, Hex, EP dans des proportions bien définies) et fournit les produits désirés. Le mélange solide obtenu est insoluble dans le chloroforme, méthanol, acétone, le diméthylsulfoxyde, etc.

Pour séparer les composés constitutifs de ce solide, on fait recours à la chromatographie sur colonne (Figure II. 14) qui est basée sur le même principe que la chromatographie à couche mince (CCM), (Figure II. 12-13), sauf que la silice ne se trouve pas sur une plaque mais dans une colonne. Les tests de CCM observés sous la lampe UV 263 nm (Figure II. 12), nous permettent de connaître le nombre de composés purs et l'éluant adéquat.

La CCM est une technique de séparation de composés basée sur la différence d'affinité existant entre ces composés, la phase mobile, qui entraîne les composés, et la phase stationnaire. En effet, selon la plus ou moins grande affinité entre les solutés et la phase stationnaire ou mobile, les constituants du mélange migrent à des vitesses différentes et sont ainsi séparés [8]. L'analyse des composés bruts obtenus a été faite par CG-SM, RMN ^1H et ^{13}C et RX [9, 10].

II.5. ELECTROGREFFAGE

Les procédures de greffage électrochimique par voie réductrice concernent essentiellement les dérivés vinyliques, les sels de trialkylammonium, les dérivés halogénés et les composés silylés [11]. Ces méthodes de greffage ont en commun :

- la production à l'électrode d'une espèce radicalaire dont la stabilité conditionne le greffage,
- ou la formation d'une surface polynucléophile au niveau de la surface de l'électrode de travail.

Ainsi, ces procédures de modification exigent le plus souvent de travailler en boîte à gants sous atmosphère inerte (argon) en absence d'eau et de dioxygène, notamment en raison de l'hydrolyse très rapide de ces composés silylés.

La cellule utilisée pour toutes les mesures électrochimiques est une cellule à trois électrodes (ou l'électrode de travail est une électrode de carbone vitreux (ECV) ayant subi des étapes de polissage successives, l'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl et la contre-électrode un fil de platine) contenant 0,1 mol.l⁻¹ de (Bu₄NPF₆/Bu₄NClO₄) (Aldrich) dans l'acétonitrile puis on ajoute quelques gouttes ou quelques milligramme du composé (composés silylés, Ferrocène, chloranile).

Enfin, le carbone étant très souvent sous forme dispersée, il est nécessaire de mettre en œuvre les électrodes à l'aide d'un liant qui assure la cohésion de l'électrode. La présence de

ce liant génère alors une modification des propriétés de l'électrode par rapport à celles de la phase carbonée introduite. La mise en œuvre de l'électrode est une étape importante si l'on souhaite s'approcher des propriétés intrinsèques des matériaux quand ceux-ci sont sous forme dispersée notamment. On distinguera pour les électrodes de carbone :

- les électrodes massives (ou Bulk) qui concernent uniquement les formes monolithes ;
- les électrodes à pâte de carbone et les électrodes sérigraphiées (Screen Printed Electrode = SPE) ;
- et enfin les électrodes à film mince comme les électrodes de diamant dopées au bore mais aussi éventuellement des électrodes carbonées.

Les électrodes massives sont des électrodes qui utilisent directement le matériau carboné en tant qu'électrodes. Elles peuvent néanmoins demander des étapes de préparation pour être utilisables comme une étape de polissage par exemple nécessaire pour régénérer la surface. On retrouve dans cette catégorie, les électrodes en carbone vitreux [12], en graphite [13], ou des tissus ou fibres de carbone [14]. Ces électrodes peuvent être enrobées afin de bien limiter leur zone de travail comme le montre la figure II. 16 dans le cas des électrodes en carbone vitreux.

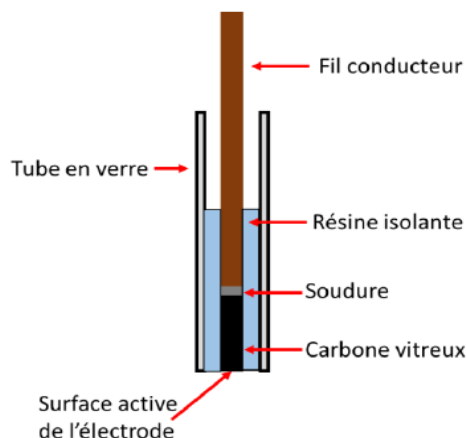


Figure II. 16 : Représentation d'une électrode de CV enrobé de résine isolant

Ces électrodes peuvent aussi être fonctionnalisées par des couches sensibles dont nous parlerons par la suite mais aussi par d'autres phases carbonées déposées en surface, comme des nanotubes de carbone [15, 16] ou du graphène [17, 18].



Figure II. 17 : Bain à ultra-son Retsch UR1

En pratique, le greffage de groupements silyles s'effectue en polarisant pendant quelques secondes ou minutes la surface de l'électrode à un potentiel permettant la réduction des carbones sur la surface de l'électrode de travail.

Après greffage, les électrodes sont rincées pendant 5 minutes dans un bain ultrason (Figure II.17) dans l'acétone et caractérisées par des méthodes électrochimiques (voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique) et spectroscopiques (MEB, EDS, FTIR à réflectance).

II.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux procédures générales de synthèse. L'accent est mis sur l'instrumentation, les modes opératoires, les produits chimiques et les techniques d'analyse et de séparation utilisés.

Les quatre chapitres suivants sont consacrés aux résultats obtenus et leurs discussions dans le cadre de cette thèse. Le chapitre III use de l'électrophilie de Si dans les chlorosilanes en vue de protection des radicaux (RA) et des dianions (DA) générés par réduction électrochimiques de composés carbonylés comme la fluorénone et la benzophénone. Par augmentation de la sphère de coordination du Si, le chapitre IV montre une approche économique d'obtention de RA silyles. Le chapitre V utilise le greffage de groupements silyles sur des surfaces de CV polynucléophiles. Et enfin le chapitre VI a tenté la protection de radicaux silyles dans les électrolytes par formation de paires d'ion avec les anions du sel $\{\text{Pr}_4\text{N}\}\{\text{H}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}$, utilisé comme sel de fond.

REFERENCES

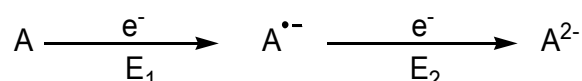
- [1] G. Schmuelling, T. Placke, R. Kloepsch, O. Fromm et H.W., Meyer et S. M., Passerini, «X-ray diffraction studies of the electrochemical intercalation of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anions into graphite for dual-ion cells,» *J. Power Sources*, vol. 239, pp. 563-571, 2013.
- [2] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, New York : John Wiley & Sons, 2006.
- [3] G. Charlot, J. Badoz-Lambling et B. Trémillon, *les réactions électrochimiques, méthodes électrochimiques d'analyse*, PARIS: Masson , 1959.
- [4] P. P. Gerhards, U. Bons, J. Sawazki et J. a. W. A. Szigan, *GC/MS in Clinical Chemistry*, New york - Toronto: Ziley & Wiley-VCH, 1998.
- [5] J. A. Cabeza, P. García-Alavez, R. Gobetto, L. Gonzalez-Alavez, C. Nervi et E. D. Perez-Carreno, «[MnBrL(CO)₄] (L = Amidinatogermylene) : Reductive Dimerization, Carbonyl Substitution, and Hydrolysis Reactions,» *Organomet. Chem.*, vol. 35, pp. 1761-1770, 2016.
- [6] M. Dieng, *L'électrochimie des composés organiques hypervalents du silicium*, Thèse de doctorat unique, Dakar : Université Cheikh Anta Diop de Dakar (UCAD), 2014.
- [7] A. S. Mendkovich, N. Arona, A. K. Vladimir, A. K. Vladimir, N. M. Mikhail, D. G. Sall et V. Jouikov, «Reversible dimerization of anion radicals of carbonyl compounds and the electrosynthesis of pinacols. The case of 9-fl,» *Electrochimica Acta*, vol. 358, pp. 136903-136912, 2020.
- [8] A. Bourgeais, «CultureSciences-Chimie,» 21 jul. 1981. [En ligne]. Available: <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/chromatographie/fiche-sur-la-technique-de-la-chromatographie>. [Accès le 20 Nov. 2020].
- [9] T. Roisnel, A. Ngom et V. Jouikov, «Document origin : pubICIF,» UR1, 2019. [En ligne]. Available: [file:///C:/Users/user-pc/AppData/Local/Temp/Rar\\$EXa11804.11211/VJ_A_150K_12mars19_D8VMo_structural_report.html](file:///C:/Users/user-pc/AppData/Local/Temp/Rar$EXa11804.11211/VJ_A_150K_12mars19_D8VMo_structural_report.html). [Accès le 2021].
- [10] A. Ngom, V. Jouikov et T. Roisnel, «Structural report [CDIFX/ISCR],» ISCR UMR6226 CNRS - Univ Rennes, 13 Mars 2019. [En ligne]. Available: [file:///C:/Users/user-pc/AppData/Local/Temp/Rar\\$EXa11804.11211/VJ_A_150K_12mars19_D8VMo_structural_report.html](file:///C:/Users/user-pc/AppData/Local/Temp/Rar$EXa11804.11211/VJ_A_150K_12mars19_D8VMo_structural_report.html). [Accès le 22 09 2021].
- [11] M. Dieng, J. Simonet et V. Jouikov, «silylation of of carbon surfaces through electroréchemical réduction of 2,2-bipy R₃SiCl adducts,» *Electrochem. Commun.*, vol. 53, pp. 33-36, 2015.
- [12] C. L. Bentley, A. M. Bond, A. F. Hollenkamp, P. J. Mahon et J. Zhang, «Concentration and electrode material dependence of the voltammetric response of iodide on platinum, glassy carbon and boron-doped diamond in the room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide,» *Electrochim. Acta.*, vol. 109, pp. 554-561, 2013.

- [13] R. Nasraoui, D. Floner, C. Paul-Roth et F. Geneste, «Flow electroanalytical system based on cyclam-modified graphite felt electrodes for lead detection,» *J. Electroanal. Chem.*, vol. 638, pp. 9-14, 2010.
- [14] S. Delpeux-Ouldriane, M. Gineys, N. Cohaut et F. Béguin, «The role played by local pH and pore size distribution in the electrochemical regeneration of carbon fabrics loaded with bentazon,» *Carbon*, vol. 94, pp. 816-825, 2015.
- [15] G. M. Jenkins et K. Kawamura, «Structure of Glassy Carbon,» *Nature*, vol. 231, pp. 175-176, 1971.
- [16] S. Anandhakumar et J. Mathiyarasu, «Detection of lead(II) using a glassy carbon electrode modified with Nafion, carbon nanotubes and benzo-18-crown-6,» *Microchim. Acta*, vol. 180, pp. 1065-1071, 2013.
- [17] S. Palanisamy, S. Ku et S. M. Chen, «Dopamine sensor based on a glassy carbon electrode modified with a reduced graphene oxide and palladium nanoparticles composite,» *Microchim. Acta*, vol. 180, pp. 1037-1042, 2013.
- [18] M. Ghanei-Motlagh, M. Taher, A. Heydari, R. Ghanei-Motlagh et V. Gupta, «A novel voltammetric sensor for sensitive detection of mercury(II) ions using glassy carbon electrode modified with graphene-based ion imprinted polymer,» *Mater. Sci. Eng. C.*, vol. 63, pp. 367-375, 2016.
- [19] G. M. Sheldrick, «Crystal structure solution with ShelXT,» *Acta Cryst.*, vol. 71, pp. 3-8, 2015.

CHAPITRE III : Chlorosilanes électrophiles dans l'interception des radicaux anions électrogénérés, Exemple des composés carbonylés : Silylation vs protonation

INTRODUCTION

Les dérivés carbonylés représentent une classe des composés principaux dans la synthèse organique et dans l'industrie chimique. Cela s'explique par leurs réactivités très importantes. On peut citer la réduction et particulièrement la réduction électrochimique mono- et di-électronique de composés carbonylés sur la molécule du substrat A (Equation III. 1). Ce processus est accompagné respectivement de la formation de radicaux anions (RA) $A^{\bullet-}$ et de dimère anionique (DA) A^{2-} correspondants (Figure III. 1) [1].



Equation III. 1 : Réduction électrochimique mono- et diélectronique

La réactivité de ces anions est nettement supérieure à celle des composés organiques neutres initiaux (généralement avec $\Delta E_p > 1$ V) [2]. Leur réactivité a attiré l'attention des synthéticiens organiques par la diversité de leur usage [3]. Cela, d'une part, rend l'utilisation de RA et DA bénéfique pour la synthèse organique et, d'autre part, contrôle la sélectivité des processus avec leur implication [4].

En même temps, on peut supposer que les RA des composés carbonylés ne présentant aucune tendance au couplage peuvent, en fait, être impliqués dans une dimérisation réversible dont l'équilibre est déplacé vers les monomères [2].

C'est pourquoi la recherche sur les réactions impliquant des RA et des DA est d'une grande importance. Les méthodes électroanalytiques de pointe semblent prometteuses pour résoudre ce problème car elles permettent à la fois d'obtenir des RA et des DA et une étude de leur cinétique de réaction. Il convient de noter que les méthodes électroanalytiques associées à d'autres méthodes expérimentales (par exemple, l'électrolyse à potentiel contrôlé) et théoriques (telles que la simulation numérique et la chimie quantique) offrent de grandes opportunités pour les études sur le mécanisme des processus électrochimiques et le développement de leurs modèles théoriques. Nous avons utilisé une telle approche pour étudier les réactions électro-organiques dans une série de recherches au cours des dernières années [2].

Afin d'étudier la protection de ces RA et DA, la 9-fluorénone (**1**) et la benzophénone ont été prises comme modèle car elles forment des RA remarquablement stables et des DA très prometteurs vis-à-vis de leurs réactivités nucléophiles. Le choix préférentiel de la

fluorénone et de la benzophénone repose également sur le comportement électrochimique de leurs produits de réduction. Le 9-fluorénol [5] et le 9H, 9'H-bifluorène-9,9'-diol vicinal (**2**) [6] (Schéma III. 1) ont été étudié précédemment.

En effet, l'élaboration de tels systèmes a, de tout temps, constitué un défi pour le chimiste. L'attrait de tels squelettes provient sans nul doute du nombre impressionnant de composés naturels possédant ces sous-unités structurales. Parmi celles-ci, certains motifs apparaissent récurrentement et leur synthèse se révèle donc d'un intérêt stratégique. Citons les alcanes (C–C), alcènes (C=C) et surtout les dérivés siloxyles (O–Si) qui constituent le cœur de multiples produits naturels [7].

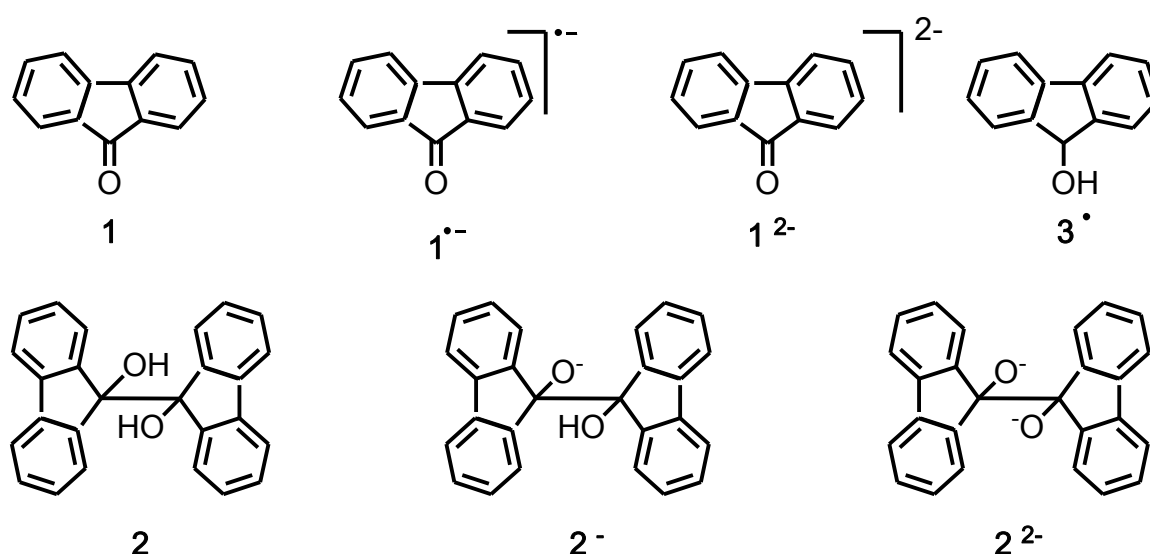


Schéma III. 1 : Fluorénone et ses espèces électrogénérés lors de sa réduction

III.1. FORMATION DE RA ET DE DA PAR REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE COMPOSES CARBONYLES, CAS DU FLUORENONE

La figure III. 1 montre les voltammogrammes cycliques de la réduction de **1** (7 mmol.L⁻¹) dans une solution AN/0,1 mol.l⁻¹ Bu₄NClO₄ à la vitesse de 1 V.s⁻¹. Ils présentent deux pics cathodiques, dont le premier est lié à la réduction de **1** conduisant à la formation d'un radical anion (1^{•-}), tandis que le second correspond à la formation d'un dianion (1²⁻) [8, 9].

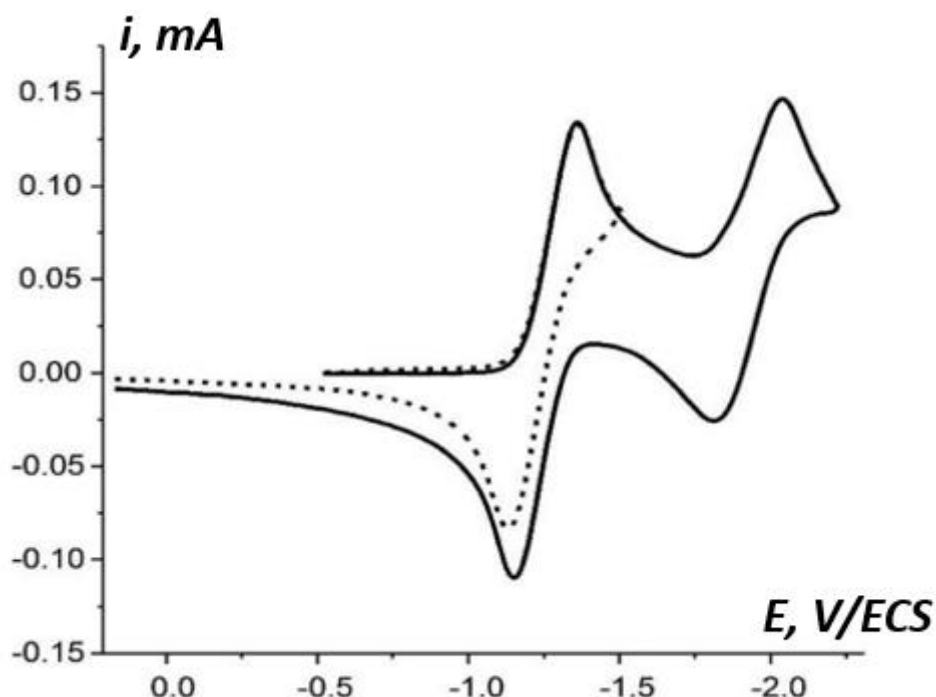


Figure III. 1 : Voltammogrammes cycliques de la réduction de la fluorénone (7 mmol.L^{-1}) dans du DMF/ $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NClO}_4$ à une vitesse de balayage de 1 V.s^{-1} . $E_0 = -0,5$; $E_1 = -2,5$ et $E_3 = 0,25$.

III.1.1. Processus de réduction par voltammétrie cyclique

L'étude de la réduction de la fluorénone (**1**) a permis d'évaluer le caractère cinétique du processus de transfert d'électron (TE) par la variation de l'intensité du pic de réduction (i_{1c}) en fonction de la vitesse de balayage. Les voltammogrammes obtenus révèlent la formation d'espèces chimiques radicalaire et ionique ($\mathbf{1}^{\cdot-}$ et $\mathbf{1}^{2-}$) dans la solution dans l'intervalle $[-2,5 ; 0,0 \text{ V/ECS}]$. Cela se justifie par l'apparition des pics de réduction la cette zone de potentiels comprise entre $-1,3$ et $-1,7 \text{ V/ECS}$ et l'augmentation de i_{1c} au cours de la réaction. Ils nous permettent de supposer aussi que le milieu est bien séché du fait de l'absence de pic d'oxygène vers $-0,2 \text{ V/ECS}$.

Nous avons mené une étude comparaison des figures III. 2-3 afin de déterminer la nature du processus (diffusionnel ou contrôlé par une réaction chimique) de réduction de la fluorenone. La première figure montre les variations de l'intensité de courant de pic (I_{1c}) en fonction de la vitesse (v) tandis que le second présente l'évolution de l'intensité de courant de pic (I_{1c}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$). Contrairement à la

figure III. 2, on note sur la figure III. 3 une linéarité de i_p en fonction de $v^{1/2}$. Ce qui prouve que le processus est contrôlé par la diffusion des espèces électroactives vers l'électrode [10].

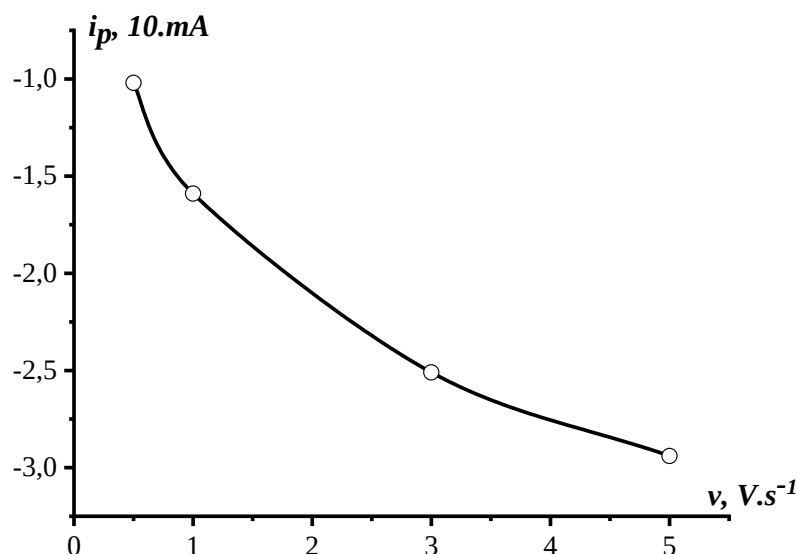


Figure III. 2 : Variation de l'intensité de pic I_{1c} de réduction de la fluorénone (7 mmol.L⁻¹) dans AN/0,1 mol.l⁻¹ Bu₄NClO₄ sur électrode de CV ($\varnothing = 3$ mm) en fonction de la vitesse de balayage

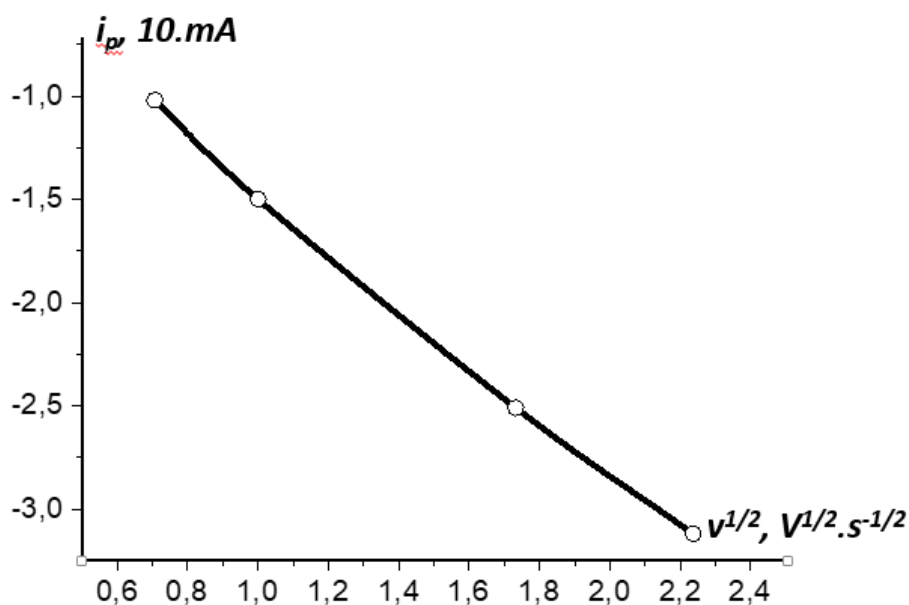


Figure III. 3 : Variation l'intensité de pic I_{1c} de réduction de la fluorénone (7 mmol.L⁻¹) dans AN/0,1 mol.l⁻¹ Bu₄NClO₄ sur électrode de CV ($\varnothing = 3$ mm) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage $v^{1/2}$

L'exploitation des voltammogrammes de la réduction à différentes vitesses de balayage atteste une évolution des potentiels de pics vers la zone plus cathodique de

réduction. Cela montre que la réduction de la fluorénone est suivie à une réaction chimique. Cette réaction ne peut être que la dimérisation des RA conduisant à la formation du dianion dimère 2^{2-} .

III.1.2. Etude chronoampérométrique

La chronoampérométrie (CA), comme décrite au chapitre II, est probablement l'une des méthodes d'analyse expérimentale la plus puissante et utilisable en électrochimie. Elle nous a permis d'étudier certaines caractéristiques de réduction de **1** en $1^{\bullet-}$ et ensuite en 1^{2-} .

Comme on peut le voir sur la figure III. 4, le processus de dimérisation se produisant aux potentiels du premier pic est chimiquement réversible même aux valeurs élevées de concentration C_1 et de vitesse de balayage v faibles. La valeur expérimentale du rapport des courants de pics anodique et cathodique i_{1a}/i_{1c} correspond à sa valeur théorique pour un processus contrôlé par diffusion non compliqué par des réactions chimiques dans l'interface électrode-électrolyte ($i_{1a}/i_{1c} = 0,63 \pm 0,01$). De ce fait, on a couple redox ($1/1^{\bullet-}$) réversible simple [10]. Comme nous le verrons dans les parties suivantes, ce rapport de pics peut être fortement affecté par les réactions chimiques associées au processus redox. Les pics de courant sont mesurés en extrapolant le courant de base.

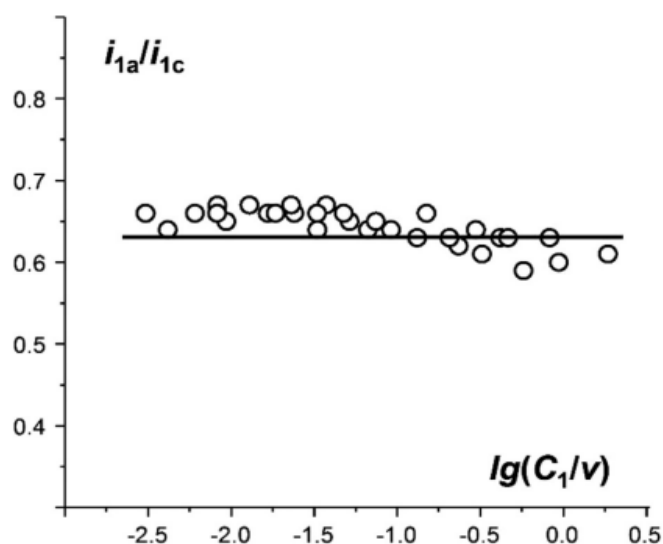


Figure III. 4 : Dépendance de i_{1a}/i_{1c} par rapport au logarithme de (C_1/v^{-1}) : expérimentale (cercles) et théorique (ligne) pour le processus de diffusion

On retrouve une bonne corrélation entre les données expérimentales et les résultats théoriques. Du rapport du courant de premier pic cathodique (i_{1c}) à la valeur théorique du courant de diffusion d'un processus à un électron (monoélectronique), le nombre apparent

d'électrons (noté n_{app}) s'est avéré égal à $1,02 \pm 0,02$ sur tout l'intervalle de concentrations C_1 de la fluorénone (1) et de vitesse de balayage v considérés.

La nature monoélectronique de la dimérisation et sa réversibilité chimique sont aussi confirmées en chronoampérométrie. La figure III. 5 montre la courbe intensité-tension obtenue dans les mêmes conditions. Le courant limitant sur cette courbe augmente linéairement avec C_1 et correspond au nombre d'électrons observé $n_{app} = 1,02 \pm 0,03$. Le rapport des courants anodique et cathodique à l'instant $t = 2$ à 4 s ($i_{1a}/i_{1c} = 0,290 \pm 0,005$) ne dépend pas de C_1 et est proche de la valeur théorique d'un processus contrôlé par diffusion (Figure III. 6). [2]

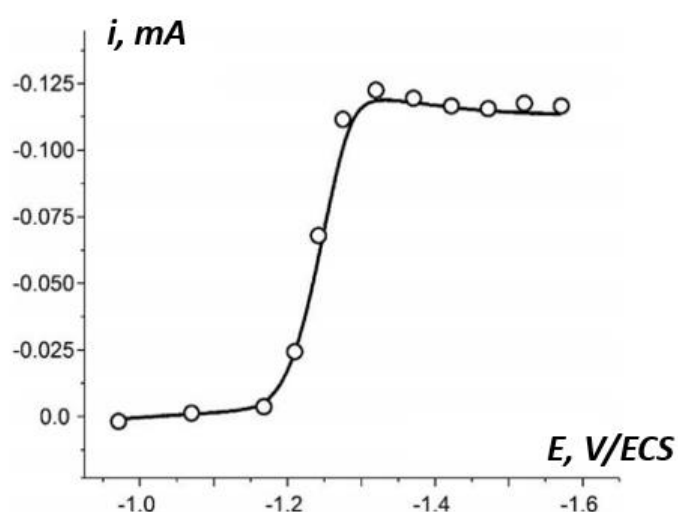


Figure III. 5 : Intensité des courants des courbes chronoampérométriques (2 s après l'application de l'impulsion) pour 10 mmol.L^{-1} de fluorénone dans une solution de Bu_4NClO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans AN (cercles) par rapport à une courbe simulée (ligne) [2]

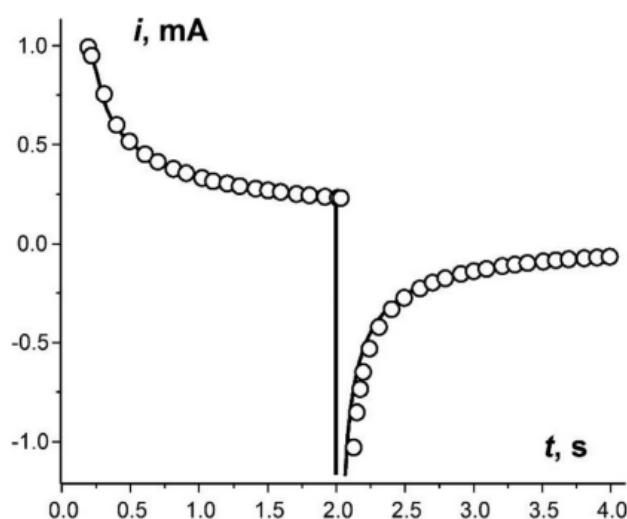


Figure III. 6 : Courbes CA de 2 mmol.L^{-1} de fluorénone dans AN $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ Bu_4NClO_4 à un potentiel de courant limite : expérimentale (ligne) et simulée (cercles) [2]

III.2. MONOCHLOROSILANES AGISSANT COMME PIEGES DE RA DE BENZOPHENONE ET DE FLUORENONE

III.2.1. Choix de l'électrophile : les chlorosilanes

Une méthode prometteuse de par sa simplicité et son originalité pour empêcher la dissociation du dimère dianion 2^{2-} pourrait être de l'impliquer dans les réactions de déplacement nucléophile avec des réactifs électrophiles appropriés.

En effet pour empêcher la réaction de dissociation du dianion dimère 2^{2-} on peut l'utiliser comme silicophile dans des réactions de substitution bimoléculaire de type S_N2 des chlorosilanes. De manière attendue, un pinacol peut être obtenu à partir de la réduction de 1 dans des solvants aprotiques en présence de trichlorosilane (Me_3SiCl) capables de silyler les dimères 2^{2-} et $2^{\cdot-}$ (Figure III. 8) mais pas $1^{\cdot-}$ [2]. La dimérisation est très favorable comparée à la silylation ou à la protonation du monomère. Le choix porté sur les chlorosilanes et particulièrement sur le trichlorométhane s'explique par :

- D'abord par rapport aux réactifs, c'est l'électrophile le plus utilisé pour l'alkylation d'alkoxydes (AlkX, diméthylsulfate, diméthylcarbonate, méthyltriflate, méthoxyméthyl-éther etc.) [2], les halosilanes sont généralement plus réactifs en raison de l'acidité de Lewis prononcée du silicium [11] et de la haute affinité silicium pour l'oxygène [12].
- En outre, l'utilisation d'haloalcane pour l'alkylation de type S_N2 des radicaux anioniques soulève la question du transfert monoélectronique homogène interférant avec le processus principal [13] ; ce facteur est moins important dans le cas des halosilanes particulièrement les chlorosilanes étant donné leurs potentiels de réduction plus négatifs [14, 15].

Comme cela a été relaté dans la littérature (Chapitre. I), la réduction des chlorosilanes se fait aux potentiels très cathodique (avec $E_p \approx -3,2$ $-2,80$ V/ECS ; $\Delta E > 1$ V). Le potentiel de réduction du RA $1^{\cdot-}$, formé à $-1,2$ V, n'est pas assez forte pour fournir une force motrice suffisante pour le TE efficace sur Me_3SiCl . Par conséquent, la protection du dianion 2^{2-} a été tentée en utilisant ce chlorosilane.

III.2.2. Protection des radicaux carbonylés par silylation

L'ajout de Me_3SiCl , a peu d'effet sur le courant de pic cathodique, mais affecte fortement celui anodique. Par conséquent, il y a des raisons de croire que la silylation de 2^{2-} a lieu, ce qui est confirmé par les résultats de l'électrolyse.

Ainsi, une réduction de **1** en présence de Me_3SiCl a été réalisée, en excès (2,5 fois) avec les deux substances chargées simultanément. Pourvu qu'un large excès de Me_3SiCl par rapport à la forme nucléophile électrogénérée de fluorénone ($\mathbf{1}^\bullet$ et/ou $\mathbf{2}^{2-}$) soit utilisée pendant l'électrolyse, l'étape de la silylation peut être considérée comme se produisant à une vitesse maximale dans un régime de pseudo-premier ordre. Le potentiel de travail est E tel que $|R_{\text{eed}}(\mathbf{1}^\bullet)| \leq E \leq |R_{\text{eed}}(\mathbf{1})|$, la solution prend une coloration verte. Cette couleur résulte de la composition des couleurs de **1** (jaune) et de $\mathbf{1}^\bullet$ (bleu).

Le processus de dimérisation a consommé les radicaux silyles similaires à $3^\bullet$ (Schéma III. 1). Au cas contraire, ils auraient été immédiatement réduits au potentiel appliqué. En effet, on suppose comme dans le cas de la protonation de $\mathbf{1}^\bullet$ [9] que le potentiel de réduction d'un radical silyle du fluorène est moins négatif que $E_{\text{red}}(\mathbf{1})$. Ce dernier est fixé comme potentiel d'électrolyse.

De telles espèces radicalaires ne pourraient pas persister dans la solution et être responsables de la coloration bleue observée. Cela implique que $\mathbf{1}^\bullet$ reste dans la solution même en présence d'un excès de Me_3SiCl . De plus, la survie de l'électrolyse par CG-SM et CCM n'a pas montré la formation de 9-triméthylsiloxo-9-Hfluorène (monomère silylé du fluorène) même à l'état de traces.

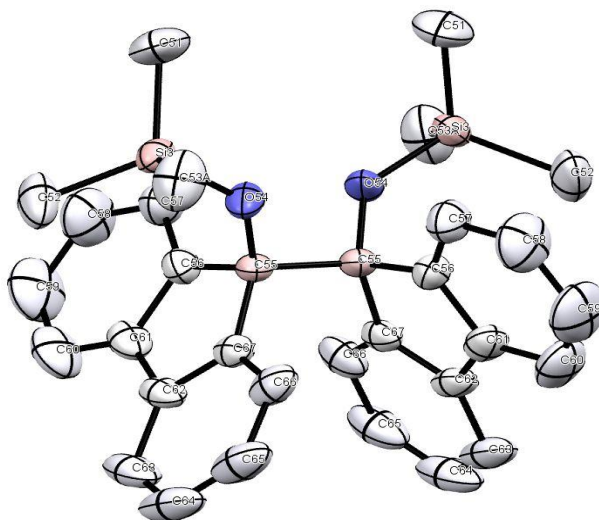


Figure III. 7 : Structure ORTEP du 9,9'-bis[(triméthylsilyl)oxy]-9H,9'H-9,9'-bifluorène

Cela suggère également d'exclure la silylation directe du radical anion $\mathbf{1}^\bullet$ et la réduction consécutive du radical silyle en un anion silyle qui serait protoné pendant le traitement pour donner ce produit. Les deux arguments favorisent, largement, le dianion $\mathbf{2}^{2-}$ comme étant l'espèce nucléophile active pour la silylation. Le seul produit O-silyle, le 9,9-

bis[(triméthylsilyl)oxy]-9H,9H-9,9-bifluorène (Figure III. 7), a été formé avec un rendement pratiquement quantitatif (96 % par CG-SM, 84 % isolés). Ce produit a une configuration en Z lorsque les deux liaisons C–O sont éclipsées. Cela est en accord avec une stabilité plus élevée d'une conformation éclipsée que décalée dans les polyaryléthanes encombrés [16, 17] qui a été observée, en particulier, pour les 9,9'-bifluorènes [18].

III.2.3. Caractérisation des produits générés, bis[(triméthylsilyl)oxo]-9,9-bifluorène

Le suivi des électrolyses et la caractérisation du produit de réaction, le 9,9'-bis[(triméthylsilyl)oxy]-9H,9'H-9,9'-bifluorène nécessitent plusieurs techniques du fait de sa taille et de sa structure assez particulière. Parmi ces techniques on a fait appel à l'Infrarouge, à la CG-SM, à la RMN et même à la diffraction aux rayons X. Cette dernière est celle qui ne souffre d'aucune ambiguïté quant à la fiabilité des structures qu'elle permet de proposer.

➤ Caractérisation du 9,9'-bis[(triméthylsilyl)oxy]-9H,9'H-9,9'-bifluorène par CG-SM

Le suivi par CG-SM fut l'un des fils conducteurs qui nous ont menés à l'achèvement de nos électrolyses. L'analyse des produits, en cours de réaction et après séparation, nous permet d'obtenir les masses des fragments et leurs durées d'apparition. Les résultats de fragmentation sont répertoriés dans le tableau III. 1 en fonction des masses moléculaires respectives.

Tableau III. 1 : Fragments du bis[(triméthylsilyl)oxo]-9,9-bi fluorène détectés en CG-SM en fonction de leurs masses

fragments	Masses molaires
M ⁺	506
M ⁺ -15	491
M ⁺ -89	417
M ⁺ - 2x89	327
M ⁺ /2	253
M ⁺ -326	180
M ⁺ -342	163
TMS	75
TMS-15	58

Le suivi de l'électrolyse par CG-SM, montre l'apparition du 9,9'-bis[(triméthylsilyl)oxy]-9H,9'H-9,9'-bifluorène à 15 min environ. Sur cette partie on a une vision détaillée de la fragmentation de ce dimère disilylé. La fragmentation la plus récurrente de ce composé est consignée dans le tableau III. 1.

Les réactions de formation de liaisons C-C peuvent être considérées comme une des réactions polaires. Dans ces types de réactions un donneur activé réagit sélectivement avec un accepteur ou vice versa. Les réactions radicalaires, qui sont de plus en plus utilisées dans les réactions de couplage ou d'addition. Dans ce cas, leurs avantages sont dus du fait qu'elles n'interfèrent pas avec les groupes polaires dans la molécule et économisent ainsi des étapes car aucune protection n'est nécessaire [19]. La conformité de ces résultats nous a permis de confirmer cette identification avec la RMN et la DRX.

➤ Caractérisation du bis[(triméthylsilyl)oxo]-9,9-bi fluorène par RMN

La spectroscopie RMN est une technique qui exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Elle est basée sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN), utilisé également en imagerie médicale sous le nom d'IRM. Les applications les plus importantes pour la synthèse, particulièrement pour la chimie organique, sont la RMN du proton (RMN ^1H) et la RMN du carbone 13 (RMN ^{13}C) effectuées sur des solutions liquides. Mais la RMN est aussi applicable à tout noyau possédant un spin non nul (^{19}F , ^{29}Si , etc.), que ce soit dans les solutions liquides ou dans les solides. La RMN des solides reste légèrement moins abordable sans une connaissance plus approfondie du phénomène RMN. Contrairement à la spectroscopie RMN des solutions qui est utilisée de manière routinière dans les laboratoires académiques ou industriels.

- RMN ^1H

Le spectre de la figure III. 8 caractérise, sans équivoque la molécule de bis[(triméthylsilyl)oxo]-9,9-bifluorène qui a été dissoute dans du chloroforme-D (CDCl_3) conservé à une température de 4 °C et à l'abri de la lumière pour éviter sa dégradation. On voit apparaître le pic de ses protons résiduels à 7,26 ppm.

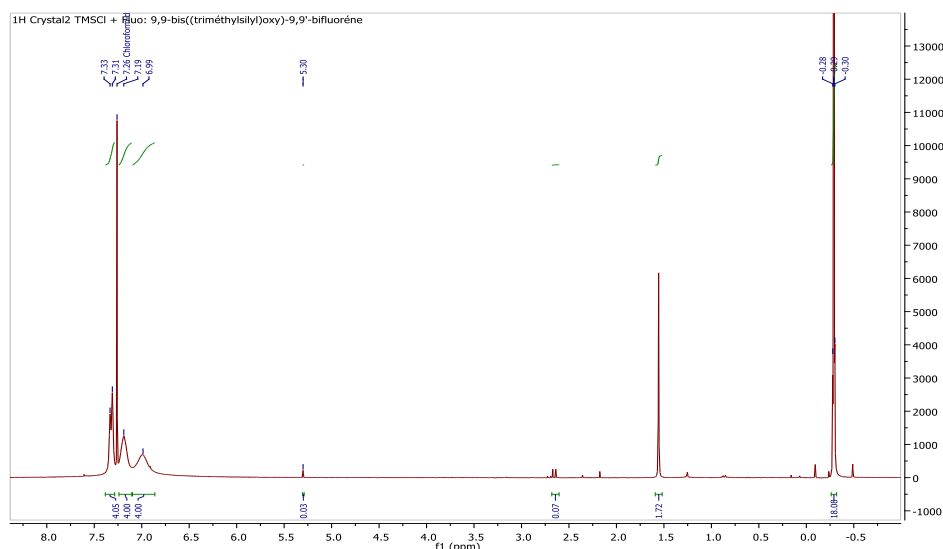


Figure III. 8 : Spectre RMN ^1H du bis[(triméthylsilyl)oxo]-9,9-bifluorène

Sur le spectre de RMN du proton du bis[(triméthylsilyl)oxo]-9,9-bifluorène, on observe un signal à 0,29 ppm qui correspond aux 18 protons identiques des six groupements $-\text{CH}_3$ et un second signal entre $\delta = 6,9$ et $\delta = 7,4$ ppm qui correspond aux 16 protons aromatiques [20]. L'attribution du déplacement chimique le plus petit à $-\text{CH}_3$, se justifie par la proximité de l'atome de silicium du groupe TMS moins électronégatif que les atomes de carbone et d'hydrogène.

- RMN ^{13}C

Le spectre du carbone 13 (Figure III. 9) montre trois types de carbone : un premier groupe de cinq (5) carbones C_{sp^2} aromatiques compris entre $\delta = 118$ et $\delta = 146$ ppm, un carbone C_{sp^3} à $\delta = 88,35$ ppm et un dernier type de carbone à $\delta = 1,23$ ppm qui correspond aux carbones méthyliques [21].

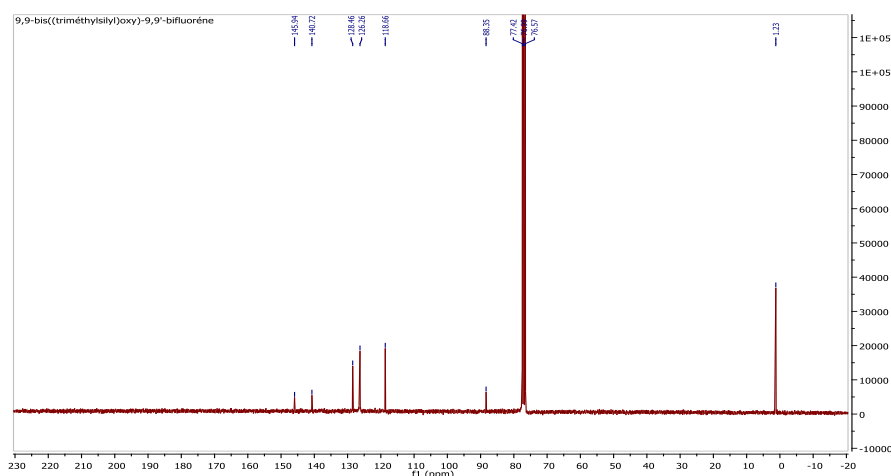


Figure III. 9 : Spectre RMN ^{13}C du bis[(triméthylsilyl)oxo]-9,9-bifluorène

Le triplet de haute intensité observé entre $\delta = 76,57$ et $\delta = 77,42$ ppm est le pic caractéristique du CDCl_3 utilisé comme solvant [22].

➤ Identifications à la diffraction aux Rayon-X

L'étude cristallographique d'un tel composé est inexistante dans la littérature. Pour une première fois, nous allons ainsi analyser le bis[(triméthylsilyl)oxo]-9,9-bifluorène par diffraction aux rayons X qui est la méthode d'analyse la plus certaine de nos jours et qui ne présente aucune ambiguïté quant à la fiabilité des structures qu'elle nous propose (Figure III.7).

Un monocristal blanc (incolore) de bis[(triméthylsilyl)oxo]-9,9-bifluorène a été analysé par DRX au Centre de Diffractométrie X (CDIFX) du pôle ressource de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) UMR CNRS 6226. Pour ce faire, nos analyses précédentes (CG-SM, RMN) nous ont permis de proposer la formule brute chimique $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}_2$ de masse molaire 506 g/mol. Les données expérimentales sont confinées dans le tableau III. 2.

Les résultats de l'analyse diffractométrique du cristal nous ont permis d'obtenir les différentes longueurs de liaison (en Å) et les angles entre les liaisons (en °) dans la molécule.

Les logiciels d'ordinateur sont : SAINT (Bruker, 2014), APEX3 (Bruker, 2015), SHELXT (Sheldrick, 2015), SHELXL2018_3 (Sheldrick, 2018), SXGRAPH (Farrugia, 1999), Mercury (CSD, 2016), CRYSCALC (T. Roisnel, local program, 2019) [23]. La longueur des liaisons ont été comparé avec ceux de molécules plus ou moins similaires rencontrés dans la littérature [24, 25]. De bonnes corrélations ont été remarquées avec des valeurs moyennes de $\text{C}_{\text{sp}3}\text{--C}_{\text{sp}3} = 1,569 \text{ Å}$; $\text{C}_{\text{sp}3}\text{--C}_{\text{sp}2} = 1,52 \text{ Å}$; $\text{C}_{\text{sp}2}\text{--C}_{\text{sp}2} = 1,39 \text{ Å}$; $\text{C}_{\text{sp}3}\text{--O} = 1,40 \text{ Å}$; $\text{O--Si} = 1,63 \text{ Å}$; $\text{Si--C}_{\text{sp}3} = 1,8 \text{ Å}$ et $\text{C}_{\text{sp}3}\text{--H} = 0,9800 \text{ Å}$.

Tableau III. 2 : Données expérimentaux du cristal bis[(triméthylsilyl)oxo]-9,9-bifluoréne

Données sur le cristal	
Formule chimique	C ₃₂ H ₃₄ O ₂ Si ₂
M _r	506,77
Système cristal, groupe espace	Monoclinique, C _{2/c}
Température (K)	150
A; b; c (Å)	28,186 ; 16,224 ; 19,573
B (°)	100,951
V (Å ³)	8787,8
Z	12
Type radiation, λ	Mo- K _α 0,71073 Å monochromateur multicouche
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,15
Taille du cristal (mm)	0,58 × 0,53 × 0,37
Collection de données	
Diffractomètre	Diffractomètre D8 VENTURE Bruker AXS
Correction d'absorption c	Multi-scan [Sheldrick, G.M. (2014). SADABS Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA]
T _{min} ; T _{max}	0,752; 0,947
No. de réflexion mesurée, indépendante et observée [I > 2σ(I)]	36503 ; 9939 ; 7396
R _{int}	0,059
(sin B/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0,652
Raffinement	
R[F ²]; wR(F ²), S	0,074 ; 0,202 ; 1,00
No. de réflexions	9939
No. de paramètres	493
traitement de l'atome H	paramètres de l'atome H
	w = 1/[α ² (F _o ²) + (0.0756P) ² + 29,2815P] ou P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
1/V _{max} , 1/V _{min} (e Å ⁻³)	0,63 -0,40
D _x	1,149 Mg m ⁻³
V	8787,8 Å ³
Forme, couleur	Prisme, incolore

L'image de la molécule avec la numérotation des atomes semble cacher plus d'information qu'elle n'en montre. Ainsi par soucis de clarté, on a éliminé les numéros des atomes dans la figure III. 7 Mais tous renseignements supplémentaires vous pouvez consulter le fichier CIF [26].

➤ Schéma réactionnel

Avant la purification, nous avons noté une bonne présence de disiloxane (Equation III. 2) visible en CCM et CG-SM dans notre électrolyte. Après passage à la colonne de silice et cristallisation, ce composé disparaît des nouveaux spectres de CG-SM et de RMN.

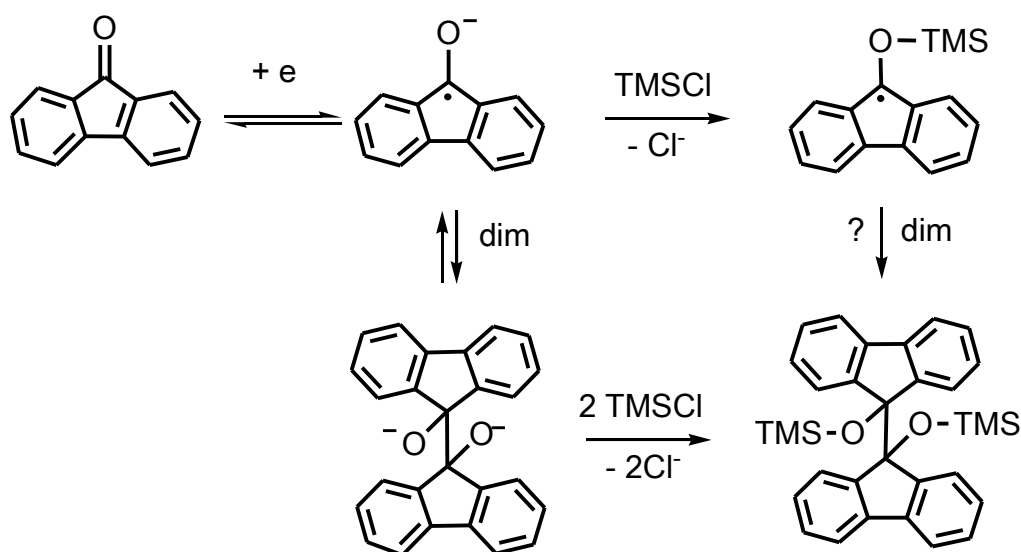
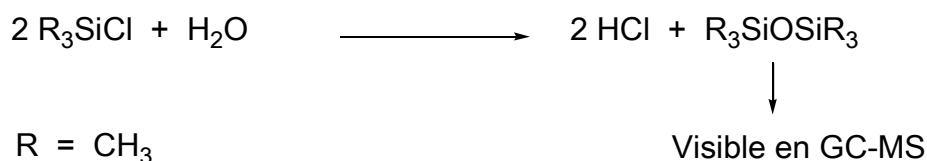


Schéma III. 2 : Mécanisme de formation de bis[(triméthylsilyl)oxo]-9,9-bifluorène



Equation III. 2 : Hydrolyse chlorotriméthylsilane formant le disiloxane

La protonation s'avère être une autre méthode pour éviter la réaction de dissociation du dianion dimère. On peut l'utiliser comme nucléophile dans des réactions de substitution avec des substrats électrophiles donneurs de protons. De manière attendue, un pinacol peut être obtenu à partir de la réduction de 1 dans des solvants aprotiques en présence de donneurs de protons (HB) capables de protoner 2²⁻ et 2⁻ (réactions 4 et 5, Tableau III. 4) mais pas 1⁻ (réaction 6, Tableau III. 4). Les résultats des calculs de chimie quantique montrent que l'eau et le phénol répondent à cette exigence (Tableau III. 3).

Tableau III. 3 : Energie libre de GIBBS (kJ.mol⁻¹) pour des réactions de protonation (obtenue par le calcul DFT B3LYP/6-311++G(d,p) CSC-PCM).

Réaction	Donneur Proton HB	
	H ₂ O	PhOH
4	-25,0	-101,8
5	55,7	-21,1
6	141,2	64,4

Après réduction, la dimérisation constitue l'étape décisive de consommation du monomère **1^{•-}** au détriment de la silylation ou de la protonation du monomère. En effet aucun produit monomère silylé ou protoné n'est observé lors de nos synthèses [27, 28], la constante de vitesse k_3 de **1^{•-}** a été estimée à 10⁴ M⁻¹.s⁻¹. Par conséquent, nous avons supposé que la réaction (3) (Tableau III. 1) était réversible, avec un équilibre déplacé vers **1^{•-}**. Cette hypothèse est en accord avec les résultats des calculs de chimie quantique fournissant une enthalpie libre positive de réaction (3), $G = 62,3$ kJ.mol⁻¹

L'analyse chimique quantique de la densité de spin sur l'atome de carbone du groupe carbonyle dans **1^{•-}** montre qu'elle est de 0,25. A partir de la corrélation de la constante de vitesse de dimérisation k_3 avec la densité de spin [27, 28], la constante de vitesse k_3 de **1^{•-}** a été estimée à 10⁴ M⁻¹.s⁻¹. Par conséquent, nous avons supposé que la réaction (3) (Tableau III.1) était réversible, avec un équilibre déplacé vers **1^{•-}**. Cette hypothèse est en accord avec les résultats des calculs de chimie quantique fournissant une enthalpie libre positive de réaction (3), $G = 62,3$ kJ.mol⁻¹.

Tableau III. 4 : Equations de réduction et de protonation des RA et de ses dérivés de la fluorénone

Equations bilan	n°
1 + e $\rightleftharpoons$ 1^{•-}	(1)
1^{•-} + 1^{•-} $\rightleftharpoons$ 2²⁻ $k_3=k_3/k_{-3}$	(2)
1^{•-} + e $\rightleftharpoons$ 1²⁻	(3)
2²⁻ + HB $\longrightarrow$ 2⁻ + B⁻	(4)
2⁻ + HB $\longrightarrow$ 2 + B⁻	(5)
1^{•-} + HB $\longrightarrow$ 3 + B⁻	(6)

III.2.4. Ions lithium Li^+ comme stabilisateurs de la dimérisation et cortèges électrostatiques des DA carbonylés

Les interfaces électrostatiques s'avèrent aussi être une méthode très efficace pour piéger les radicaux anioniques carbonylés. L'addition de perchlorate de lithium LiClO_4 à la solution de 1 n'affecte pas la stœchiométrie électronique du processus au premier pic et le nombre d'électrons à cette étape reste inchangé, $n_{\text{app}} = 1,01 \pm 0,02$. Au lieu de cela, un nouveau pic émerge à des potentiels légèrement plus négatifs, dont le courant augmente au fur et à mesure que la concentration de Li^+ augmente (Figure III. 10). Parallèlement, le courant de réduction de $1^{\bullet-}$ en 1^{2-} (i_{2c}) diminue, bien que sa réversibilité chimique soit maintenue comme l'atteste l'invariance du rapport i_{2a}/i_{2c} . Dans une solution AN/0,1 mol.l⁻¹ LiClO_4 , avec LiClO_4 comme sel électrolyte, seul le nouveau pic mentionné ci-dessus reste sur les voltammogrammes (Figure III. 10). L'apparition d'un nouveau pic sur les voltammogrammes des composés carbonylés lors de l'ajout d'un sel de lithium a été observée précédemment et a été interprétée comme la formation de paires d'ions entre les radicaux anions et le cation Li^+ .

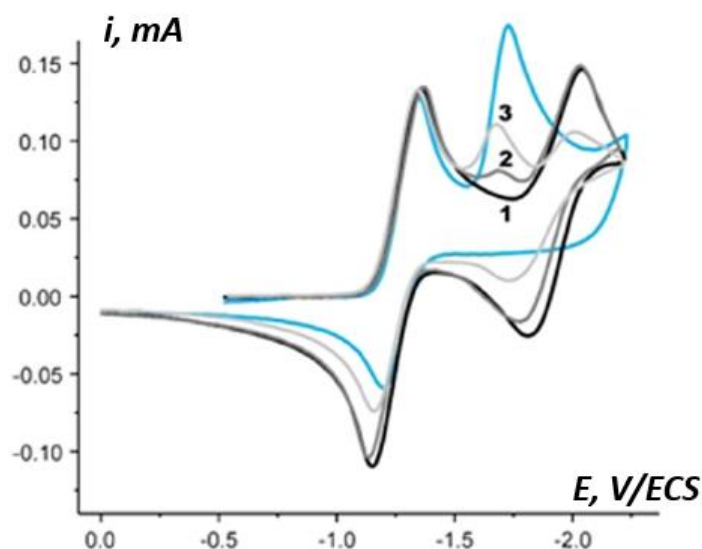


Figure III. 10 : Voltammogrammes de réduction de la fluorénone (7 mmol.L⁻¹) dans AN/0,1 mol.l⁻¹ Bu_4NClO_4 en présence de 0 (1), 3,5 (2) et 10,0 (3) mmol.L⁻¹ LiClO_4 . Courbe Bleue : fluorénone (7 mmol.L⁻¹) dans DMF/0,1 mol.l⁻¹ LiClO_4 à la vitesse de balayage $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$

Les interactions avec les composants des milieux affectent fortement la cinétique et la thermodynamique des réactions des radicaux ioniques car elles modifient la structure électronique de ces espèces [2]. Lorsque les radicaux anioniques des composés carbonylés sont impliqués dans l'appariement d'ions, la densité de spin sur les atomes de C de leur groupe carbonyle augmente [3]. Cela augmente, à son tour, la vitesse de leur dimérisation radicalaire.

De plus, la stabilisation des dimères dianions par appariement ionique est favorable pour réduire le degré de réversibilité de la dimérisation. Cela a été observé précédemment pour plusieurs dérivés acétyliques et les oléfines activées [5].

Comme l'influence d'un cation augmente lorsqu'il diminue de taille, le comportement de la réduction de **1** est aussi étudié dans les solutions de LiClO_4 (Figure III. 10). Cependant, contrairement aux dérivés acétyliques des arènes [29] pour lesquels la réversibilité chimique de la première étape de réduction diminue lors de l'augmentation de la concentration de Li^+ , l'ajout de LiClO_4 , 4 fois en excès, ne modifie pas le rapport des pics anodiques et cathodiques de ($i_{1a}/i_{1c} = 0,63 \pm 0,01$) si le potentiel du pic ne dépasse pas $-1,70$ V. En tenant compte du fait que dans le cas de **1**, l'ajout de LiClO_4 n'affecte pratiquement pas le premier pic, il faut supposer que l'apparition d'un nouveau pic est provoquée par la formation de paires d'ions Li^+ avec $\mathbf{1}^{2-}$. L'absence de toute influence visible de Li^+ sur la dimérisation de $\mathbf{1}^{\bullet-}$ et sur sa constante d'équilibre (K_3) s'explique par le fait que $\mathbf{1}^{\bullet-}$ et $\mathbf{2}^{2-}$ sont également stabilisés par l'association avec les cations Li^+ .

III.3. REACTION DE DICHLOROSILANES AVEC LES ESPECES NUCLEOPHILES ELECTROGENERES DE LA FLUORENONE

La synthèse des dérivés de bifluorène en tant qu'extension des fluorènes pour les matériaux et les applications comme les ligands n'a guère retenu l'attention [30]. Cela s'explique peut-être par l'accès difficile de la synthèse actuelle des dérivés de bifluorène. A titre d'exemple représentatif, bien que le couplage du 9-bromofluorène a été décrit de manière nette et avec un rendement élevée en présence de catalyseurs, comme les carbonyles et les halogénures de fer, aucune autre voie de leur synthèse n'a été explorée [31].

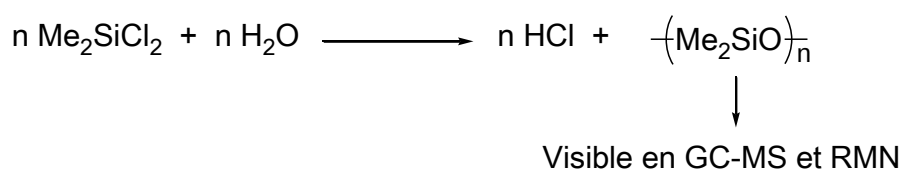
Dans la suite, nous étudions les dianions dimères de la fluorénone en tant que ligands dans les pinacols-O-di/monosilyles pontés ou vicinaux, en particulier avec le dichlorodiméthylsilane Me_2SiCl_2 . Au cours de cette synthèse, la réduction de fluorénone **1** conduit de manière systématique à un couplage du radical anion $\mathbf{1}^{\bullet-}$ générant ainsi les dianions $\mathbf{2}^{2-}$ (Partie III.1). Ces derniers peuvent être piégés par l'électrophile Me_2SiCl_2 comme cela a été montré avec le Me_3SiCl vu leurs propriétés comparables.

Compte tenu de la fragilité du pont O–Si–O attendu, dans un cycle pentagonal, nous avons répété les manipulations en diversifiant les protocoles afin de favoriser la formation d'intermédiaire qui mènent vers les produits attendus (dimères monosilyles et disilyles).

III.3.1. Synthèse avec un excès d'électrophile, le Me_2SiCl_2

On introduit dans la cellule d'électrolyse 40 mL d'AN, $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ de Bu_4NClO_4 , 0,4 mg de **1** et un excès de Me_2SiCl_2 (0,8 mL). L'électrolyse est effectuée à l'intensité du courant 60 mA environ avec des potentiels compris entre 0 et $-1,4 \text{ V} < E_{\text{préd}}(\mathbf{1})$. On obtient des produits de réaction secondaires comme les polysiloxanes et du fluorène (Equation III. 3).

En effet l'excès de Me_2SiCl_2 , comparé au cas de Me_3SiCl (Partie III.2), favorise la protonation et la silylation du monomère $\mathbf{1}^\bullet$ devant leur dimérisation. La présence des deux atomes de chlore (bons partants pour une $\text{S}_{\text{N}}2$) augmente l'électrophilie de Si dans Me_2SiCl_2 . Le dégagement important de gaz (H_2) est dû à l'augmentation de la quantité de HCl produite témoignant une forte hydrolyse de notre chlorosilane Me_2SiCl_2 .



Equation III. 3 : Hydrolyse du diméthyldichlorosilane et formation des polysiloxanes

Pour contourner cet obstacle, nous avons pensé utiliser le hexaméthylphosphorique triamide $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_3\text{PO}$ comme catalyseur [32] connu pour promouvoir la silylation avec les chlorosilanes du substrat [33]. Au cours de la manipulation on observe que :

- l'électrode de référence se dénude de sa couche de AgCl pré-déposée ;
- une couche noire se forme sur l'électrode de travail de cuivre qui se comporte comme un catalyseur à l'hydrolyse de Me_2SiCl_2 ;
- un dépôt verdâtre sur la contre électrode (inox) ;
- et enfin le courant s'atténue très vite.

On obtient ainsi un rendement faradique de l'ordre de $R_{\text{Q2}} \approx 59,7 \%$.

A partir de ces observations, nous avons conclu que l'électrode de cuivre catalyse l'oxydation des métaux Fe, Ni, Mg, etc. [4]. Donc le Cu n'est donc pas adéquat comme électrode pour notre système réactionnel. Ainsi, on a utilisé l'électrode de grille inoxydable. Malgré le séchage, il y avait quelques traces d'acide (HCl) suffisante pour l'hydrolyse du

chlorosilane. C'est ainsi qu'on a pensé déshydrater d'abord le milieu par une préélectrolyse avec le Me_2SiCl_2 .

Pour obtenir une valeur significative de la consommation d'électricité, il est nécessaire que l'électricité ne soit pas consommée par des impuretés. Une manière pratique d'éliminer les impuretés consiste à préélectrolyser le catholyte à un potentiel un peu plus négatif que celui à utiliser pendant l'électrolyse du substrat. Lorsque le courant de fond a atteint une valeur acceptable, le substrat est ajouté et l'électrolyse effectuée au potentiel requis.

Cette méthode consiste en une pré-électrolyse d'une solution contenant Me_2SiCl_2 aux potentiels peu négatifs (avant réduction de Me_2SiCl_2) mais suffisant pour réduire les protons H^+ .

Ainsi, nous avons débuté cette synthèse par une préélectrolyse avec ajout initial d'un excès de Me_2SiCl_2 comme déshydratant. En effet l'excès d'électrophile dans le milieu favorise la silylation permettant ainsi le Me_2SiCl_2 à piéger les radicaux dimères 2^{2-} . D'autre part, cette préélectrolyse avec le dichlorosilane empêche la formation polysiloxanes qui apparaissaient en quantité importante dans le milieu.

Le suivi par CCM de l'électrolyse montre une consommation de la fluorénone. Après la synthèse, on a évaporé l'AN au rota-vap et lavé le résidu avec du pentane. Ensuite on a séparé les produits sur une colonne de silice (Chapitre II). On obtient ainsi trois composés dont un de couleur orange et deux incolores. Le composé orange est le difluorénylidiène formé avec un rendement chimique de 23 %. Les deux composés incolores sont le 9,9'-[(diméthylsilyl) oxy]-9,9'-bifluorène (35 %) et le bifluorène avec (19 %). Ces résultats ont été confirmés par CCM, CG-SM, RMN ^1H et ^{13}C et même par diffraction aux Rayons-X qui fait l'unanimité vis-à-vis de la véracité des structures quelle propose.

III.3.2. Caractérisation des produits d'électrolyse avec Me_2SiCl_2

- **Caractérisation CG-SM**

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est une technique d'analyse qui nous a permis de séparer les composés de l'échantillon et à détecter et d'identifier des composés en fonction de leur masse molaire. Les spectres ont confirmé la présence des trois produits. Les tableaux ci-après montrent les différents fragments de bifluorène (Tableau III. 5) et de bifluorénylidiène (Tableau III. 6) avec leurs masses molaires respectives.

Tableau III. 5 : Fragments du bifluorène détectés en CG-SM en fonction de leurs masses molaires en g/mol.

fragments	Masses molaires (g/mol)
M^+	330
$M^+/2$	165
$(M^+/2)-1$	164
$(M^+/2)-13$	151
$(M^+/2)-74$	91

Tableau III. 6 : fragments du bifluorénylidiène détectés en CG-SM en fonction de leurs masses molaires en g/mol.

fragments	Masses molaires (g/mol)
(M^+)	328
$(M^+/2-2)$	162
(M^+-178)	150
(M^+-191)	137
(M^+-204)	124
(M^+-242)	87

- **Caractérisation par la RMN**

- RMN 1H du bifluorénylidiène

Cette technique de caractérisation nous permet de vérifier l'identité de nos produits après séparation. En ce qui nous concerne, notre travail ici consiste à identifier nos deux produits déjà séparés. Les figures III. 10-11 montrent les spectres du bifluorénylidiène de protons et du carbone 13 respectivement.

En revanche, dans la région 7,1–7,9 ppm où sortent les pics caractéristiques des hydrogènes des noyaux aromatiques de la bifluorénylidiène, on observe la disparition du pic caractéristique de l'hydrogène de C en position 9 (C^9) lequel apparaît vers 58 ppm sur le spectre ^{13}C . Elle est issue du couplage de deux radicaux $1^\bullet$ selon la réaction de dimérisation explicitée par le schéma III. 3.

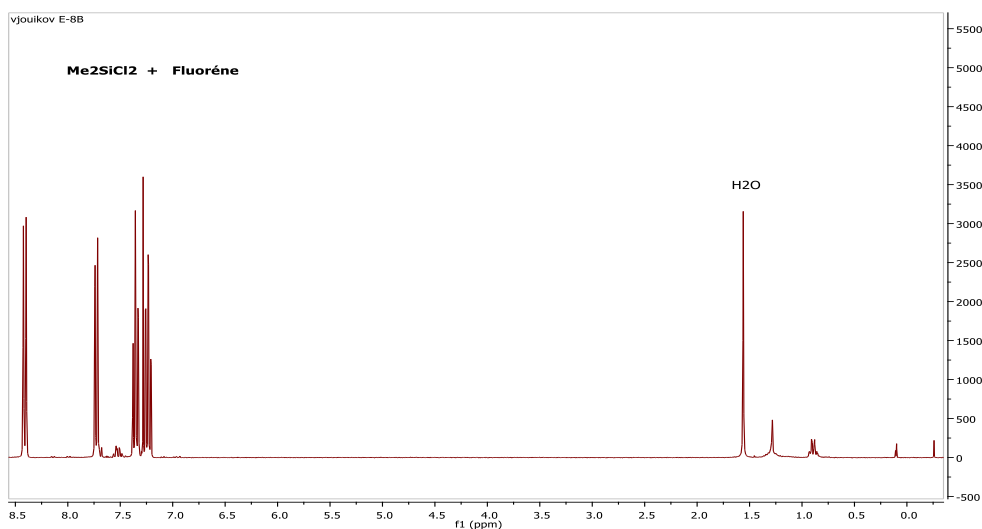
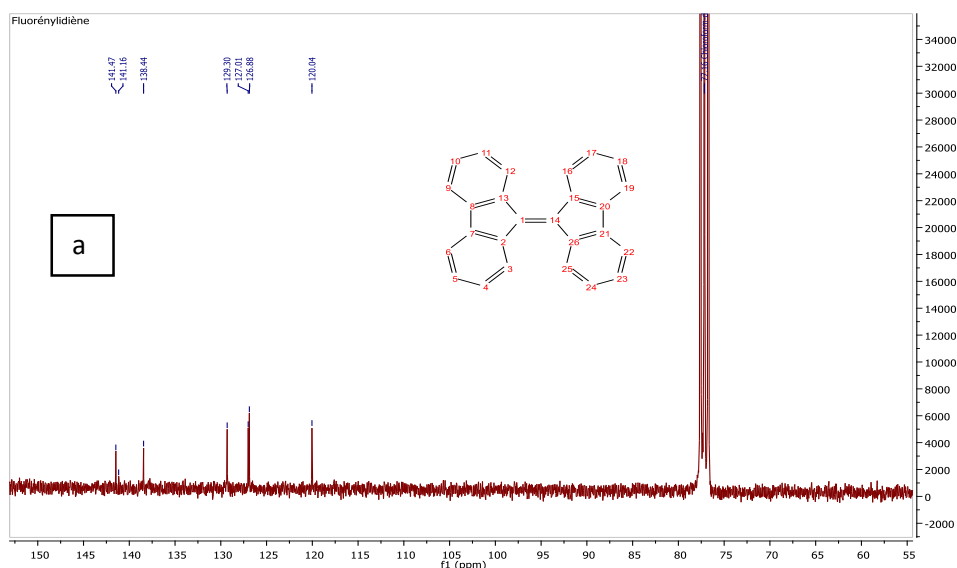


Figure III. 11 : Spectre RMN ^1H du bifluorényliène.

- RMN ^{13}C du bifluorényliène (Figure III. 12a-b)



b : Estimation des déplacements Chimiques de la RMN ^{13}C

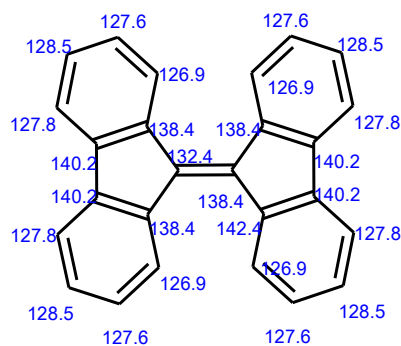


Figure III. 12 : (a) : Spectre RMN ^{13}C du bifluorényliène. (b) : Estimation théorique des déplacements chimiques en ppm.

Les groupements chimiques identifiés sur ce spectre (Figure III. 12a) ainsi que leurs déplacements chimiques respectifs sont représentés par la figure III. 12b. Le spectre RMN du ^{13}C montre des signaux à $\delta = 141,47$ ppm ; $\delta = 138,16$; $\delta = 129,30$ ppm ; $\delta = 127,01$ ppm ; $\delta = 126,88$ ppm et $\delta = 120,04$ ppm attribués aux six carbones du noyau aromatique et $\delta = 141,16$ ppm attribué aux carbone C_{sp^2} . Ces valeurs corroborent les données théoriques avec une marge d'erreur $\pm 1,3$ ppm.

• Caractérisation par DRX du bifluoréne

Nous précisons ici que nous n'avons pas fait l'identification par diffraction aux rayons X. En effet la cristallisation du bifluorénylidiène est très lente dans les solvants usuels même à basses températures (environ 0 °C). Après plusieurs jours on note que les cristaux se développent sous forme de filaments très fragiles. Vu leur aspect, on n'a pas pu faire la diffraction aux rayons X.

Par contre, le bifluoréne se cristallise facilement dans DCM à température ambiante. Nous avons ainsi passé directement à la DRX, laquelle méthode est largement suffisante pour son identification. Les données sur le cristal, la collecte de données et les détails de raffinement de la structure sont résumés dans le tableau III. 7.

Tableau III. 7 : Les données sur le cristal bifluoréne

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}$	$F(000) = 696$
$M_r = 330,40$	$D_x = 1,270 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinique, $P_{21/n}$	Mo- $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
$a = 5,5588 \text{ \AA}$	Paramètres de la cellule de 5813 réflexions
$b = 17,676 \text{ \AA}$	$\Phi = 2,6\text{--}27,5^\circ$
$c = 17,590 \text{ \AA}$	$\mu = 0,07 \text{ mm}^{-1}$
$B = 91,324^\circ$	$T = 150 \text{ K}$
$V = 1727,8 \text{ \AA}^3$	Prisme, incolore
$Z = 4$	$0,14 \times 0,08 \times 0,04 \text{ mm}$

L'analyse par DRX a été effectuée sur le même diffractomètre que précédemment.

Le collecte de données conduisent aux détails informatiques : SAINT (Bruker, 2014) ; raffinement cellulaire : APEX3 (Bruker, 2015); réduction des données : SAINT (Bruker,

2014) ; le programme SHELXT (Sheldrick, 2015) a été utilisé pour résoudre la structure proposée à la figure III. 13. Pour plus de détails référez-vous à la référence [34].

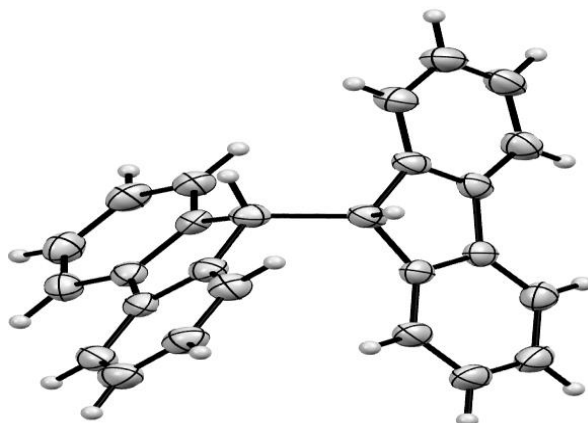


Figure III. 13 : Structure ORTEP du bifluorène par la diffraction aux rayons X (Vue sous deux angles différents)

Schéma réactionnel

La formation de bifluorène et du bifluorénylidiène est décrite par le schéma réactionnel ci-dessous (Schéma III. 3).

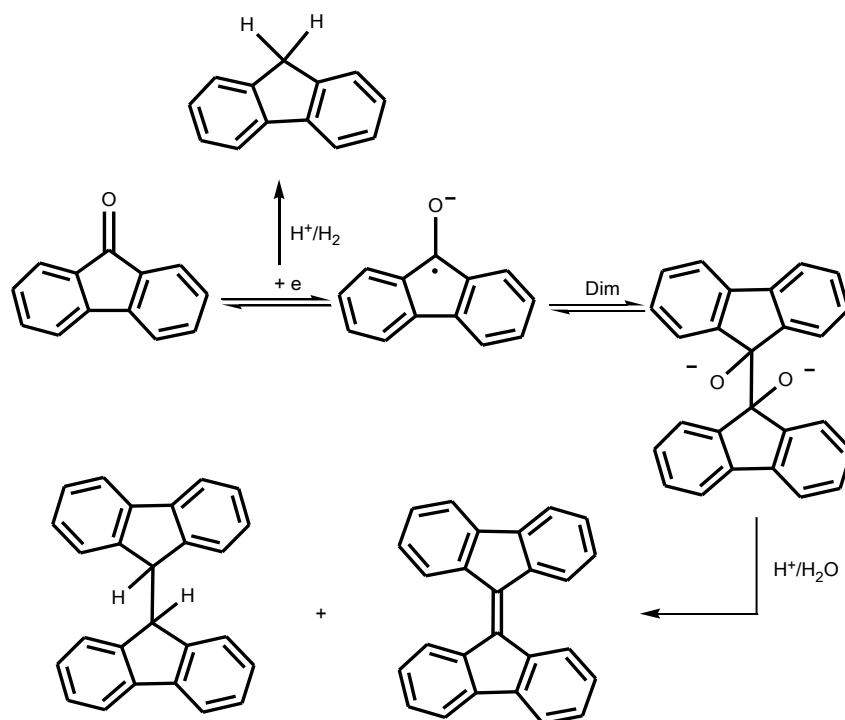


Schéma III. 3 : Formation du bifluorène et du bifluorénylidiène

Fait intéressant, lors de l'utilisation de Me_2SiCl_2 comme électrophile pour piéger 2^{2-} , la formation du produit silylé moléculaire n'était pas si facile : les produits polymères silylés se sont formés en même que le fluorène, le 9,9-bifluorène et le 9,9-bifluorénylidène. Cela est probablement dû au fait que Me_2SiCl_2 peut réagir avec deux nucléophiles, ce qui est possible soit de manière monomoléculaire (pour donner le produit cyclique attendu) soit de manière intermoléculaire (pour donner des oligomères). Par conséquent, éviter un excès de l'électrophile (chlorosilane) durant l'électrolyse pourrait favoriser le déplacement nucléophile intramoléculaire vers un anion dimère monosilylé. L'obtention des deux dimères (bifluorène et bifluorénylidiène) nous a fait penser que les pinacols O-diméthylsilylés se forment mais ils ont une faible stabilité en milieu trop électrophile. Cela explique, en effet, l'évolution rapide remarquée de l'électrolyte en fin de manipulation. Cette fois-ci quelques traces de fluorène ont été détectées provenant de la protonation du monomère radicalaire ($1^{\cdot-}$).

III.3.3. Synthèse avec défaut d'électrophile, le Me_2SiCl_2

Vu les faibles rendements précédents, l'absence de produit O-silylé et le mécanisme réactionnel proposé (Schéma III. 3), nous avons ajouté progressivement le chlorosilane afin d'orienter le chemin réactionnel (dosage du dimère anionique). Cela nous permet de garder le milieu réactionnel avec un minimum d'électrophiles (chlorosilane) afin d'obtenir le dimère monosilylé ponté de O-Si-O. Pour ce faire on procède comme suit :

D'abord on commence par une préélectrolyse du solvant avec environ 10 % de la quantité de chlorosilane prévu soit $2,679 \cdot 10^{-2}$ mL pendant 20 min avec un courant 40 mA à une tension de -0,7 V/ECS environ soit 5 % du rendement faradique. Cela nous permet de sécher d'avantage notre milieu car le Me_2SiCl_2 s'avère être très sensible à l'hydrolyse [35] et favorise la protonation du DA.

On introduit ensuite, à l'aide d'une seringue les 0,8 mg de fluorénone dissout dans de l'AN fraîchement distillé en gardant une intensité de 70 mA environ jusqu'au ce que la solution devienne verte. On maintient ces conditions de travail jusqu'au passage 32,13 % de la quantité d'électricité requise. Cette coloration verte est due à une composition entre le jaune de la fluorénone et le bleu d'AR issu de la réduction de cette dernière. Cette apparence nous permet de garder continuellement en excès les AR en milieu réactionnel.

Puis on ajoute progressivement du Me_2SiCl_2 dans le milieu à l'aide d'un micro seringue à l'ordre de 0,02 mL soit 10 % du volume total nécessaire. Ainsi, après chaque ajout

de Me_2SiCl_2 , on reprend l'électrolyse jusqu'à régénérer une bonne portion de 2^{2-} (la coloration verte) et la faire réagir, de nouveau, avec 10 % de Me_2SiCl_2 et ainsi de suite.

Cependant on a noté qu'après chaque ajout de Me_2SiCl_2 , la solution devient rouge brun avant de virer à nouveau au vert comme le montre la photo ci-dessous (Figure III. 14).

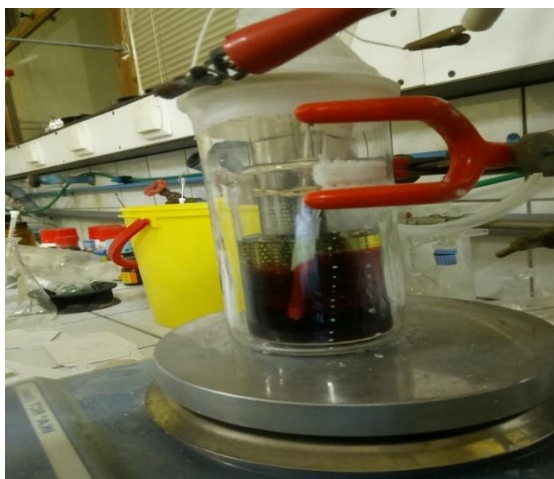
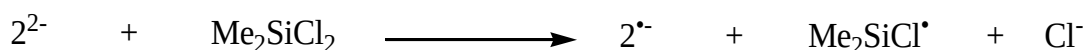


Figure III. 14 : Comportement visible du milieu réactionnel juste après ajout de 10 % de Me_2SiCl_2

On peut supposer que cette coloration rouge reflète l'intervention d'une réaction compétitive de transfert d'électron homogène de dianion 2^{2-} sur le dichlorosilane (Equation III. 4), c'est-à-dire une réduction indirecte de ce dernier :



Equation III. 4 : une réduction indirecte du dianion 2^{2-}

La couleur rouge observée est alors due à l'absorbance du radical anion dimère $2^{2\cdot-}$. Après plusieurs ajouts de portions de chlorosilane (un excès, 2 fois), la solution reste continuellement rouge à partir du rendement faradique de 17,44 %.

A la fin de l'électrolyse, les produits sont lavés et séparés de la même façon qu'auparavant. On obtient en plus du fluorène trois produits : les deux premiers sont déjà identifiés dans les paragraphes précédents. Ce sont le bifluorénylidiène de couleur orange et le bifluorène d'incolore ; le troisième produit est le 9,9'-[(diméthylsilyl)oxy]-9,9'-bifluorène (Figure III. 15) de fluorescence violette sous la lampe UV. Ce composé fera l'objet des caractérisations ci-dessous. En plus de la formation d'un nouveau produit, on a enregistré des rendements chimiques meilleurs : 22 % pour le bifluorénylidiène, 18 % de bifluorène et 56 % pour le 9,9'-[(diméthylsilyl)oxy]-9,9'-bifluorène.

On a noté aussi la formation du 9,9'-[(diméthylsilyl)oxy]-9,9'-bifluorène ponté de $\text{—O—SiMe}_2\text{—O—}$, lorsque le Me_2SiCl_2 a été utilisé comme électrophile. Cette synthèse corrobore également les caractéristiques rapportées sur les espèces électrogénérés, $1^\bullet$ et 2^{2-} (Partie III. 1)

▪ L'identification du 9,9'-[(diméthylsilyl)oxy]-9,9'-bifluorène par DRX.

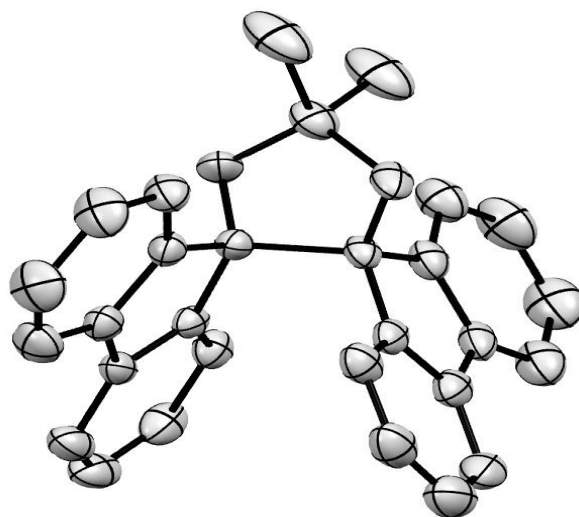


Figure III. 15 : Structure ORTEP du 9,9'-[(diméthylsilyl)oxy]-9,9'-bifluorène

La découverte des rayons X par Röntgen a donné un outil inattendu pour étudier la structure cristalline de la matière, via la diffraction des rayons X, mais aussi celle des molécules biologiques. Les ellipsoïdes thermiques sont montrés avec des probabilités de 50 %, les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté de présentation.

▪ Mécanisme de réaction

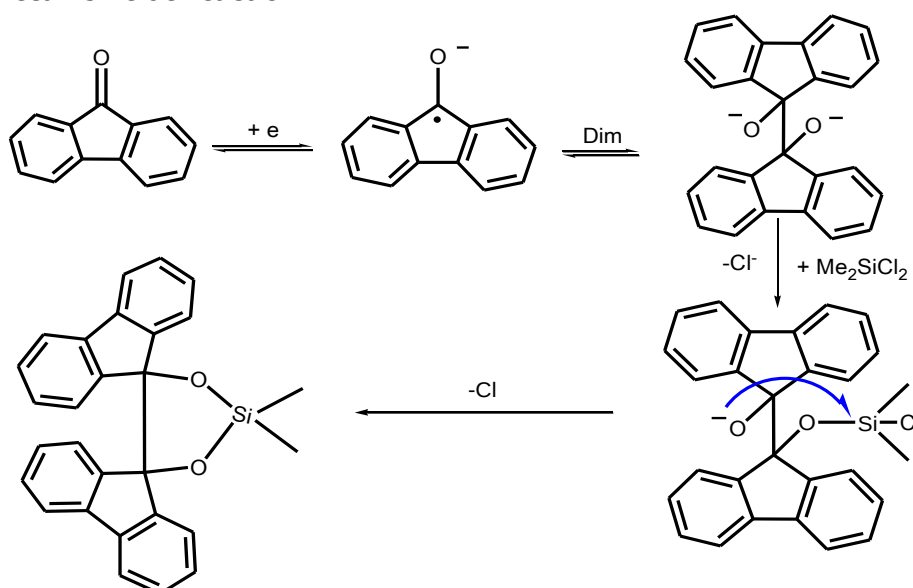


Schéma III. 4 : Réaction du dichlorosilane sur le dianion pinacolique électrogénérés

C'est une réaction de substitution intramoléculaire donnant un produit par cyclisation du soluté. Le fluorène est présent dans nos produits sous forme de trace. Il a été détecté par CG-SM avec un faible pourcentage de l'ordre de 11 % avant purification.

III.4. SILYLATION DES NUCLEOPHILES ELECTROGENERES LORS DE LA REDUCTION DE LA BENZOPHENONE ET DE LA FLUORENONE

III.4.1. Electrogénération de silicophiles de la benzophénone

En électrochimie, l'initiation des réactions se fait par oxydation ou réduction de molécules neutres. En chimie du silicium, les RA des composés carbonylés s'avèrent être de bons nucléophiles pour initier les réactions de substitution bimoléculaire S_N2 . Cela s'explique par les comportements silicophiles des carbanions (Chapitre IV). Ces nucléophiles ont de grande affinité avec le silicium ainsi ils peuvent attaquer des chlorosilanes.

En même temps, à notre connaissance il n'existe pas de publications où des anions ou dianions radicalaires de composés carbonylés sont utilisés comme nucléophiles en vue d'une silylation dans les solvants aprotiques polaires. Des exemples de protonation de RA de composés aromatiques dont les dérivés carbonylés, sont disponibles dans la littérature [36]. Dans cette partie, nous avons utilisé le RA formé lors de l'électroréduction de la benzophénone comme nucléophile dans une solution d'AN contenant du perchlorate de tétrabutylammonium (Bu_4NClO_4). Le choix de la benzophénone est dû à l'utilisation importante de ses dérivés utilisés comme substances biologiquement actives, colorants, etc.

La dimérisation de RA carbonylés par voie réductrice de composés carbonylés neutres est une méthode efficace, pratique, contrôlable et peu coûteuse pour la fabrication de liaisons carbone-carbone. Le couplage par un métal alcalin de dérivés d'acide carboxylique et la condensation d'acyloïnes sont largement utilisés. Par exemple, certains composés carbonylés peuvent être dimérisés par réduction de manière à donner des produits pinacoliques en présence d'aluminium. Cette méthode est efficace pour les cétones aliphatiques et cycliques, mais pas pour le benzaldéhyde et les cétones présentant de substituant aryle comme la fluorénone et la benzophénone [37]. Cependant, des approches plus douces ont été développées afin de produire des pinacols.

Cette histoire très intéressante fait que la benzophénone n'est pas assez décrite dans la littérature. Sa réduction par voltammétrie cyclique dans l'AN conduit au voltammogramme de la figure III. 16. Par analogie, à l'étude précédente effectuée avec la fluorénone, nous pouvons dire que la réduction de la benzophénone est réversible et s'effectue suivant un TE monoélectronique ($n_{app} = 1,03 \pm 0,02$). Il faut noter aussi que le processus est contrôlé par diffusion des RA générés.

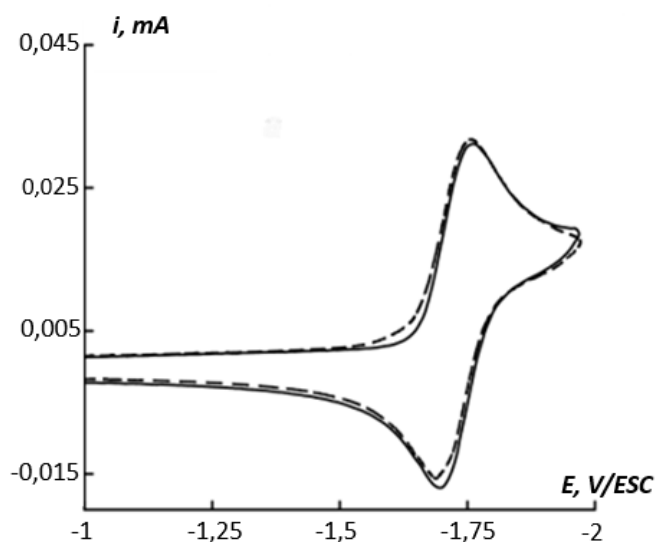


Figure III. 16 : Voltammogrammes de 5 mmol.L⁻¹ de benzopinacol (—) et de 5 mmol.L⁻¹ de benzophénone (---) dans 0,1 mol.L⁻¹ Bu₄NClO₄/DMF sur une électrode de CV, $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$

III.4.2. Etude comparative de la dimérisation, de la silylation et de la protonation des RA de la fluorénone et de la benzophénone

Afin d'étudier l'efficacité de la dimérisation des RA, de la silylation et de la protonation des DA dimères, nous avons ajouté d'abord un excès d'acide de Bronsted (BH) comme de phénol dans la solution après réduction du substrat carbonylé. Nous observons une disparition du pic de retour, seulement, de benzophénone et simultanément le pic de la benzopinacol disparaît complètement (Figure III. 17). Cela montre qu'une réaction s'est produite entre eux et a consommé les DA par protonation. La possibilité de protonation des DA de la benzophénone, motive d'avantage la possibilité de silylation des DA dimères. Le seul obstacle pourrait être la différence de taille entre le proton H⁺ et l'électrophile silylé (le chlorosilane).

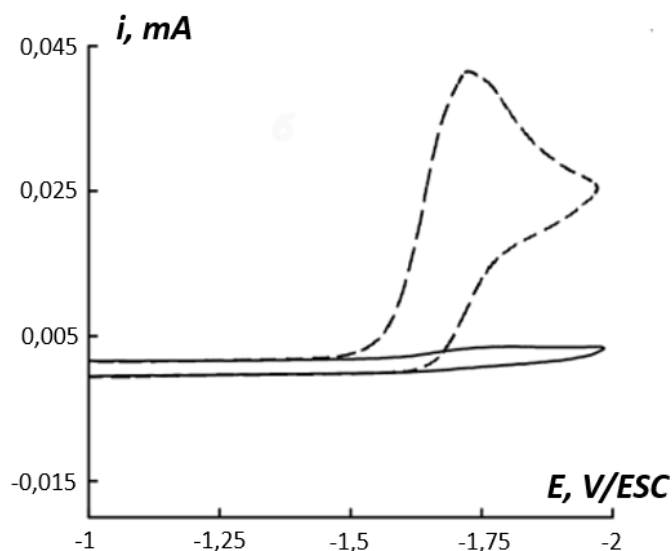


Figure III. 17 : Voltammogrammes de la réduction de 5 mmol.L⁻¹ de benzopinacol (—) et de 5 mmol.L⁻¹ de benzophénone (---) en présence de 5 mmol.L⁻¹ de PhOH dans 0,1 mol.L⁻¹ Bu₄NClO₄/DMF sur une électrode de CV, $\nu = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$

La réversibilité de réduction de la benzopinacol disparaît après ajout de BH. Dans ce cas, on peut dire qu'une réaction cyclique est clairement déclenchée. Elle est initiée soit chimiquement par la formation de l'anion pinacol (Schéma III. 5), soit électrochimiquement par son RA (Schéma III. 6) ou peut-être même les deux processus se déroulent simultanément.

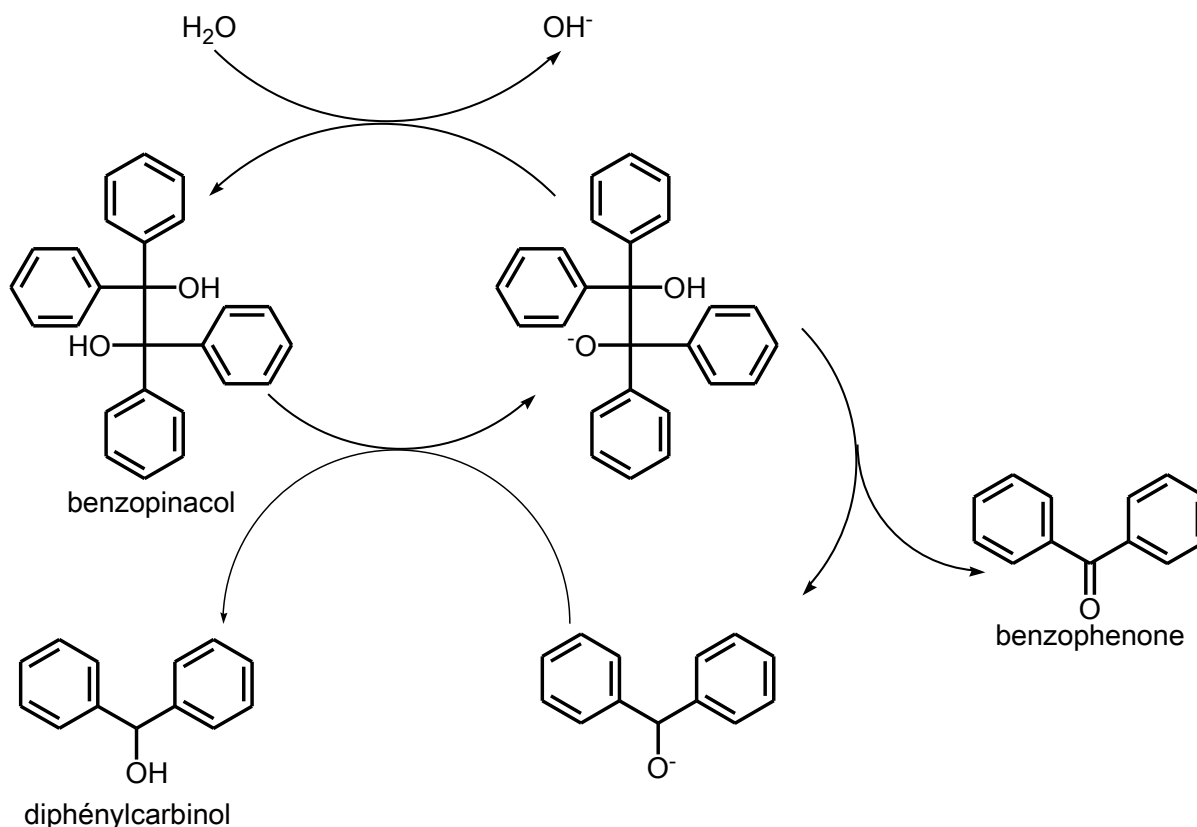


Schéma III. 5 : Rétro-formation de la benzophénone et du diphénylcarbinol par voie chimique

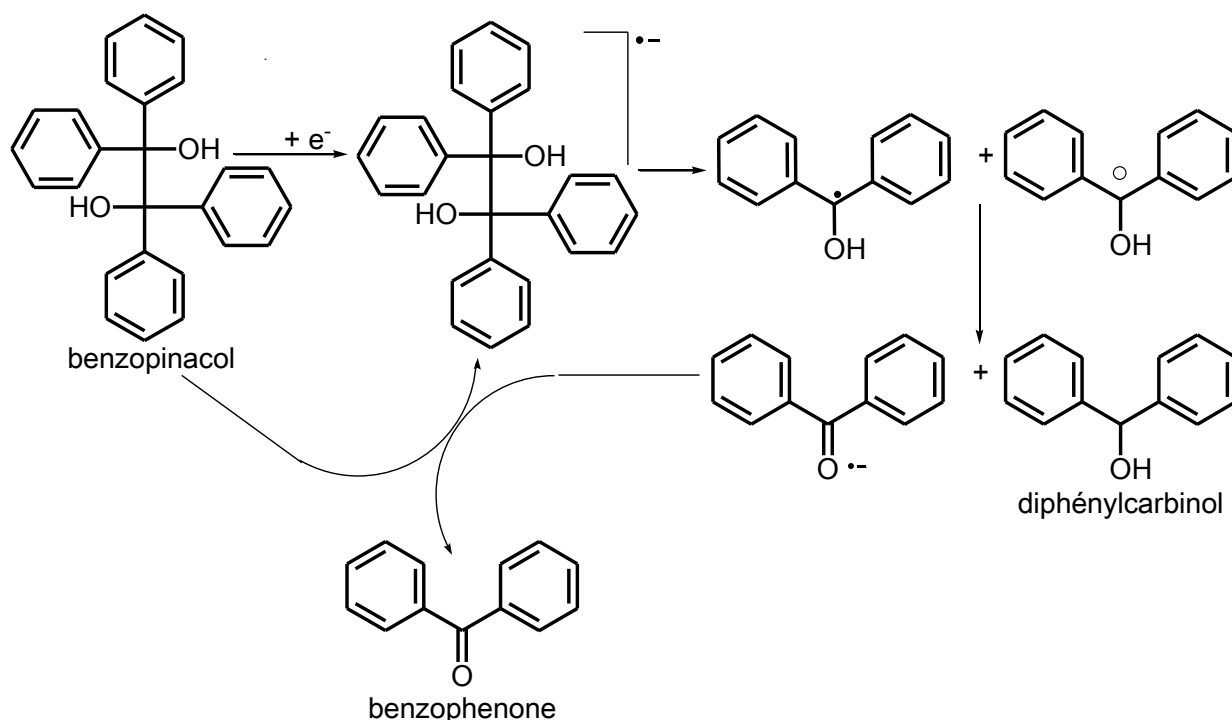


Schéma III. 6 : Rétro-formation par voie électrochimique de la benzophénone initiée par le RA pinacol dans AN 0,1 mol.l⁻¹ Bu₄NClO₄ sur une électrode de CV, $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$

Comme M. N. Mikhailov *et al.* [38] l'ont montré, les énergies calculées des RA des composés avec des liaisons hydrogène dépendent de manière significative de l'inclusion de fonctions diffuses sur les atomes d'hydrogène dans l'ensemble de base. Alors que ces effets sont insignifiants pour les composés sans liaisons hydrogène. Ainsi, sur cette base, les calculs DFT ont permis de comparer les énergies de libre de dimérisation et de protonation des RA de la benzophénone et de la fluorénone. Le tableau III. 8 nous renseigne sur les valeurs des énergies libres de la benzophénone et de la fluorénone ainsi que celles relatives.

Tableau III. 8 : Comparaison des enthalpies libre de Gibbs de dimérisation et de protonation des RA de la benzophénone et de la fluorénone

RA+RA	ΔG , kcal	RA+PhOH	ΔG , kcal
Benzophénone	Fluorénone	Benzophénone	Fluorénone
50,42	62,71	9,16	15,55
		Pinacol + PhOH	ΔG, kcal
		-23,17	-24,38

On voit que la réaction de dimérisation du RA de la benzophénone et la dimérisation des RA de la fluorénone, sont thermodynamiquement défavorables. Les basicités des dianions des pinacols formés lors de leur dimérisation sont comparables, tandis que la basicité du RA

de la benzophénone est sensiblement plus élevée. Par conséquent, il faut s'attendre à ce que la réaction de protonation de ce RA entre en compétition avec la réaction de sa dimérisation que dans le cas du fluorénol.

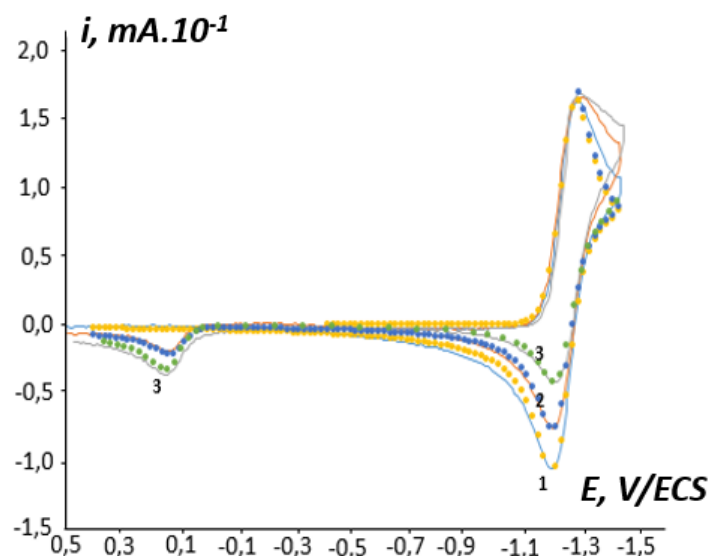


Figure III. 18 : Réduction de la fluorénone dans une solution d'AN 0,1 mol.l⁻¹ Bu₄NClO₄ sur une électrode de CV, $\nu = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$ en présence de 1,89 mmol (1), 4,01 mmol (2) et 7,39 mmol (3) de phénol : expérimentale (en cercles) et modélisation (ligne)

La comparaison de l'effet du phénol sur la réduction de la benzophénone et de la fluorénone montre que dans le cas de la fluorénone, les ajouts de phénol diminuent uniquement le pic d'oxydation anodique de son RA (Figure III. 18).

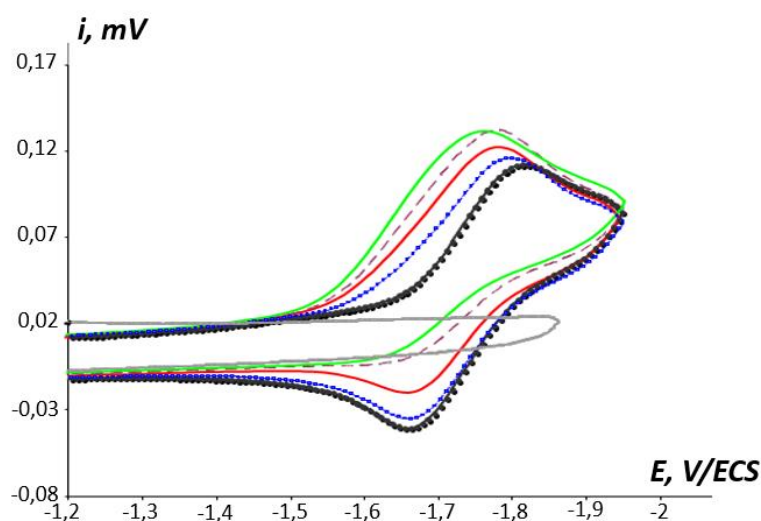


Figure III. 19 : Réduction de la benzophénone dans une solution d'AN 0,1 mol.l⁻¹ Bu₄NClO₄ sur une électrode de CV en présence de 0 (noire), 1,89 (bleue), 4,01 (rouge), 7,39 (mauve) et 11,8 mmol (verte) de phénol. Réduction du phénol seul (grise) à $\nu = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$

Tandis que dans le cas de la benzophénone (Figure III. 19), le pic cathodique augmente simultanément. Cela confirme les résultats obtenus de la chimie théorique. Contrairement aux RA de la fluorénone, la réaction de protonation de la benzophénone entre en compétition avec de dimérisation des AR génés par la réduction de la benzophénone (Schéma III. 7).

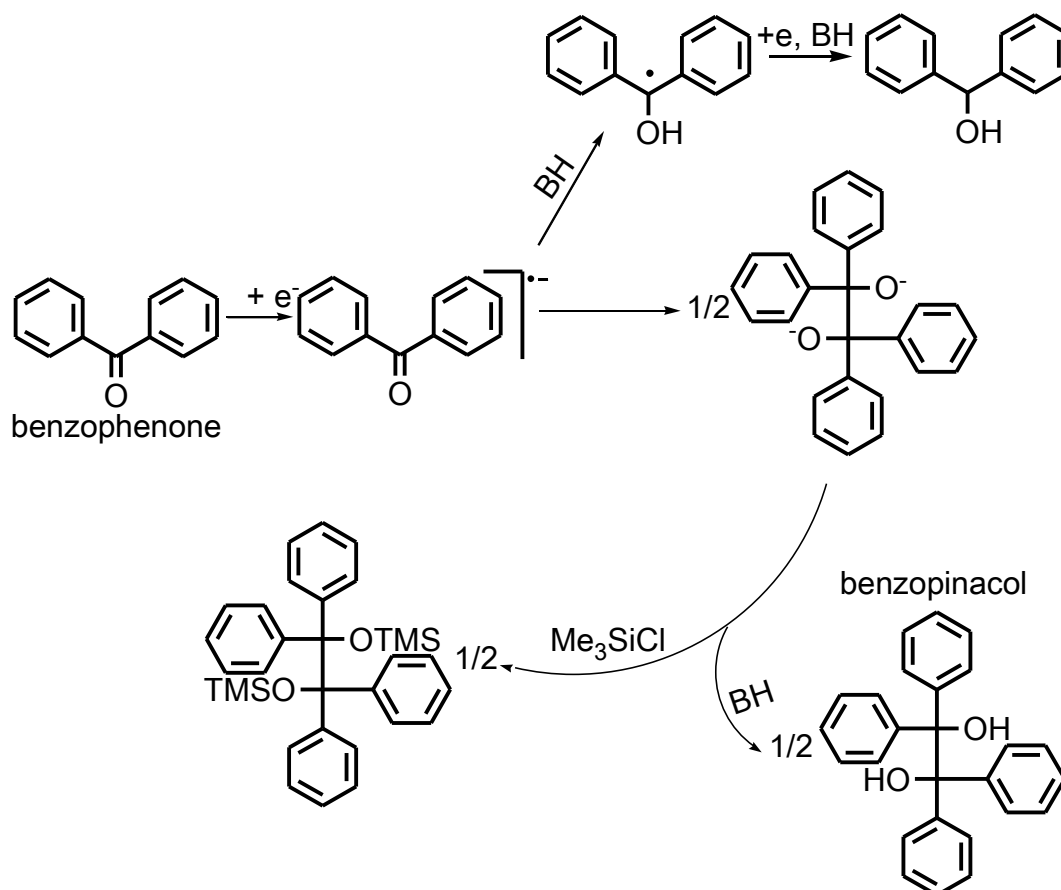


Schéma III. 7 : Réduction de la benzophénone en présence d'un donneur de proton (BH) et d'un chlorosilane (Me_3SiCl)

L'électrolyse de la benzophénone en présence de phénol conduit à un mélange d'alcool et de phénol (Schéma III. 7). Ce résultat est un argument, de plus, en faveur de l'utilisation des chlorosilanes pour le piégeage nucléophile de dianion pinacolique (par concurrence avec les acides BH).

En conclusion, contrairement au fluorénol, l'utilisation d'acides faibles de Bronsted (donneurs de protons) faibles, tels que le phénol, ne permet pas la formation sélective de benzopinacol. Le processus le plus prometteur dans ce cas est la silylation par l'utilisation d'électrophiles, en particulier Me_2SiCl_2 , Ph_2SiCl_2 , Me_3SiCl , etc.

La réduction de benzophénone dans une solution d'AN contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Bu_4NClO_4 conduit à la formation de RA qui se dimérise pour générer le DA. L'addition de Me_2SiCl_2 dans la solution conduit à la formation de trois produits dont deux silylés (Figure III. 20-22).

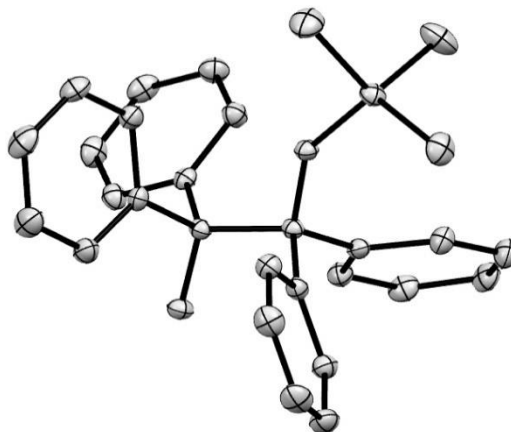


Figure III. 20 : Image ORTEP du 1,1,2,2-tétraphényl-2-(triméthylsiloxyle)éthanol

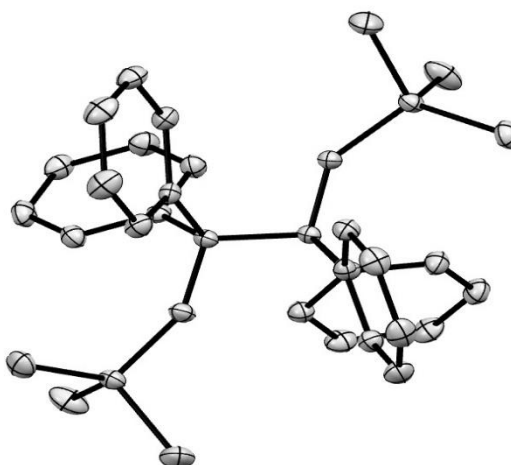


Figure III. 21 : Image ORTEP du 1,1,2,2-tétraphényl-1,2-bis(triméthylsiloxyle)éthane

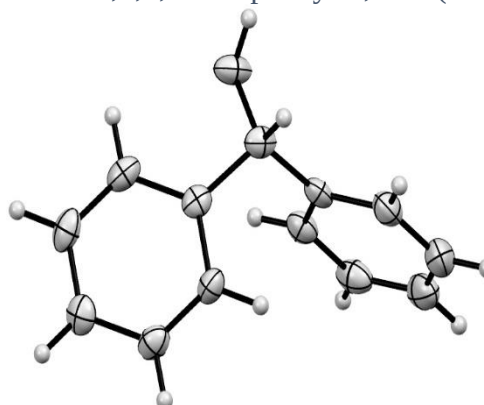


Figure III. 22 : Image ORTEP du diphénylcarbanol

La réaction de protonation entrant en compétition avec la dimérisation des DA de la benzophénone conduit au diphénylcarbanol (Figure III. 22). Les ellipsoïdes thermiques sont

montrés avec des probabilités de 50 %, les atomes d'hydrogène sont par contre présentés. Car cela ne présente aucune contrainte pour la clarté de la présentation de l'image.

Par conséquent, l'alcool se forme avec le pinacol lors de la réduction de la benzophénone en présence de phénol. Il sera alors nécessaire d'établir comment cela se produit : par réaction cyclique (Schéma III. 5) ou par protonation de l'anion radical benzophénone (Schéma III. 6). Ce mécanisme peut être établi par les produits de réduction en présence de chlorosilane.

CONCLUSION

La voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie nous ont été indispensables pour déterminer les différents potentiels de réduction des molécules. Elles nous ont permis de mettre en évidence la libération de l'anion carbonylé et d'étudier la réduction des carbonyles, comme la fluorénone et la benzophénone. La dimérisation des RA conduit à la formation de DA lesquels sont de bons silicophiles. Ils peuvent être impliqués dans une substitution S_N2 par attaque nucléophile des chlorosilanes. La protection de DA par le Me_3SiCl et Me_2SiCl_2 conduit à la formation de nouveaux composés organiques silylés comme 9,9'-bis[(triméthylsilyl)oxy]-9H,9'H-9,9'-bifluorène, 9,9'-[(diméthylsilyl)oxy]-9,9'-bifluorène, 9-[(triméthylsilyl)oxy]-9H,9'H,9'H-diphényle et 9,9'-bis[(triméthylsilyl)oxy]-9H,9'H-9,9'-biphényle. Ces composés silylés ont été caractérisés par CG-SM, RMN 1H , RMN ^{13}C et Diffraction aux Rayons X. Mais la protonation affecte fortement le rendement de ces synthèses en parasitant la silylation et la dimérisation. L'utilisation de donneurs de protons faibles, tels que le phénol, ne permet pas la production sélective de benzopinacol. Cela confirme les résultats de la chimie théorique. Contrairement aux RA de la benzophénone, dans le cas de la fluorénone la dimérisation des RA est l'étape limitante et conduit donc à une silylation des DA dimères.

Il sera intéressant en plus des dérivés disilylés, d'améliorer le rendement en vue de favoriser la formation du produit cyclique monosilylé.

RREFERENCES

- [1] R. Fittig, «Ueber einige Metamorphosen des Acetons der Essigsäure,» *Jus. Lieb. Ann. Chem.*, vol. 110, pp. 23-45, 1859.
- [2] A. S. Mendkovich, A. Ngom, V. A. Kokorekin, M. N. Mikhailov, D. G. Sall et V. Jouikov, «Reversible dimerization of anion radicals of carbonyl compounds and the electrosynthesis of pinacols. The case of 9-fluorenone,» *Electrochimica Acta*, vol. 358, pp. 136903-136912, 2020.
- [3] A. Mendkovich, V. Leibzon, S. Mairanovski, M. Krayushkin, T. Klimova, S. Novikov et V. Sevost'yanova, «Electroreduction of polyhedrane derivatives 1. Structural effect of keto derivatives of bicyclo[3.3.1]nonane, adamantane, and noradamantane on electrochemical reduction,» *Bull Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, vol. 27, pp. 1639-1643, 1978.
- [4] D. W. Knight, *Comprehensive Organic Synthesis*, Oxford : Pergamon Press, 1991.
- [5] A. Mendkovich, M. Syroeshkin, D. Nasybullina, M. Mikhailov, V. Gulyai, M. Elinson et A. Rusakov, «C-OH bond cleavage initiated by electron transfer: electroreduction of 9-fluorenone,» *Electrochim. Acta*, vol. 191, pp. 962-973, 2016.
- [6] A. Mendkovich, M. Syroeshkin, K. Mitina, M. Mikhailov, V. Gulyai et V. Pechennikov, «Bond cleavage in hydroxyl derivatives initiated by electron transfer: electroreduction of 9H, 9'H-bifluorene-9, 9'-diol,» *Mendeleev Commun.*, vol. 27, pp. 580-582, 2017.
- [7] P. Wasnaire, *Nouvelles synthèses de bicycles*, Thèse de doctorat, Louvain : Université catholique de Louvain, 2006.
- [8] J. M. A. Empis et J. Bernardo, «Substituent effects in fluorene-9-one ketyls. Part 2. The electrolytic reduction of fluorene-9-ones studied by cyclic voltammetry and electron spin resonance spectroscopy,» *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, vol. 2, pp. 425-430, 1986.
- [9] A. S. Mendkovich, M. A. Syroeshkin, M. N. Mikhailov, D. V. Ranchina et A. I. Rusakov, «Unusual pK_1/pK_2 ratio for formation of 9-fluorenone π^* -dianion from 9-fluorenone,» *Russ. Chem. Bull.*, vol. 62, pp. 1668-1670, 2013.
- [10] A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochimie : Principes, méthodes et applications*, Paris : Masson, 1983.
- [11] M. A. Brook, *Silicon in organic, Organometallic and polymer compounds*, New York : Wiley & Sons, 2000.
- [12] J. Simonet et V. Jouikov, «An innovative anodic approach for efficient immobilization of an acetylenic triple bond via silicon-carbon bond scission,» *Electrochem. Commun.*, vol. 93, pp. 49-52, 2018.
- [13] J. M. Saveant, *Elements of molecular and biomolecular electrochemistry*, New York : Wiley - Interscience, 2006.
- [14] W. P. Weber, *Silicon Reagent for organic Synthesis*, Berlin : Springer-Verlag, 1983.

- [15] V. Jouikov, Electrochemical reactivity of organic compounds of two-coordinated chalcogenides and four-coordinated silicon, Rennes : Topics in Current Electrochem., 1997.
- [16] H. H. Huang, «Conformations of some highly substituted ethanes in solution,» *Aust. J. Chem.*, vol. 29, pp. 2415-2422, 1976.
- [17] G. Olah, L. D. Field, M. Watkins et R. Malhotra, «Crowded hydrocarbons : Conformational study of 9, 9'-bifluorenyls by dynamic nuclear magnetic resonance spectroscopy,» *J. Org. Chem.*, vol. 46, pp. 1761-1764, 1981.
- [18] A. R. Basindale et P. G. Taylor, Reaction mechanisms of nucleophilic attack at silicon. In : (Eds) S. Patai, Z. Rappoport, The Chemistry of organic silicon compounds, New York : John Wiley, 1989.
- [19] H. Claus et H. J. Schafer, «3,3-Dichlorotetrahydrofurans by reductive addition of 3-bromo-1,1,1-trichloro-alkanes to carbonyl compounds,» *Tetrahedron Lett.*, vol. 26, pp. 4899-4902, 1985.
- [20] Y. Apeloig et K. Miriam, The chemistry of organic silicon compounds, Chichester New York Weinheim Brisbane SingaporeToronto : Wiley & sons, 1998.
- [21] R. Grisorio, C. Piliego, P. Cosma, P. Fini, P. Mastorilli, G. Gigli, G. P. Suranna et C. F. Nobile, «Synthesis of bifluorene-based molecular materials : effect of C-9 spirocyclohexane functionalization and end-group tailoring,» *Tetrahedron*, vol. 64, pp. 8738-8745, 2008.
- [22] M. N. N. Minista, Elaboration d'un révélateur « Poude UV », Thèse de doctorat, Rouen : INSA de Rouen, 2018.
- [23] T. Roisnel, A. Ngom et V. Jouikov, «Structural report [CDIFX/ICSR],» ISCR UMR6226 CNRS - Univ Rennes, 20 Mars 2019. [En ligne]. Available: file:///D:/X-Ray/VJ_TMS_150K_20mars19_D8VMo_structural_report.html. [Accès le 22 09 2021].
- [24] al-afyouni, «Synthesis and reactivity of molybdenum(0) complexes containing sterically,» *Tetrahedron Lett.*, vol. 52, pp. 3261-3265, 2016.
- [25] S. Kanungo, K. S. Keshri, A. van Hoof, M. Neira d'Angelo, J. Schouten , T. Nijhuis, E. Hensen et B. Chowdhury, «Silylation enhances the performance of Au/Ti-SiO₂ catalysts in direct epoxidation of propene using H₂ and O₂,» *J Catal.*, vol. 344, pp. 434-444, 2016.
- [26] A. Ngom, T. Roisnel et V. Jouikov, «CIF,» 19 Mars 2019. [En ligne]. Available: : file:///F:/Arona%201/XRay/VJ_TMS_150K_20mars19_D8VMo_structural_report.html. [Accès le 12 11 2020].
- [27] A. Mendkovich et A. Rusakov, «reactions in terms of the perturbation molecular orbital theory: Part II. Deter- mination of the parameters of the correlation equation,» *J. Electroanal. Chem.*, vol. 209, pp. 43-56, 1987.
- [28] A. Rusakov, A. Mendkovich, V. Gul'tyai et V. Orlov , Struktura i Reaktsion- naya Sposobnost Organicheskikh Anion-Radikalov (Structure and Reactivity of Organic Radical Anions), Mir, Moscow : 133 in Russian, 2005.
- [29] N. Egashira, T. Minami, T. Kondo et F. Hori, «Electroreductive dimerization of acetyl compounds

- in dimethylformamide,» *Electrochim. Acta.*, vol. 31, pp. 463-466, 1986.
- [30] R. Wu, J. S. L. Schumm, D. Pearson et J. M. Tour, «For synthesis of spiro bifluorenes and their use in electronics applications,» *J. Org. Chem.*, vol. 61, pp. 6906-6912, 1996.
- [31] V. S. Sridevi, W. K. Leong et Y. Zhu, «The synthesis and reactivity of some indenyl and bis-indenyl ruthenium carbonyl complexes,» *J. Organomet. Chem.*, vol. 692, pp. 4909-4916, 2007.
- [32] S. Fukita, S. Watanabe, S. Oi et Y. Inoue, «Rhodium-catalyzed ortho arylation of phenols with aryl halides in the presence of phosphinite co-catalyst,» chez *Abstracts of the 81st Annual Meeting of Japan Chemical Society, 2002, 15-40*, Japon, 2003.
- [33] S. Oi, S. Watanabe, S. Fukita et Y. Inoue. Fukita, «Rhodium-HMPT-catalyzed direct ortho arylation of phenols with aryl bromides,» *Tetrahedron Lett.*, vol. 44, p. 2003, 8665-8668.
- [34] A. Ngom, V. Jouikov et T. Roisnel, «Structural report [CDIFX/ISCR],» ISCR UMR6226 CNRS - Univ Rennes, 13 Mars 2019. [En ligne]. Available: file:///C:/Users/user-pc/AppData/Local/Temp/Rar\$EXa11804.11211/VJ_A_150K_12mars19_D8VMo_structural_report.html. [Accès le 22 09 2021].
- [35] V. Jouikov, «electrochemical reactions of organosilicon compounds,» *Russ. Chem. Rev.*, vol. 66, pp. 509-540, 1997.
- [36] A. S. Mendkovich, M. A. Syroeshkin, L. V. Mikhachenko, M. N. Mikhailov, A. I. Rusakov et V. P. Gul'tyai, «Integrated study of the dinitrobenzene electroreduction mechanism by electroanalytical and computational methods,» *International J. Electrochem.*, vol. 2011, pp. 1-12, 2010.
- [37] T. W. Green et P. G. M. Wuts, *Protective groups in organic synthesis*, New York : Wiley-Interscience, 1999, pp. 708-711.
- [38] M. N. Mikhailov, N. D. Chuvylkin, I. V. Mishin et L. M. Kustov, «On the possibility of the detachment of hydrogen as a result of electron capture by a Broensted center on zeolites,» *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 83, pp. 752-755, 2009.

CHAPITRE IV : Complexes de chlorosilanes avec les réactifs silicophiles réductibles

INTRODUCTION

Bien qu'ils aient la même couche de valence, le carbone et le silicium peuvent réagir différemment [1]. En effet, le carbone est limité par la règle de l'octet (tétravalence) et forme très facilement des composés de faibles coordinations tels que les alcènes, les alcynes etc. Tandis que le silicium peut atteindre une penta-, hexa- ou même heptacoordination (hypercoordination) par extension de sa sphère de coordination par acceptation d'un doublet d'électrons [2].

L'utilisation sans cesse croissante des dérivés organosilylés en synthèse organique [3, 4] entraîne généralement, par un mécanisme très simple, la création de liaisons de type Si-C, Si-O, Si-N, etc. Dans ce dernier cas, cela implique le plus souvent la formation de complexes par la réaction entre halosilanes et nucléophiles (bases de Lewis) azotés.

D'une part, pendant longtemps on pensait que la formation de radicaux silyles se fait de manière directe par la réduction cathodique de chlorosilanes. Cette réduction électrochimique s'accompagne de la rupture de la liaison Si-Cl qui nécessite généralement de potentiels très cathodiques. D'autant plus que ces radicaux se réduisent à des potentiels moins cathodiques [5]. Cela limite leurs utilisations dans les processus impliquant des réactifs qui se réduisent à des potentiels moins cathodiques que ceux des chlorosilanes (réduction propre à $E > -2,7$ V/ECS). Cependant, l'hypercoordination du silicium dans ces dérivés organiques augmente leur réactivité par rapport à la tétracoordination [2]. Puisque la réduction est un processus électrophile (association d'électron), le même principe doit être valable en électrochimie.

D'autre part, les ligands (généralement agents silicophiles) qui participent à l'hypercoordination de Si, sont donneurs d'électrons (base de Lewis). Ils augmentent ainsi la densité électronique sur le centre de coordination, Si. Par conséquent, la formation d'une liaison dative de type $L \rightarrow Si$ dans le complexe rend ce ligand déficitaire en électron. Il devient donc plus susceptible à l'accommodation d'un électron supplémentaire, donc favorable à la réduction électrochimique.

L'intervention simultanée de ces deux phénomènes peut être à l'origine d'une réactivité électrophile particulièrement élevée. L'origine de cette double réactivité est le transfert d'électron par un processus mono- ou diélectronique. C'est sur cet aspect que nous allons orienter ce chapitre.

Les interactions à la base de cette complexation sont de type donneur-accepteur (base de Lewis/acide de Lewis). Cependant, si les complexes du type $L \rightarrow Si(R)_{0-2}X_{4-2}$ sont connus, la formation de complexes de type $L \rightarrow Si(R)_3X$ ($L = Py, Bipy$ [6]) a été rapportée seulement pour les dérivés avec $X = I, Br$ mais pas avec $X = Cl$ [7].

Il est montré [8] que les monochlorosilanes peuvent aussi former les complexes avec les ligands N-hétéroaromatiques dans les solutions. Mais leur stabilité ne permet pas de les isoler sous forme de produits solides comme dans le cas des polyhalosilanes ou mono(iodo- ou bromo)silanes.

Pourtant la voltammétrie cyclique montre bien la formation des complexes $L \rightarrow Si(R)_3Cl$ qui se réduisent à des potentiels peu cathodiques (environ -1 V/ECS). Leur réduction permet ainsi d'obtenir des radicaux silyles à des potentiels plus faibles que ceux de la réduction propre des chlorosilanes eux-mêmes. Cela justifie le fait que ces ligands nucléophiles trouvent une importance capitale dans la chimie du silicium. Les ligands azotés comme la pyridine et ses dérivés occupent une place importante parmi d'autres ligands et agents silicophiles.

IV.1. SILICOPHILES A BASE DE DERIVES DE LA PIRYDINE

IV.1.1. Quelques ligands classiques N-hétérocycles aromatiques

Dans les années 90, le premier complexe moléculaire entre un halosilane et le N,N,N',N'-tétraéthyléthylènediamine (teeda) a été décrit par P. Boudjouk *et al.* [9]. Pendant la même période, les travaux de Fleischer *et al.* [10] ont montré que le bis(dichlorosilyl)amine pouvait réagir dans une solution de chloroforme avec la 3-picoline (3-pic) conduisant principalement à deux complexes hexacoordonnés : le $SiH_2Cl_2(3-pic)_2$ et le $[SiH_2(3-pic)_4]Cl_{2,5}$. Depuis lors, les études, dans ce sens, ont été réalisées. Ces travaux nous ont permis de mieux comprendre la chimie de ces composés.

Les N-hétérocycles sont largement utilisés comme ligands dans cette chimie de coordination afin d'obtenir des complexes macromoléculaires. La formation de ces complexes peut se faire par utilisation du ligand simple (la pyridine) aux systèmes de quinconidine, qui ont trouvé une large application dans la cis-hydroxylation énantiosélective des oléfines.

En même temps, malgré l'utilisation massive des N-hétéroaromatiques bi- et polydentates comme ligands coordinants, leur étude et celle des complexes est étonnamment très peu connue.

La plupart de ces travaux ont généré de nouvelles espèces hypervalents du silicium très utiles et pouvant jouer le rôle d'intermédiaires dans beaucoup de transformations nucléophiles en chimie organométallique et particulièrement celle du silicium [11].

En chimie de coordination on utilise ces bases de Lewis comme des ligands électroactifs. Ces dernières années, notre laboratoire s'est particulièrement intéressé aux complexes formés entre les chlorosilanes et les ligands N-hétéroaromatiques. Dans les parties qui suivent, on nous allons synthétiser une série de complexes entre les monochlorosilanes et ces ligands comme la pyridine, 2,2'-bipyridine et l'imidazole. La densité électronique sur l'atome N des structures de ces trois ligands (Schéma IV. 1) explique leur silicophilie.

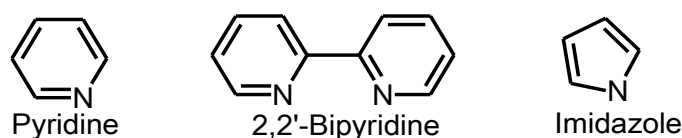


Schéma IV. 1 : Ligands N-hétéroaromatiques silicophiles pour la complexation de chlorosilanes

IV.1.2. Formation *in situ* de RA de pyridine

L'étude par voltammétrie cyclique de la réduction électrochimique de la pyridine, de la 2,2-bipyridine et de l'imidazole en solution de AN contenant 0,1 mol.l⁻¹ d'Et₄NPF₆ a montré des pics de réduction qui apparaissent respectivement vers -2,11 V/ECS (pour la pyridine), -2,35 V/ECS (pour la bipyridine) et -2,23 V/ECS (pour l'imidazole) [12]. Il est ainsi nécessaire de générer les RA de ces ligands afin de pouvoir les distinguer à ceux issus de la réduction des complexes avec les chlorosilanes qui est beaucoup moins cathodique.

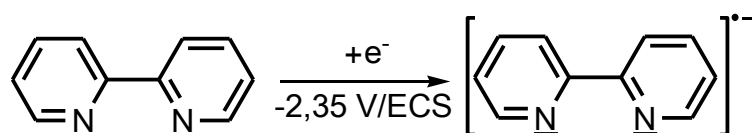


Schéma IV. 2 : Réduction du RA de la 2,2'-bipy

Ce processus de réduction monoélectronique (fixation d'un électron supplémentaire) mène aux RA (2,2'-bipy^{•-}). Ces derniers peuvent être détectés par la RPE (Figure VI. 1). Ensuite, ces radicaux subissent une redistribution de la nouvelle densité électronique.

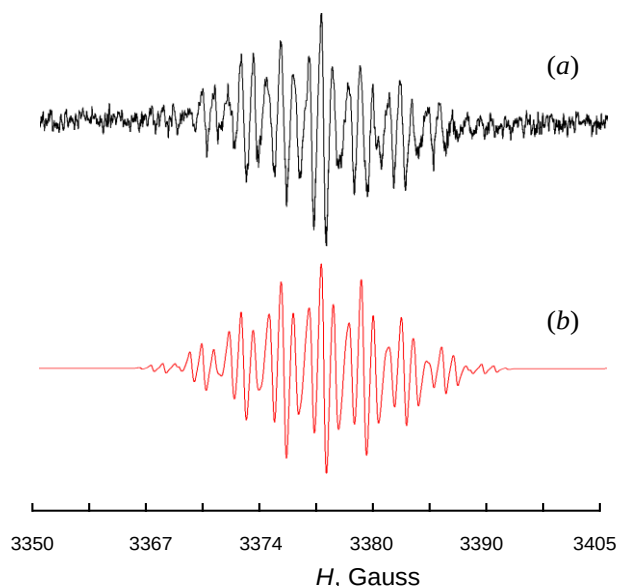


Figure IV. 1 : Spectre RPE expérimental (a) et simulé (b) du radical issu de la réduction de la 2,2'-bipy dans AN/0,1 mol.l⁻¹ de Bu₄NPF₆ à E = -2,35 V sur une électrode de Pt à T = 22 °C

La formation de ce RA par réduction électrochimique est efficace. En effet, un spectre bien résolu est obtenu (Figure IV. 1) avec les paramètres du spectromètre consignés dans le tableau IV. 1. Ce tableau est associé au schéma IV. 3 qui présente la 2,2'-bipy avec une numérotation des positions atomiques.

Tableau IV. 1 : Paramètres du spectre RPE du RA de la 2,2'-bipyridine [13]

Atomes	Position	a, G	a, G [13]
N	1,1'	2,427	2,54
H	3,3'	2,316	1,20
H	4,4'	1,043	1,05
H	5,5'	4,937	4,58
H	6,6'	0,668	0,54

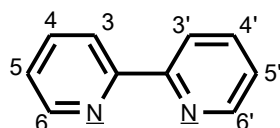


Schéma IV. 3 : Numérotation des atomes dans la molécule de la 2,2'-bipyridine

La synthèse des complexes par voie chimique semble être plus avantageuse. En effet, ces ligands sont des hétérocycles bien connus depuis longtemps en chimie de coordination des organométalliques. Leurs structures ressemblent à celle du benzène. La seule différence est qu'un (des) atome(s) de carbone est (sont) remplacé(s) par un (des) atome(s) d'azote. La présence d'atomes d'azote dans le noyau empêche une répartition uniforme de la densité électronique en raison de son électronégativité plus élevée par rapport aux carbones. Cela

provoque également une stabilisation de la résonance qui est plus forte que celle du benzène [12]. La densité électronique élevée sur N justifie le fait que ces composés organiques azotés sont très utilisés en synthèse chimique comme ligands.

Cette conjugaison dans les noyaux leur offre une place spécifique parmi les ligands silicophiles. Cela rejoint les travaux de V. Jouikov *et al.* [14] qui ont montré que la conjugaison des ligands aromatiques stabilise les chlorosilanes et davantage leurs complexes. Par analogie, la conjugaison $n-\pi$ du noyau de ces ligands entraîne une meilleure stabilité et facilite la formation de la liaison $N \rightarrow Si$.

IV.2. FORMATION DE RADICAUX SILYLES PAR REDUCTION MONOELECTRONIQUE DE COMPLEXES ENTRE UN MONOCHLOROSILANE ET UN LIGAND N-HETEROAROMATIQUE (Py - bipy - imi)

IV.2.1. Etude des complexes

Les complexes hypercoordonnés du silicium ont considérablement attiré l'attention des chimistes durant ces trente dernières années [3, 9]. L'intérêt de ces composés se trouve dans la diversité de leurs réactivités. Cela ouvre ainsi de nouvelles perspectives à la chimie de coordination. Parmi ces travaux, on peut retenir la formation de radicaux silyles dont leur importance dans la chimie moderne n'est plus à démontrer [15].

Dans un ballon contenant 40 mL d'AN, on introduit ligand (20 mmol de 2,2'-bipy, de 2,6-Cl₂Py ou d'imi) et on porte le tout sous agitation magnétique [6]. Ensuite on ajoute un excès de triéthylchlorosilane. Le mélange obtenu est ensuite analysé par la voltammétrie cyclique (Figure IV. 2) en présence de 0,1 mol.l⁻¹ d'Et₄NBF₄.

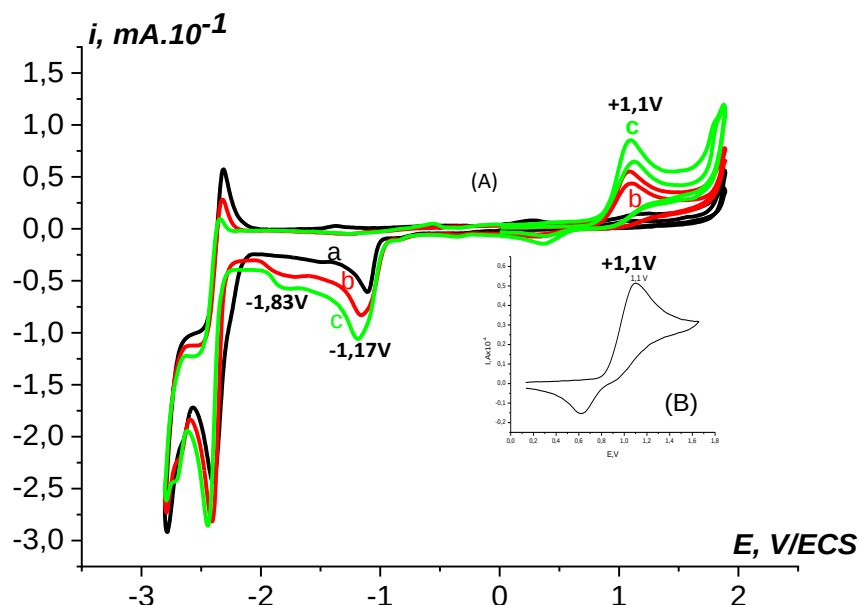


Figure IV. 2 : (A) Voltammogrammes de la 2,2'-bipy dissoute dans AN contenant 0,1 mol.l⁻¹ d'Et₄NBF₄ en fonction de l'ajout successif d'Et₃SiCl. (B) Voltammogramme d'une solution d'HCl (0,0125 M) dissout dans AN contenant 0,1 mol.l⁻¹ de Et₄NBF₄ sur électrode de CV (Ø = 3 mm) à $v = 0,5 \text{ V.s}^{-1}$

Les tableaux IV. 2–4 donnent les potentiels de réduction des complexes entre un silicophile (pyridine, 2,6-dichloropyridine (2,6-Cl₂Py) et imidazole) et un halosilane. Ainsi, on peut remarquer que le potentiel de réduction des complexes entre un halosilane et la pyridine ou l'imidazole augmente avec le nombre de groupes phényles liés à l'atome de Si.

Les complexes, entre l'Et₃SiCl et un ligand azoté (2,2'-bipy, 2,6-Cl₂Py ou imi), contiennent particulièrement un silicium pentacoordonné. L'étude par voltammétrie cyclique élargie à une série plus large de chlorosilanes confirme la silicophilie de ces ligands N-hétéroaromatiques. Les potentiels de réduction (E_p) sont donnés dans les tableaux IV. 2–4.

Tableau IV. 2 : Potentiels de réduction des complexes entre un chlorosilane et la Cl₂Py

Complexes	E_p (complexe), V/ECS	E_p (Cl), V/ECS
Et ₃ SiCl•Cl ₂ Py	-1,4	1,1
Ph ₃ SiCl• Cl ₂ Py	-2,2	1,1
Ph ₂ SiCl ₂ • Cl ₂ Py	-2,1	1,1

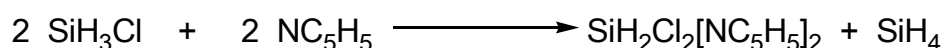
Tableau IV. 3 : Potentiels de réduction des complexes entre un chlorosilane et la 2,6-DCPy

Complexes	Ep (complexe), V/ECS	Ep(Cl ⁻), V/ECS
Et ₃ SiCl•DCPy	-1,7	1,1
BenMe ₂ SiCl•DCPy	-1,729	1,1

Tableau IV. 4 : Potentiels de réduction des complexes entre un halosilane et l'imidazole

Complexes	Ep (complexe), V/ECS	Ep (Cl ⁻ ou F ⁻), V/ECS
Et ₃ SiCl•imi	-1,4	1,1
Ph ₃ SiCl•imi	-2, 1	1,1
Ph ₂ SiCl ₂ •imi	-1, 9	1,1
PhMe ₂ SiCl•imi	-1,4	1,1
Ph ₂ SiF ₂ •imi	-1,5	1,7 (pic de F ⁻)

La réaction de formation de tels complexes est généralement en compétition avec la réaction de dismutation des chlorosilanes en présence de bases aminées. Cette réaction parasite est également connue dans la littérature [3]. Cela explique en grande partie les faibles rendements obtenus. Par exemple, un processus de dismutation Si–H se produit lorsque SiH₃Cl est ajouté à un excès de pyridine pour donner un complexe de silicium hexacoordonné (Equation IV. 1).

**Equation IV. 1 :** Dismutation d'halosilanes en présence d'une base azotée

Nous savons, d'une part, que l'agent nucléophile ajouté (bipyridine ou une autre base azotée) dans la solution favorise l'hydrolyse rapide des halosilanes. Ce qui pose des difficultés majeures pour la formation de ces complexes.

La stabilité relative de tels complexes généralement octaédriques dépend de la différence d'énergie entre les structures tétraédriques du chlorosilane (R₁R₂R₃SiCl), de la densité électronique sur l'hétéroatome (N donneur) mais particulièrement des exigences stériques des molécules donneuses et des interactions répulsives intramoléculaires qui en résultent.

IV.2.2. Formation *in situ* de RA silyles

Les complexes hexacoordinnés $\text{Et}_3\text{SiCl}\cdot\text{bipy}$ (noté X, Figure IV. 3), $\text{Et}_3\text{SiCl}\cdot(\text{py})_2$ et $\text{Et}_3\text{SiCl}\cdot(\text{imi})_2$, peuvent se réduire pour donner un RA détectable par RPE [6], qui perd à son tour l'anion chlorure Cl^- pour donner un radical neutre correspondant.

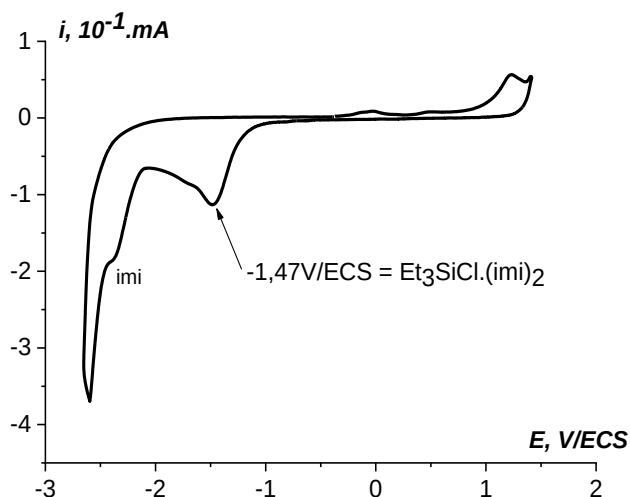


Figure IV. 3 : Voltammogrammes cycliques de l'imidazole en présence d' Et_3SiCl (0,05 M) dans $\text{AN}/0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Me_4NPF_6 sur une électrode de CV ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) à $0,5 \text{ V/s}$. $E_0 = 0$; $E_1 = -3$; $E_2 = 1,5$ et $E_4 = 0$.

Une fois le radical ($\text{X}^\bullet$) formé, il peut se dissocier pour donner la 2,2'-bipy et le radical trialkylsilyle ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Si}^\bullet$) [8, 11]. La formation de ce dernier peut être mise en évidence par la RPE en utilisant un piège aux radicaux comme le α -phényl-N-tertbutylnitrone (PBN) qui donne un produit radicalaire stable et qui montre trois doublets en RPE (Schéma IV. 4) [16].

L'apparition de Cl^- peut être vue par le pic de son oxydation vers $E_p = 1,1 \text{ V/ECS}$ (Figure IV. 2–3). Ce pic est absent avant réduction du complexe. Il correspond alors au pic d'oxydation de HCl seul dans ces mêmes conditions.

Ces radicaux peuvent :

- Se dimériser pour donner un disilane (R_3SiSiR_3) ;
- Réagir avec un autre radical ;
- Ou s'immobiliser sur la surface de l'électrode de travail.

D'une part, cette immobilisation peut se faire par réduction des C_{sp^2} sur la surface du CV qui conduit à la formation des carbanions. Ces derniers, présents sur cette surface, substituent les Cl des chlorosilanes. D'autre part, ces silicophiles (bipy, Py, imi), dits de Bassindale [17, 18], activent facilement les chlorosilanes par la complexation en les rendant

ainsi plus réactifs. Ils sont connus pour faciliter les réactions de types S_N2 sur les chlorosilanes. Une substitution nucléophile du genre sans activation directe du chlorosilane est largement développée dans le chapitre V suivant.

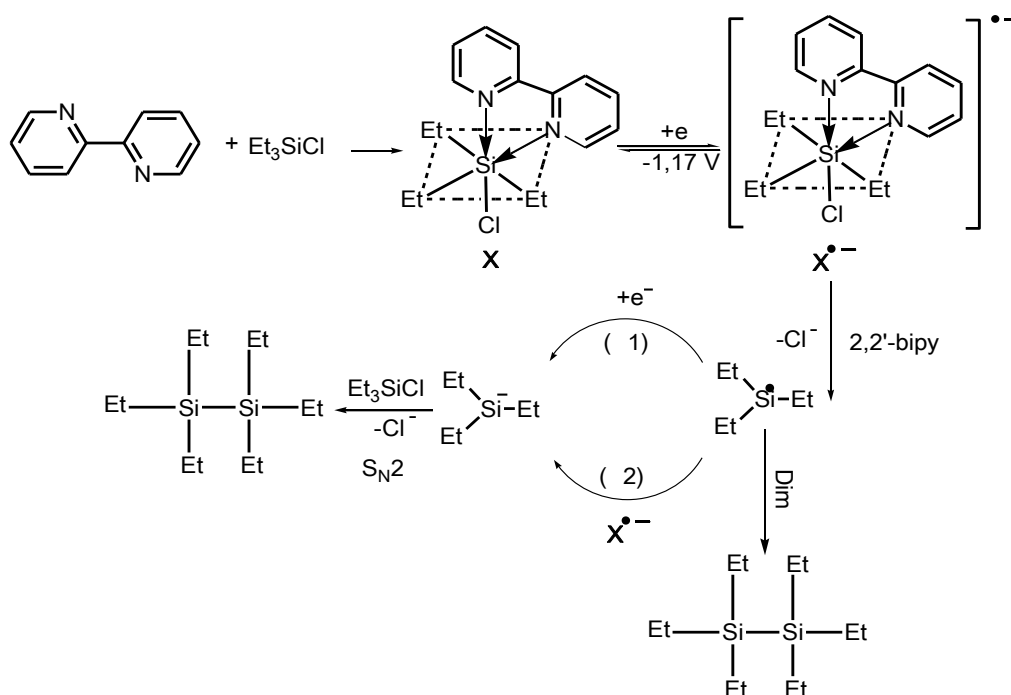


Schéma IV. 4 : Formation et réduction du complexe $\text{Et}_3\text{SiCl}\cdot\text{bipy}$

L'ajout de 3 mmol.L^{-1} d' Et_3SiCl dans une cellule de RPE contenant 1 mmol.L^{-1} de 2,2'-bipy et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Bu_4NPF_6 dissous dans AN a permis d'enregistrer le spectre RPE des espèces paramagnétiques (Figure IV. 4) en solution. Le système est polarisé à un potentiel $E = -1,17 \text{ V/ECS}$ à $T = 22^\circ\text{C}$ par une électrode de Pt. Le facteur g et la largeur du spectre sont pratiquement similaires à ceux du spectre de la 2,2'-bipy (Figure IV.1) notifiant ainsi la formation d'un radical similaire à partir de la 2,2'-bipy. En tenant compte de la formation de liaison dative $\text{N}\rightarrow\text{Si}$, le spectre simulé donne pratiquement les mêmes constantes hfc (*hyperfine coupling*) avec des différences comparables à l'incertitude près de l'expérience.

Le spectre expérimental présente un aspect similaire avec le spectre simulé du radical venant de la réduction de la 2,2'-bipy en présence d' Et_3SiCl de la figure IV. 4. Ce dernier prend en compte les deux atomes d'azote, et leur interaction avec l'atome de silicium lors de la complexation. Cela permet ainsi de mettre en évidence le caractère bidentate et chélatant de la bipyridine.

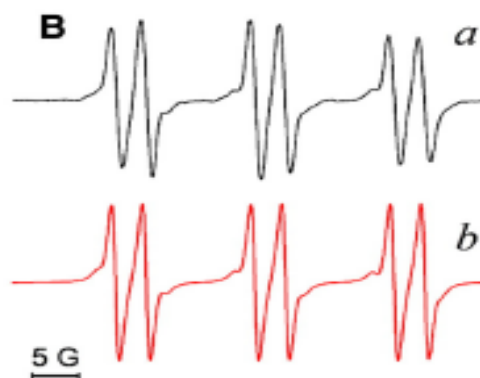


Figure IV. 4 : Spectre RPE expérimental (a) et simulé (b) d'un radical issu de la réduction d' $\text{Et}_3\text{SiCl}\cdot\text{bipy}$ en présence de PBN dans AN/ $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Bu_4NPF_6 à $E = -1,17 \text{ V}$ sur une électrode de Pt à $T = 22^\circ\text{C}$. $g = 2,0034$; $2 \times a(\text{N}) = 7,5 \text{ G}$ et $a(^{29}\text{Si}) = 79 \text{ G}$

En effet, les paires d'électrons des deux N dans la 2,2'-bipy se trouvent dans le plan nodal par rapport aux électrons du système π et donc ne participent pas beaucoup aux interactions spin-orbitales. Donc leur engagement dans une coordination dative avec les centres électrophiles $\text{Si}^{\delta+}$ et H^+ de l'électrolyte ou bien avec un autre accepteur ne doit pas provoquer de changements dans le spectre RPE. C'est ce qui explique que le spectre RPE de $\text{X}^\cdot$ et celui de la 2,2'-bipy présentent des allures et des constantes hfc similaires [13].

IV.3. ETUDE D'AUTRES LIGANDS DERIVES DE LA PYRIDINE

IV.3.1. Hypercoordination attendue des dérivés de la pyridine

Le regain d'intérêt, sans cesse croissant vis-à-vis des complexes silylés, s'est rapidement matérialisé par de nombreux travaux sur des composés à base d'halosilane dans plusieurs domaines [19-23].

Dans les mêmes conditions que précédemment, nous avons considéré la complexation entre un chlorosilane et des ligands poly(tri- ou tétra-)dentates dérivés de la Py et de la bipy. Les ligands étudiés ici sont le 2,2'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1,1-diphényléthanethiol) (L_1), le 3,3'-(bipyridine-2,6-diyl)bis(1,1-diphénylpropane-1-thiol) (L_2) et le 2,2'-(2,2'-bipyridine-6,6'-diyl)bis(1,1'-diphényléthanethiol) (L_3). Ces ligands paraissent être de bons silicophiles car dérivant de la pyridine et peuvent étendre la sphère de coordination du silicium central par des interactions datives $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ et $\text{S} \rightarrow \text{Si}$. Cela accroît fortement la réactivité de leurs RA avec un Si hypercoordonné. Le schéma IV. 5 montre le renforcement de cette sphère de

coordination (en pointillés orange) attendu de ces trois ligands qui sont soit tridentates (a : $\rightarrow L_1$ et b : $\rightarrow L_2$) ou soit tétradentate (c : $\rightarrow L_3$).

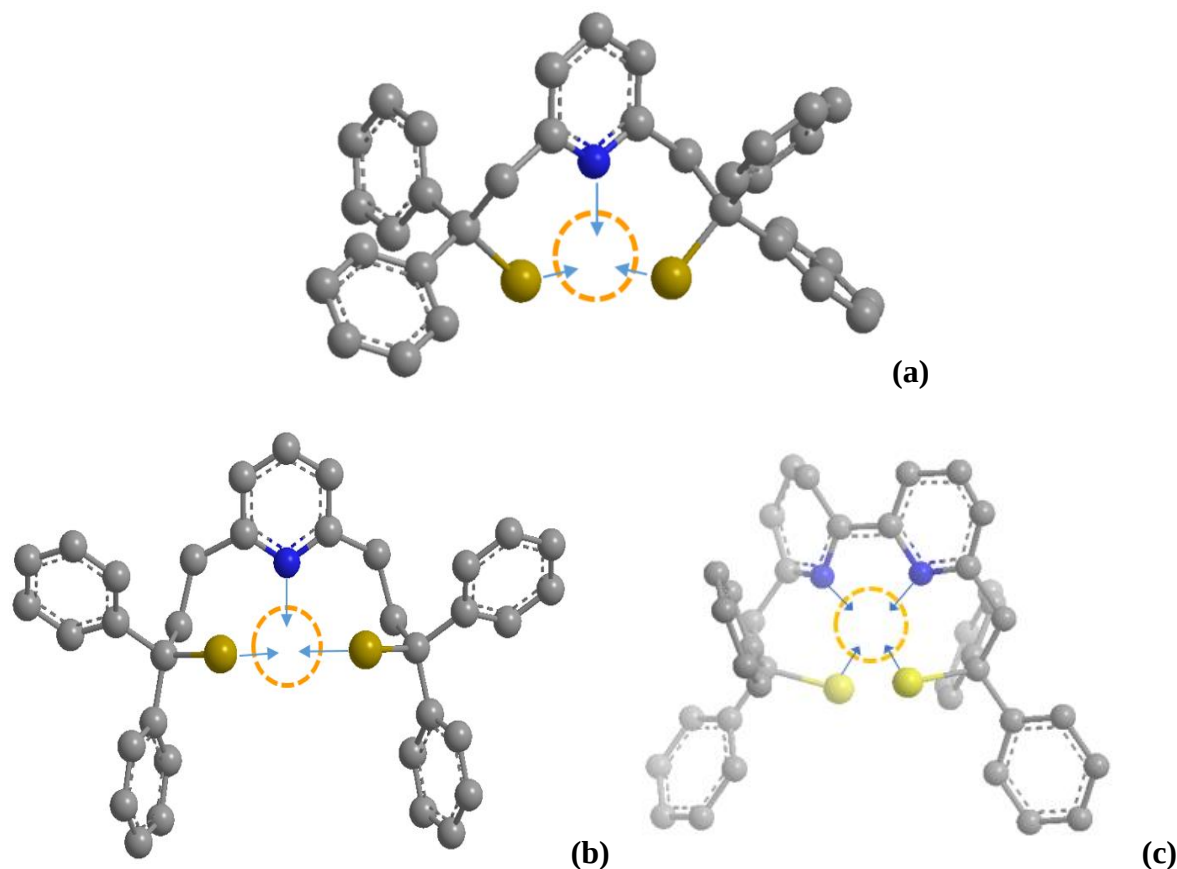


Schéma IV. 5 : Sphère de coordination attendu du silicium par les ligands L_1 , L_2 et L_3

Le chlorosilane utilisé est le dichlorodiméthylsilane. Ce choix vient du fait qu'il n'est pas monochloré [8] et est l'un des plus simples de par sa petite taille comparée à l' Et_3SiCl .

IV.3.2. Formation *in situ* de RA silyles à partir des complexes entre le Me_2SiCl_2 et les dérivés de la pyridine (L_1 , L_2 et L_3)

L'intérêt porté sur ces ligands vient du fait qu'ils respectent un certain nombre de critères qui sont très favorables à la complexation et donc à la formation *in situ* de RA :

D'abord, la densité électronique de l'atome d'azote doit être élevée afin qu'ils soient de bons donneurs électroniques. Cela exige des substituants à effet inductif positif se situant à des positions 1 et 6 (sites nucléophiles) de l'atome d'azote (N) du noyau de pyridine.

Ensuite, le ligand doit induire une stabilité accrue du chlorosilane par extension de sa sphère de coordination (hypercoordination).

Enfin, le liand doit être moins encombrant et le chlorosilane ne doit pas comporter de liaison Si–H afin d'éviter une dismutation (Equation IV. 1).

L'utilisation de ces ligands (L_1 – L_3) permet de tester une complexation plus développée et renforcée par la chélation latérale des deux groupements thiols SH non réductibles.

Le schéma IV. 6 montre trois ligands qui répondent aux mieux aux critères cités précédemment pour la complexation avec un chlorosilane adéquat, le dichlorosilane. Par la la voltammétrie cyclique, nous allons tester la formation des complexes des ligands dérivés de la pyridine (L_1 , L_2 et L_3) avec le Me_2SiCl_2 .

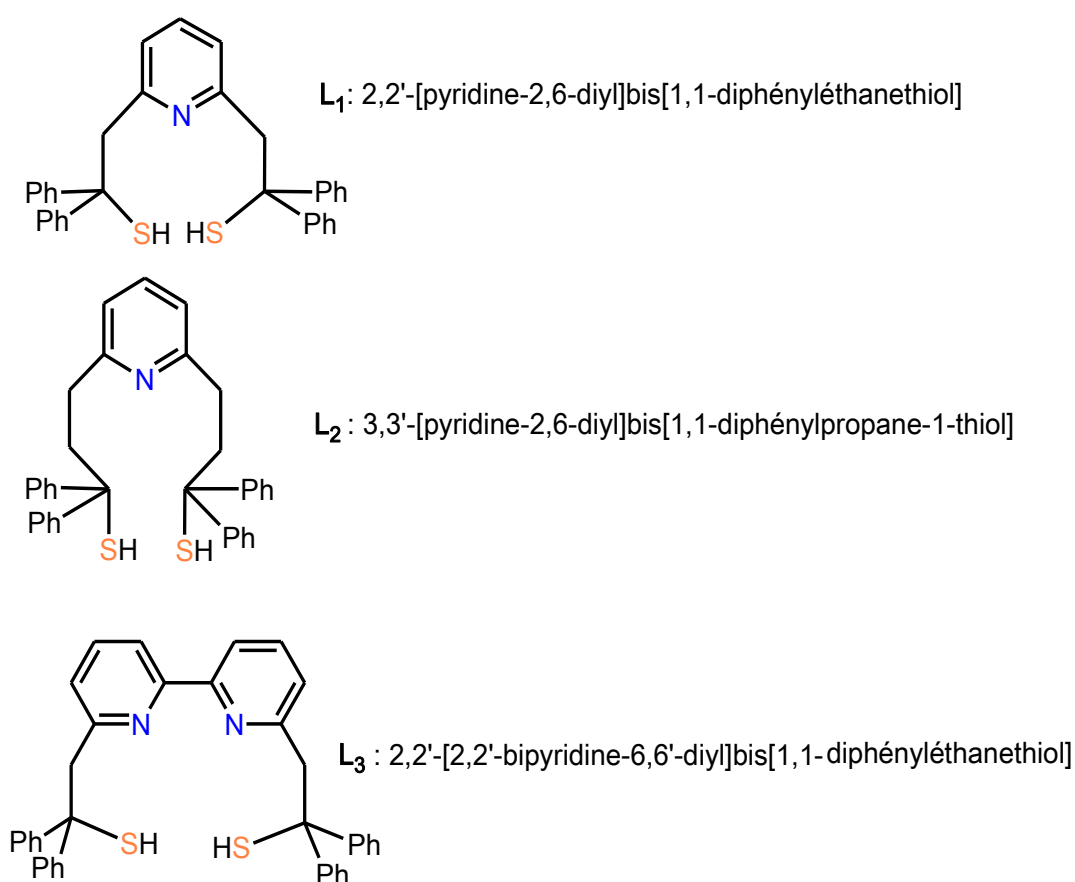


Schéma IV. 6 : Ligands N-hétéroaromatiques dérivés de la pyridine (L_1 et L_2) et de la 2,2-bipyridine (L_3)

L'ajout d'alumine Al_2O_3 activé nous permet d'absorber l'humidité résiduelle et les impuretés dans la solution. L'étude par voltammétrie de ces ligands dérivés de pyridine et de la bipyridine a été faite en solution dans 2,5 mL d'AN contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Bu_4NPF_6 .

Nous avons d'abord commencé par l'étude anodique des ligands L_1 , L_2 et L_3 afin de vérifier le caractère donneur des ligands. Les voltammogrammes obtenus montrent pics d'oxydation irréversibles E_{pox} qui apparaissent vers 2,0, 1,8 et 1,8 V/Ag/AgCl respectivement.

L'augmentation de la concentration du ligand entraîne une augmentation linéaire de l'intensité du pic. Ce qui correspond au caractère diffusionnel du processus. L'ajout du ferrocène dont le potentiel connu (0,4 V/ECS) comme une référence interne pour exprimer les potentiels par rapport à ECS. Cela permet aussi de palier à l'imperfection probable de nos électrodes. Les figures IV. 5–7 montrent les voltammogrammes d'oxydation de L_1 – L_3 .

Les pré-pics observés vers 1,42 V sur les voltammogrammes d'oxydation des ligands sont probablement dus à l'adsorption des groupements thiols sur l'électrode de travail.

L'absence de pic de réduction dans la zone cathodique prouve que les ligands et aucune autre espèce en solution se réduisant dans cette plage de potentiels. Ainsi cette courbe nous sert aussi, pour la suite de ligne de base dans la zone cathodique (Figure IV. 8–10).

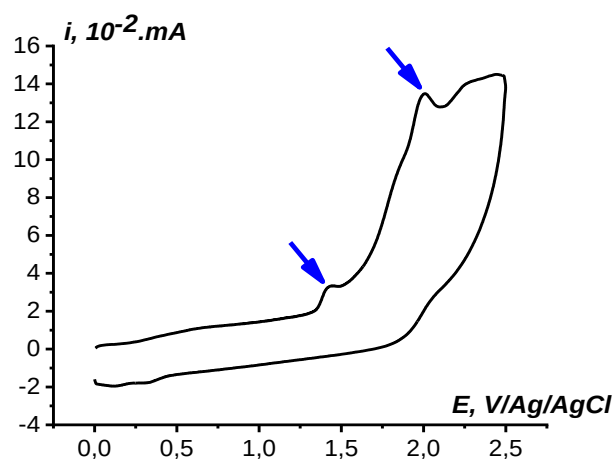


Figure IV. 5 : Oxydation de 7 mmol du ligand L_1 dans AN/0,1 mol.l⁻¹ de sur une électrode de CV ($\varnothing = 3$ mm) à 0,1 V/s

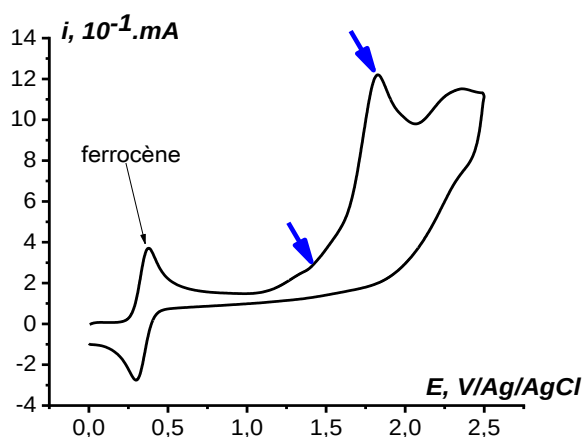


Figure IV. 6 : Oxydation de 7 mmol du ligand L_2 dans AN/0,1 mol.l⁻¹ de Bu₄NPF₆ sur une électrode de CV ($\varnothing = 3$ mm) à 0,1 V/s

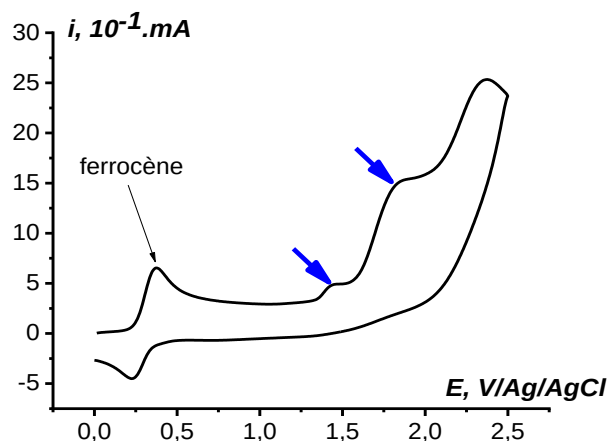


Figure IV. 7 : Oxydation de 7 mmol du ligand L_3 dans AN/ $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Bu_4NPF_6 sur une électrode de CV ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) à $0,1 \text{ V.s}^{-1}$

Dans cette solution d'AN avec $0,1\text{M}$ de Bu_4NPF_6 et le ligand (7 mmol.L^{-1}), on ajoute du Me_2SiCl_2 afin de confirmer la formation de complexes avec les ligands L_1 , L_2 et L_3 .

L'apparition d'un nouveau pic, dans le cas du ligand L_1 vers $-1,1 \text{ V}$ vs Ag/AgCl ($1,48 \text{ V/ECS}$) à $v = 100 \text{ mV/s}$ montre qu'un nouveau système redox s'est formé (Figure IV. 8–10). D'autant plus que la réduction de ce dernier s'effectue vers des potentiels beaucoup plus cathodiques, de l'ordre de $-2,7 \text{ V/ECS}$. La formation d'un précipité dès la première goutte de diméthyldichlorosilane vient corroborer cette hypothèse de formation de nouveau complexe peu soluble dans l'AN.

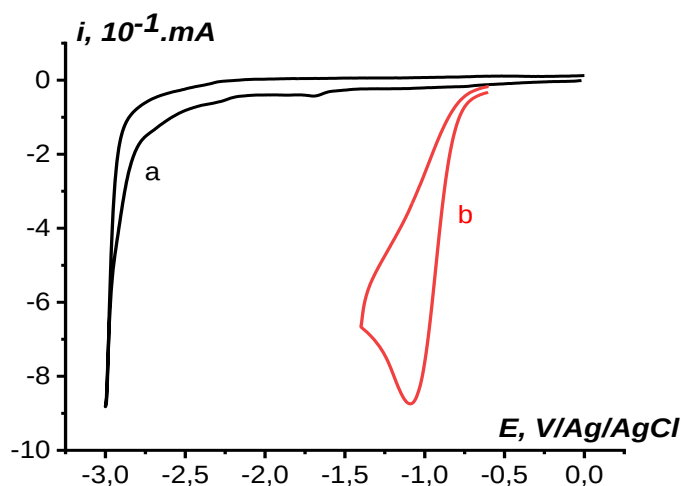


Figure IV. 8 : (a) Ligne de base, (b) réduction du complexe $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot L_1$ (1 mmol.L^{-1}) dans AN/ $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ d' Et_4NBF_4 sur électrode de CV ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) à $0,1 \text{ V.s}^{-1}$

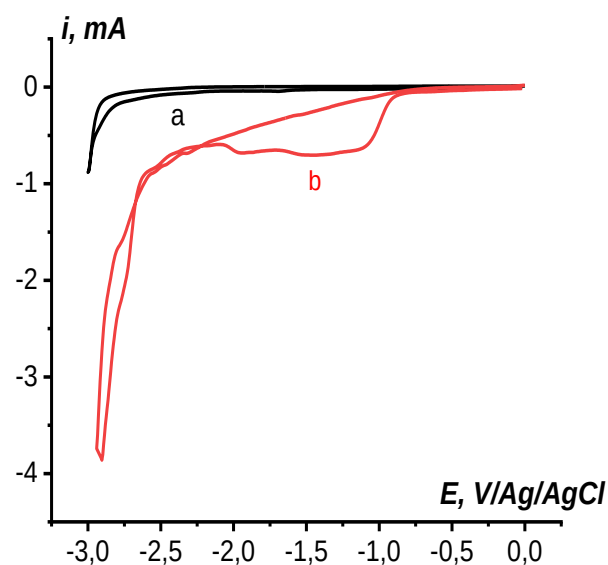


Figure IV. 9 : (a) Ligne de base, (b) réduction du complexe $\text{Me}_2\text{SiCl}_2\cdot\text{L}_2$ (1 mmol.L^{-1}) dans AN/ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d' Et_4NBF_4 sur électrode de CV ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) à $0,1 \text{ V.s}^{-1}$

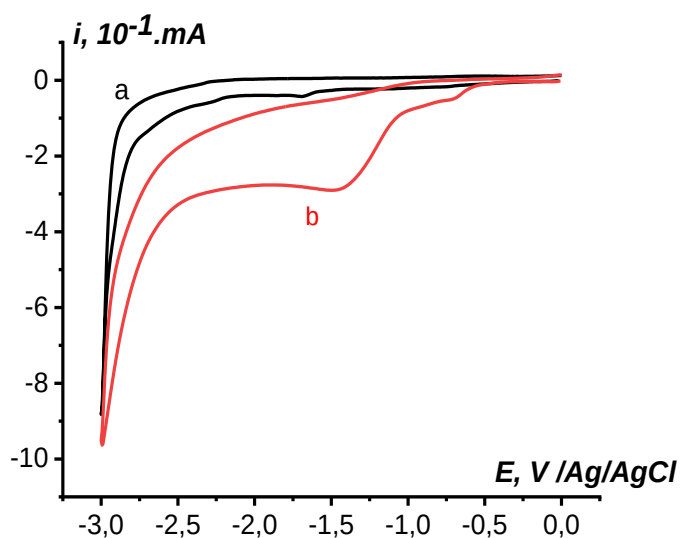


Figure IV. 10 : (a) Ligne de base, (b) réduction de $\text{Me}_2\text{SiCl}_2\cdot\text{L}_3$ (1 mmol.L^{-1}) dans AN/ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d' Et_4NBF_4 sur une électrode de CV ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) à $0,1 \text{ V.s}^{-1}$

Les centres donneurs N et S sont séparés par un pont méthylénique ($-\text{CH}_2-$) dans L_1 et L_3 tandis qu'on a un groupe éthylénique ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) dans le cas de L_2 . La différence de chaîne aliphatique séparatrice des donneurs (N aromatique et le groupement thiol) ne favorise en rien la complexation d'autant plus que L_2 est moins donneur électronique du fait de son potentiel d'oxydation plus élevé.

Avec les ligands L_1 , L_2 et L_3 , les voltammogrammes montrent des pics irréversibles, respectivement, vers -1,1 ; -1,2 et -1,4 V vs Ag/AgCl (Figure IV. 8–10). Donc le phénomène de complexation a lieu. Cependant ces pics disparaissent dès le deuxième cycle de balayage. En effet, les RA du complexe $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot \text{L}_{i(2-3)}$ se dissocient très vite dans les conditions de l'expérience. Les radicaux ainsi formés peuvent se greffer sur la surface de CV ou former des oligomères se déposant sur la surface de l'électrode. Cela entraîne sa passivation rapide à partir du deuxième cycle de balayage. En plus de ce phénomène, les groupements thiols (SH) sont adsorbables par la surface de l'électrode de CV. Donc ces ligands sont bien favorables à la formation de complexes avec le dichlorosilane. On note par contre que cette couche de passivation ne résiste pas au lavage par ultrason.

L'élargissement de la plage de potentiel montre que le chlorosilane (Me_2SiCl_2) et le ligand se sont réagi entre eux et confirmant la formation d'un produit de réaction l'apparition des pics observés (-1,1 ; -1,2 et -1,4 V vs Ag/AgCl) aux figures IV. 9–10.

Pour favoriser la complexation dans le cas ces ligands, on a pensé à l'utilisation de co-réactifs silicophiles comme l'hexaméthylphosphoramide (HMPA), le DMF ou encore de quantités catalytiques de fluorure F^- . Ils sont utilisés pour augmenter l'électrophilie de Si dans les chlorosilanes via la formation d'un intermédiaire pentacoordonné [17]. Cependant, l'ajout du co-réactif dans le milieu réactionnel n'améliore ni les rendements chimiques ni la stabilité du complexe.

On appelle, communément, ces types de ligands des amines encombrées. En effet, ils sont nettement moins nucléophiles tout en restant basiques. Cela est dû, surtout, au fait que le proton H^+ est le plus petit et il est par conséquent nettement moins sensible à l'encombrement stérique de la base.

CONCLUSION

La réduction électrochimique des complexes de diméthylchlorosilanes avec des ligands redox-actifs tels que le 2,2'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1,1-diphényléthanethiol), le 3,3'-(bipyridine-2,6-diyl)bis(1,1-diphénylpropane-1-thiol) et le 2,2'-(2,2'-bipyridine-6,6'-diyl)bis(1,1'-diphényléthanethiol) se produit de manière monoélectronique à des potentiels modérément négatifs, $E \simeq -1$ V/ECS (dans AN/0,1 mol.l⁻¹ Bu₄NBF₄).

Cette étude montre alors que l'extension de la sphère de coordination du Si dans ses dérivés organiques favorise leur électrophilie dans les composés hypercoordonnés avec les ligands tri-/tétradentates chélatants. Les sites azotés sont assez nucléophiles et s'adonnent ainsi à des liaisons de type N→Si et S→Si. Les complexes Me₂SiCl₂•L₁, Me₂SiCl₂•L₂, et Me₂SiCl₂•L₃ ne sont pas assez stables pour permettre leur isolation. Ils se réduisent à des potentiels peu cathodiques avec rupture monoélectronique de la liaison Si–Cl. Ainsi la réduction de ces complexes offre un moyen pratique de générer des radicaux silyles à proximité immédiate de l'électrode, ce qui favorise leur addition efficace aux zones insaturées de CV. Pour le ligand L₃ sa complexation pourrait être plus efficace avec un électrophile d'atome central de plus grande taille comme les chlorogermanes. Cet aspect reste à étudier.

REFERENCE

- [1] Y. Apeloig et M. Kasni, *The Chemistry of organic silicon compounds*, New York : Wiley & Sons, 1998.
- [2] M. A. Brook, *Silicon in organic, organometallic and polymer compounds*, New York : Wiley & Sons, 2000.
- [3] W. Weber, *Silicon Reagents for organic Synthesis*, Berlin : Springer-Verlag, 1983.
- [4] E. W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, London : Butterworths, 1981.
- [5] V. V. Jouikov, «Electrochemical reactions of organosilicon compounds,» *Rus. Chem. Rev.*, vol. 66, pp. 509-540, 1997.
- [6] M. Dieng, J. Simonet et V. Jouikov, «Silylation of carbon surfaces through electrochemical réduction of 2,2-bipy R_3SiCl adducts,» *Electrochem. Com.*, vol. 53, pp. 33-36, 2015.
- [7] J. Y. Corey et R. West, «Triphenyl(bipyridyl)siliconium Ion,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, pp. 4034-4035, 1963.
- [8] M. Dieng, D. G. Sall et V. Jouikov, «Complexes of germanium chlorides (R_nGeCl_{4-n} ; $n = 0-3$; $R = Me, Ph$) with redox active N-heteroaromatic ligands : an electrochemical study,» *Main Group Met. Chem.*, vol. 35, pp. 141-151, 2012.
- [9] P. Boudjouk, S. Kloos, B. K. Kim, M. Page et D. Thweatt, «An unexpected redistribution of trichlorosilane. Synthesis, structure an unexpected redistribution of trichlorosilane. Synthesis, structure,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 8, pp. 877-880, 1998.
- [10] H. Fleischer, K. Hensen et T. Stumpf, «The First SH-Complex, Dihydridotetrakis(3-picoline)silicon Dichloride–Tetrakis(chloroform), $[H_2Si(3pic)_4]Cl_2 \cdot 4CHCl_3$: Formation, Chemical Equilibria, and Structural Investigation by NMR Spectroscopy and Single-Crystal X-ray Diffraction,» *Chem. Ber.*, vol. 129, pp. 765-771, 1996.
- [11] M. Dieng, *Electrochimie des composés organiques hypervalents du silicium*, Thèse de doctorat unique, Dakar : Université Cheikh Anta Diop de Dakar (UCAD), 2014.
- [12] G. W. Fester, J. Wagler et K. Brendler, «Stable trichlorosilane–tyridine adducts,» *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 32, p. 5020-5023, 2008.
- [13] J. C. M. Henning, «N-Hyperfine structure in ESR spectra of heterocyclic anions,» *J. Chem. Phys.*, vol. 44, pp. 2139-2155, 1966.
- [14] V. Jouikov, C. Biran, M. Bordeau et J. Dunogues, «Homogeneous redox catalysed reduction of chloromethyldimethylchlorosilane,» *Electrochim. Acta*, vol. 45, pp. 1015-1021, 1999.
- [15] A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochimie : Principes, méthodes et applications*, Paris : Masson, 1983.
- [16] J. Simonet et V. Jouikov, «An innovative anodic approach for efficient immobilization of an acetylenic triple bond via silicon-carbon bond scission,» *Electrochem. Commun.*, vol. 93, pp. 49-52, 2018.

- [17] A. R. Bassindale et P. G. Taylor, Reaction mechanisms of nucleophilic attack at silicon. In : (Eds) S. Patai, Z. Rappoport, The chemistry of organic silicon compounds., New York : Wiley, 1989.
- [18] A. Farhati, Fonctionnalisation covalente des conducteurs solides (matériaux carbonés) pour les applications électrochimiques., Thèse de doctorat, Rennes : UR1, 2019.
- [19] A. R. Bassindale, D. Parke, J. G. Taylor et R. Turtle, «Kinetic and mechanistic study of nucleophilic substitution at a pentacoordinated silicon atom,» *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 635, pp. 1288-1294, 2009.
- [20] A. R. Bassindale, M. Sohail, P. G. Taylor, A. A. Korlyukov et D. E. Arkhipov, «Four independent structures of a pentacoordinate silicon species at different points on the Berry pseudorotation pathway,» *Chem. Com.*, vol. 46, pp. 3274-3276, 2010.
- [21] A. R. Bassindale, M. Pourny, P. G. Taylor, M. B. Hursthouse et M. E. Light, «Fluoride-ion encapsulation within a silsesquioxane cage,» *Angew. Chem.*, vol. 42, pp. 3488-3494, 2003.
- [22] K. Hensen, A. Lemke, T. Stumpf, M. Bolte, H. Fleischer, C. R. Pulham, R. O. Gould et S. Harris, «Synthesis and Structural Characterization of (1,4-Dihydropyrid-1-yl)aluminum Complexes,» *Inorganic Chem.*, vol. 38, pp. 4700-4704, 1999.
- [23] K. Hensen, T. Stumpf, M. Bolte, C. Nather et H. Fleischer, «Experimental Investigations and ab Initio Studies on Hexacoordinated Complexes of Dichlorosilane,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 10402-10408, 1998.

CHAPITRE V : La cathode, un nucléophile dans la réaction avec les halo- et pseudo-halosilanes

INTRODUCTION

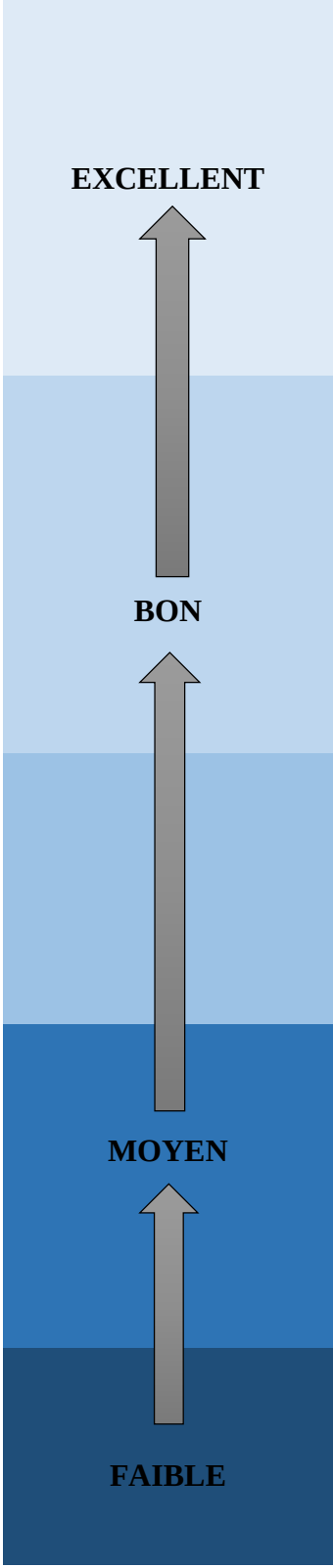
La silylation de matériaux, une modification spécifique de diverses surfaces, très recherchée et étudiée au quotidien, a connu un essor considérable et industriel moderne. Elle a fourni de nombreuses applications et a entraîné l'utilisation de ces surfaces en technologie. Parmi lesquelles on peut citer : les capteurs chimiques et biologiques [1], les dispositifs électroluminescents [2], la microélectronique et l'électronique moléculaire [3] et la protection contre la corrosion [4]. Etant donné qu'une telle silylation nécessite généralement la présence d'hydrogène actif ($-OH$, $-NH$ et $-SH$) sur la surface du matériau à modifier, les substrats carbonés (CV, graphite, graphite pyrolytique hautement orienté (*highly oriented pyrolytic graphite*, HOPG), nanotubes de carbone (*carbon nanotube*, CNT)) sont donc les moins convenables et moins utilisées pour cette silylation [5].

Effectivement, Gelest, un des leaders industriels de produits silylés avancés et de la silylation de surfaces, a récemment publié une liste de matériaux classés dans l'ordre croissant de leur facilité de silylation [5], reproduit dans le tableau V. 1.

On voit bien que le graphite et le noir de carbone (et donc toutes les formes nano du carbone : fullerènes, graphène, *carbon nanotube* (CNT), etc.) sont les matériaux les plus difficiles à silyler, malgré leur importance dans les technologies modernes. Ce problème vient du fait que la silylation classique se fait avec formation d'un pont $Si-O-C$ (Schéma V.1). Les substrats ne possédant pas des groupements OH , $COOH$, $C=O$ et CHO , comme les matériaux parfaitement carbonés (c'est à dire non-oxydés) mentionnés ci-dessus (Tableau V. 1), ne sont donc pas convenables pour ce type de greffage. De plus, les liaisons $Si-O-C$ sont susceptibles d'être facilement rompus en présence de bases ou d'ions F^- [6]. Ce qui réduit fortement l'utilité des interfaces ainsi silylées. Ce serait donc très avantageux de développer une alternative s'appuyant sur une autre méthode de greffage et basée, par exemple, sur la formation de liaison $Si-C$. En effet, c'est une liaison assez stable qui ne subit pas de rupture sous l'action des ions fluorures [6].

Cependant, malgré tous ces avantages, la formation de cette liaison demande des conditions assez spécifiques, réalisables à l'échelle du laboratoire (éthers comme solvants, utilisation de $BuLi$, etc.) mais pas très compatibles avec une production en grande échelle [6].

Tableau V. 1 : Facilité de silylation de différents matériaux : https://www.gelest.com/wp-content/uploads/Good-PDF-brochures-Hydrophobicity_Catalog.pdf [5]

	SUBSTRATS
	Silice
	Quartz
	Verre
	Aluminium (AlO(OH))
	Aluminosilicates (par exemple argile)
	Silicium
	Cuivre
	Etain (SnO)
	Talc
	Oxydes organiques (comme Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃)
	Acier, Fer
	Amiante
	Nickel
	Zinc
	Plomb
	Marbre, craie (CaCO ₃)
	Gypseum (CaSO ₄)
	Barytes (BaSO ₄)
	Graphite
	Noir du carbone

Ainsi, la silylation d'une surface carbonée (Si–O–C) en utilisant le graphite oxydé [6] ou du nanotube de carbone multi-parois (MWCNT) hydroxylé [7] a été rapportée. Par contre le greffage covalent silicium–carbone (Si–C) par un processus radicalaire est réalisé pour la première fois qu'en 2012 par Simonet *et al.* [8, 9]. Ces auteurs ont montré la possibilité de fonctionnaliser des substrats carbonés par réduction de dérivés halogénés.

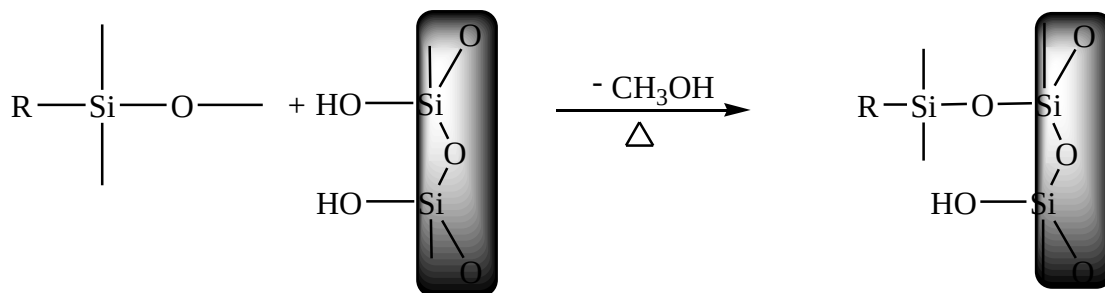


Schéma V. 1 : Dépôt sec du silane sur les matériaux à base de silice

D'autres auteurs ont réalisé la silylation photochimique de matériaux carbonés. C'est le cas de T. Akasaka *et al.* qui ont rapporté la silylation photochimique du fullerène à la fin des années 90 [10]. Six ans plus tard, T. Hemraj-Benny *et al.* ont réalisé la silylation photochimique de SWCN en utilisant le $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ et des radicaux silyles formés à partir du Ph_6Si_2 comme précurseurs [11].

Dans notre laboratoire, Jouikov *et al.* [12] ont réalisé le greffage de radicaux silyles sur une surface de l'électrode de graphite en utilisant la catalyse par métaux de transition afin de générer des radicaux silyles en solution. Ces radicaux formés vont se fixer sur la surface de l'électrode de travail. Cette méthode de greffage radicalaire est aussi utilisée pour la fonctionnalisation des métaux nobles (Au, Pt, Ag, Cu, etc.), mais le mécanisme de ce processus de greffage n'est pas encore entièrement illuminé.

Par la suite, Dieng *et al.* [13] ont synthétisé des complexes de chlorosilanes avec des ligands aromatiques azotés électroactifs afin de réduire la barrière énergétique. Le complexe obtenu se réduit à un potentiel environ 1 V moins négatif par rapport à celui de réduction du chlorosilane correspondant. Cette réduction du complexe entraîne la formation d'un radical anion qui, à son tour, va se dissocier pour donner un radical silyle détectable par la RPE en utilisant le PBN. Ce radical va s'immobiliser sur la surface de l'électrode de CV selon le mécanisme suivant (Schéma V.2).

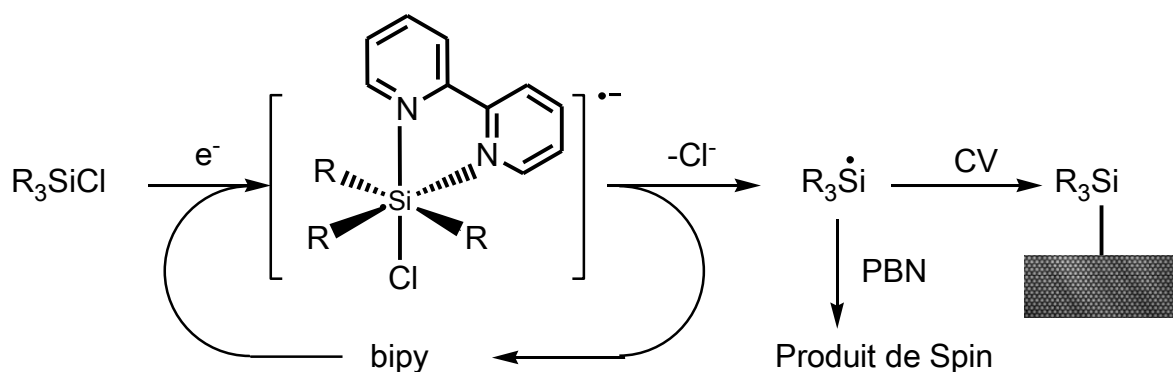


Schéma V. 2 : Réduction d'un chlorosilane catalysée par la 2,2'-bipy

La conversion de sites radicalaires, formées lors de la première étape de réduction, en sites nucléophiles (Schéma V. 3) n'est pas montrée afin de simplifier le schéma.

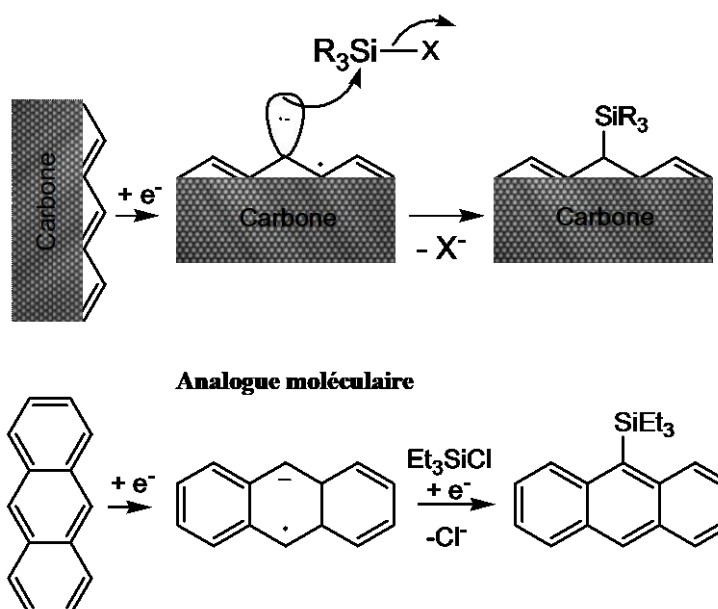


Schéma V. 3 : Electrogreffage par réduction du substrat carboné [14] et processus modélisé en chimie moléculaire

Nous nous sommes donc amené à élaborer une méthode alternative d'immobilisation covalente des groupements silyles divers sur différentes surfaces avec la formation d'une liaison Si-C. Pour ce faire nous avons :

- d'une part, exploité la forte électrophilie du silicium dans de nombreux substrats commerciaux, disponibles et à bon marché tels que chlorosilanes, alcoxysilanes, silyltriflates, silylamines etc.
- Et d'autre part, réalisé l'activation nucléophile cathodique de substrats graphitiques.

Cette technique doit permettre de générer une surface polynucléophile en présence de ces précurseurs silylés (chlorosilanes, alkoxy-silanes, silyltriflates) difficilement réductibles (Schéma V. 3).

Dans cette partie, nous allons utiliser la méthode décrite par Simonet *et al.* [15] pour réaliser le greffage de composés silylés (silyltriflates, chlorosilanes et alkoxy-silanes) sur une surface carbonée (carbone vitreux, graphite). Ensuite nous allons présenter et de discuter les résultats obtenus.

V.1. DOMAINE D'ELECTROACTIVITE DE PRECURSEURS SILYLES ET DES SUBSTRATS CARBONES

V.1.1. Domaine de réduction des substrats carbonés

Le comportement électrochimique des précurseurs silylés, dans un domaine de potentiels cathodiques, a été étudié. En effet, il est important de nous assurer que les précurseurs électrophiles du silicium ne sont pas électrochimiquement réductibles dans la plage de potentiels d'activation nucléophile des substrats graphitiques (Figure V. 1). Ou plus précisément, leurs potentiels de réduction se trouvent bien au-delà de la zone d'activation du support carboné.

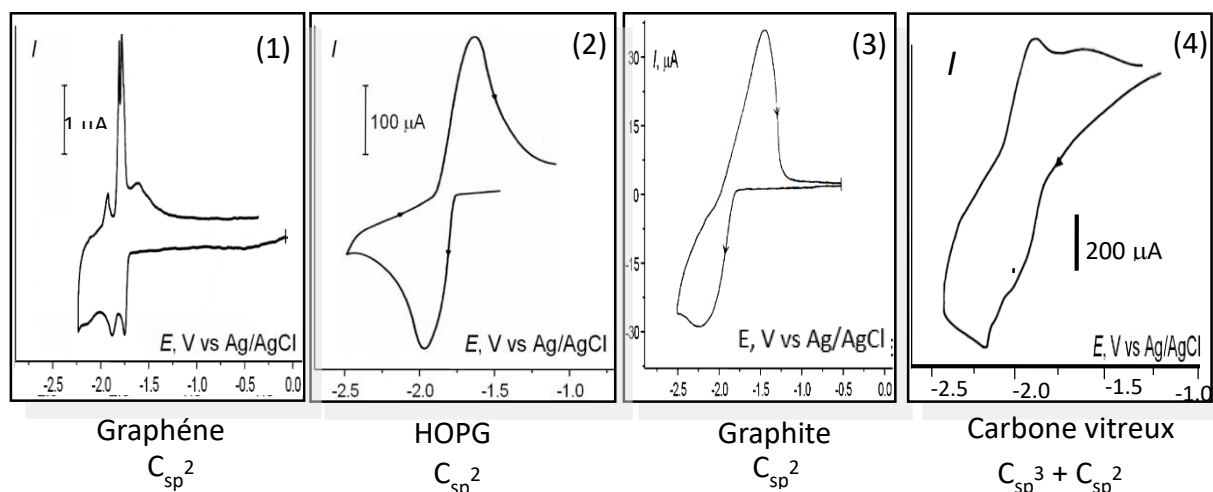


Figure V. 1 : Courbes de polarisation d'électrodes de carbone montrant la réduction du graphène (1), du HOPG (2) et du CV (3) dans DMF/0,1 mol.l⁻¹ Bu₄NBF₄, à 50 mV.s⁻¹ et à 22 °C

La réduction des électrodes de carbone vitreux et de graphite sont bien connues [16]. Les voltammogrammes de la réduction de ces types de carbone dans AN/0,1 mol.l⁻¹ Bu₄NPF₆ sont illustrés dans la figure V. 1 et montrent que leur réduction se fait vers -1,7 V/Ag/AgCl. Pour réaliser ce greffage, on applique un potentiel peu cathodique comparé à celui de réduction des chlorosilanes lequel dépasse les -2,7 V/ECS (Tableau V. 2).

L'activation réductrice de quelques formes de carbone se fait suivant un processus à plusieurs étapes et s'accompagne de la réduction des liaisons C=C du support (les atomes Csp² se réhybride en Csp³) sur la surface de l'électrode. Cela entraîne ainsi la formation d'une surface polynucléophile. En chimie du carbone, notamment dans le cas du greffage des halogénures d'alkyles (X = Br, I), cette méthode est très efficace et permet l'immobilisation de couches organiques liées aux substrats par des liaisons covalentes C_{substrat}-C_{greffon} [17].

V.1.2. Domaine de réduction des précurseurs silylés

Les chlorosilanes, de formule générale R_nSiCl_{4-n} (n = 0-4), subissent une réduction électrochimique à des potentiels plus négatifs que -2 V/ECS [18] (Figure V. 2). Ce processus de réduction est irréversible et implique la rupture de la liaison Si-Cl.

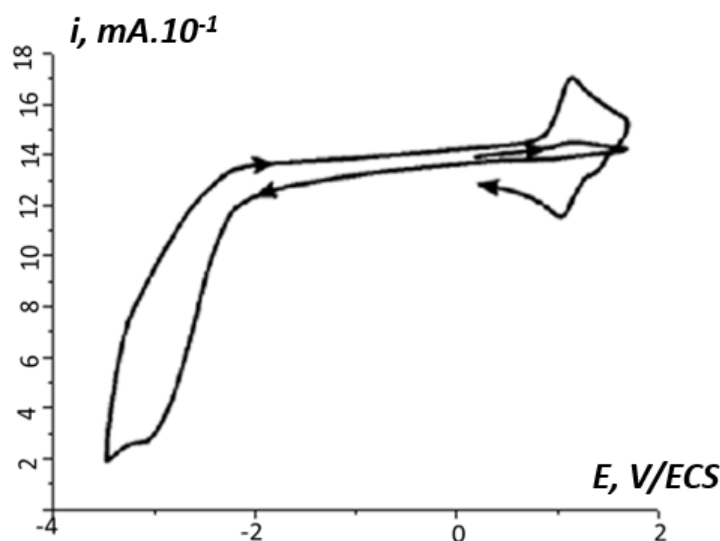


Figure V. 2 : Réduction d'Et₃SiCl (10⁻² mol.L⁻¹) dans AN contenant 0,1 mol.l⁻¹ de Me₄NBF₄ sur électrode de CV (Ø = 0,3 mm) à 1 V.s⁻¹

Ainsi, comme le montre le voltammogramme enregistré dans le domaine de potentiels compris entre -4 et +2 V/ECS, on observe clairement un large pic cathodique irréversible vers -3,10 V/ECS attribué à la réduction dissociative de la liaison Si-Cl.

Tableau V. 2 : Potentiels de réduction de quelques chlorosilanes

Chlorosilane	Me ₃ SiCl	Et ₃ SiCl	Ph ₃ SiCl	Ph ₂ SiCl ₂	VinMe ₂ SiCl	Me ₂ BuSiCl
-Ep, V/ECS	3,10	2,87	2,55	3,00	2,82	2,82

Dans le tableau V. 2 nous avons recensé les potentiels de réduction de quelques chlorosilanes étudiés dans ce travail. Cette étude préliminaire nous donne une idée sur la réduction directe des chlorosilanes et montre que ces composés se réduisent habituellement à des potentiels très cathodiques. Pour tous ces chlorosilanes de types R₁R₂R₃SiCl (R₁₋₃ = Me, Et, Ph, Vin ou Bu) la réduction se fait suivant un processus monoélectronique irréversible en une seule étape.

On voit nettement alors que la réduction des précurseurs silylés électrophiles (chlorosilanes), particulièrement celle des monochlorosilanes, est très cathodique (Figure V. 2 et tableau V. 2) et donc demande beaucoup plus d'énergie. Cela constitue l'inconvénient majeur de la réduction directe des chlorosilanes en vue de générer des radicaux silyles qui se réduisent à des potentiels peu cathodiques comparés à la réduction directe des chlorosilanes. Les alkoxy-silanes (NH₂(CH₂)₃Si(OEt)₃, MeSi(OEt)₃ et Ph₂Si(OEt)₂) et les triflates (t-BuMe₂SiTf) ne se réduisent pas dans nos conditions de travail.

Les composés silylés (chlorosilanes, alkoxy-silanes, triflates, etc.) ainsi testés pour le greffage, ont été utilisés comme précurseurs silylés électrophiles. Leur immobilisation s'effectue par un balayage de potentiel en voltammétrie cyclique dans une solution de AN/0,1 mol.l⁻¹ Bu₄NPF₆ (ou Bu₄NBF₄) suivant le protocole expérimental explicité précédemment. Les figures V. 3–10, présentent les voltammogrammes de l'électrogreffage de ces groupes silyles. Ils ont été obtenus sur des électrodes de CV bien polies avant la polarisation.

V.2. GREFFAGE NUCLEOPHILE DES GROUPEMENTS SILEYLES

La cellule utilisée pour toutes les mesures électrochimiques est une cellule à trois électrodes où l'électrode de travail est une électrode de carbone vitreux ayant subi des étapes de polissage successives. L'électrode de référence est une électrode d'Ag/AgCl (les potentiels sont ensuite rapportés par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS)) et la contre-électrode est un fil de platine.

V.2.1. Greffages de chlorosilanes : cas de $\text{VinMe}_2\text{SiCl}$, de Ph_2SiCl_2 , d' Et_3SiCl et de Me_3SiCl

Les groupements silyles des chlorosilanes sont greffés par un balayage de potentiel en voltammétrie cyclique dans une solution d'AN $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Bu_4NPF_6 . Les figures V. 3–6 présentent les voltampérogrammes obtenus par balayage cyclique dans un domaine de potentiels compris entre $-2,4 \text{ V/ECS}$ et $-1,4 \text{ V/ECS}$. Dans chaque cas, l'électrode de CV est utilisée comme électrode de travail. On effectue un balayage cathodique dans cette plage de potentiels en présence de $\text{VinMe}_2\text{SiCl}$, de Ph_2SiCl_2 , d' Et_3SiCl ou de Ph_3SiCl respectivement aux figures V. 1–6. Pour ces réactifs silylés, la diminution du courant capacitif de réduction du précurseurs carbonés, lors du greffage, est utilisée pour contrôler le degré de passivation de la surface d'électrode par les groupements immobilisés : $\text{VinMe}_2\text{Si-}$ (Figure V. 3), $\text{Ph}_2\text{SiCl-}$ (Figure V. 4), $\text{Et}_3\text{Si-}$ (Figure V. 5) et $\text{Ph}_3\text{Si-}$ (Figure V. 6).

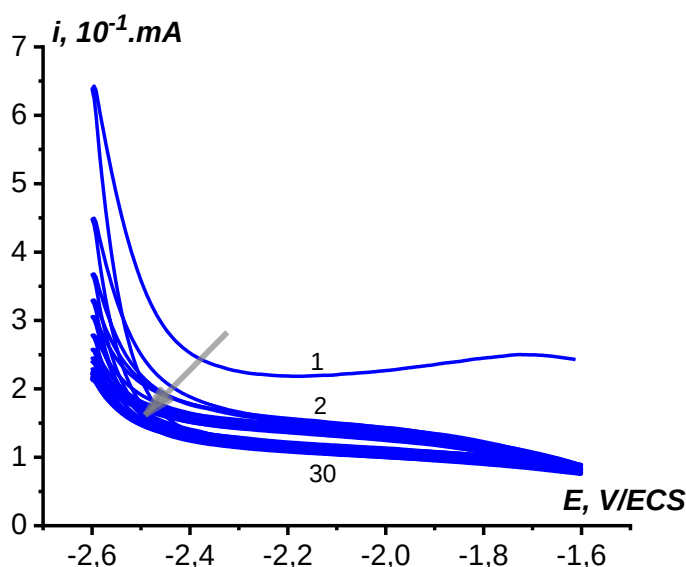


Figure V. 3 : Voltammogrammes de l'électrogreffage de $\text{VinMe}_2\text{SiCl}$ sur électrode de CV ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) dans AN contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Et_4NBF_4 à $0,1 \text{ V/s}$ pendant 30 cycles

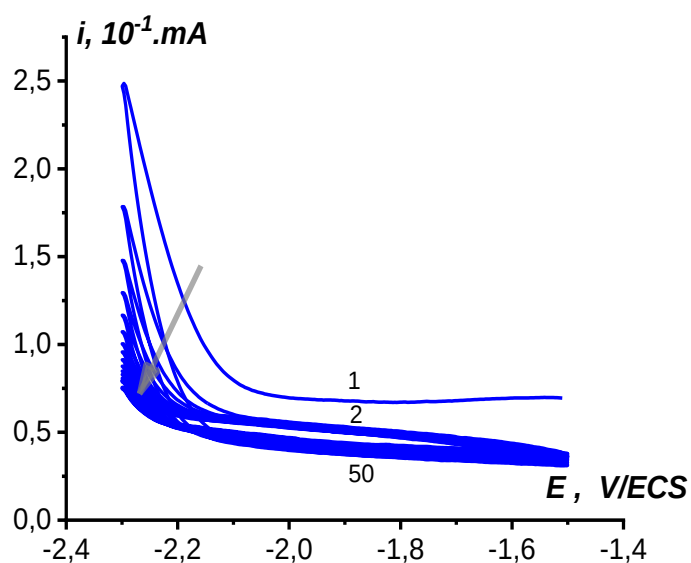


Figure V. 4 : Voltammogrammes de l'électrogreffage de Ph_2SiCl_2 sur électrode de CV ($\varnothing = 3$ mm) dans AN contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Et_4NBF_4 à $0,1 \text{ V/s}$ pendant 50 cycles

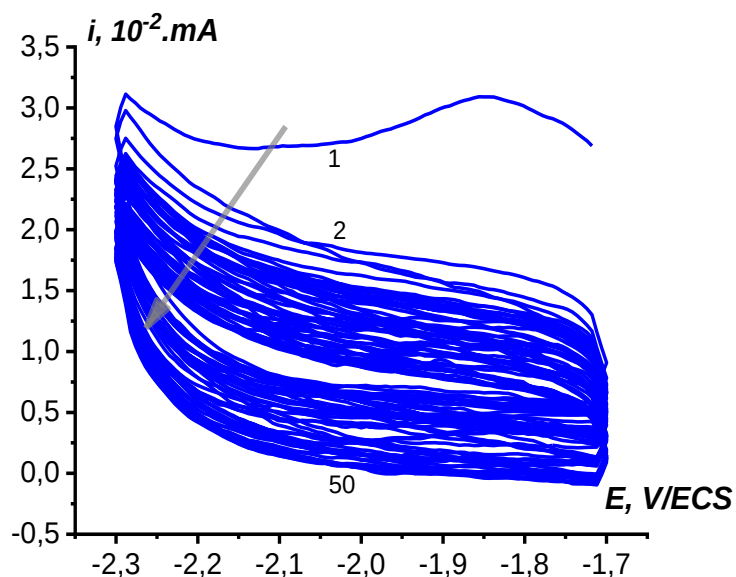


Figure V. 5 : Voltammogrammes de l'électrogreffage d' Et_3SiCl sur électrode de CV ($\varnothing = 3$ mm) dans AN contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Et_4NBF_4 à $0,1 \text{ V/s}$ pendant 50 cycles

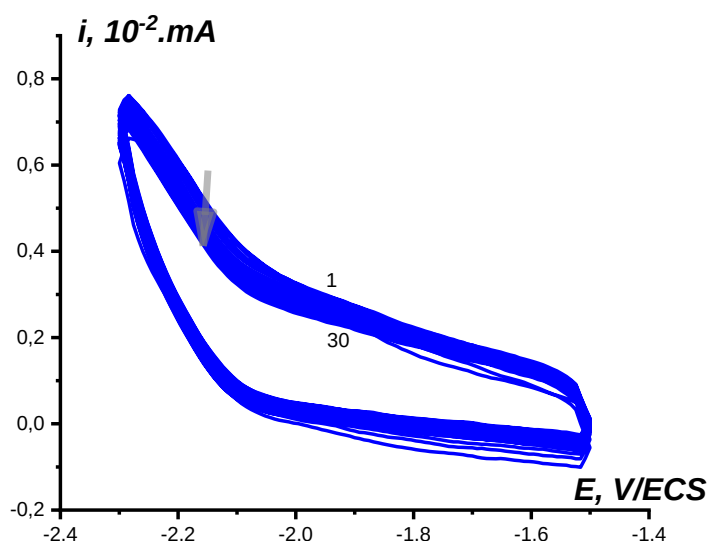


Figure V. 6 : Voltammogrammes de l'électrogreffage de Ph_3SiCl sur électrode de CV ($\varnothing = 3$ mm) dans AN contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Et_4NBF_4 à $0,1 \text{ V/s}$ pendant 30 cycles

Cependant, si le potentiel de réduction n'est pas atteint ($E_p^{\text{red}} > -2,4 \text{ V/ECS}$), le voltammogramme montre une décroissance progressive du courant capacitif (Figure V. 3–6). En effet cela est dû à une diminution de la surface électroactive restante sur l'électrode de CV.

V.2.1. Greffages d'alkoxysilanes et de triflate : cas de $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$, de $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$, de $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ et de $t\text{-BuMe}_2\text{SiTf}$

Les figures V. 7–10 montrent les voltammogrammes de balayage cyclique du potentiel ($E_p^{\text{red}} > -2,4 \text{ V/ECS}$) afin de générer la surface polynucléophile. La zone $[-2,7 \text{ V} ; -1,5 \text{ V/ECS}]$ correspond à la réduction du CV. Ce pic disparaît dès le second cycle indiquant le blocage de l'électrode par la couche de groupements silyles de plus en plus dense. Ce comportement électrochimique correspond au greffage de ceux-ci à la surface de l'électrode de CV. En effet, les réactifs silylés $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ (Figure V. 7), $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ (Figure V. 8), $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ (Figure V. 9) et $t\text{-BuMe}_2\text{SiTf}$ (Figure V. 10) vont se greffer suivant une réaction de type $\text{S}_{\text{N}}2$ avec départ d'un groupe partant EtO^- ou Tf^- .

Ainsi, les carbones graphitiques sont similaires aux carbones aromatiques moléculaires (ceux de l'anthracène, du naphthalène, etc.). Ils s'activent sous la polarisation cathodique comme les aryles, bien que dans la revue de Poumera, il est rapporté que le graphite ne présente pas d'électroactivité propre [19].

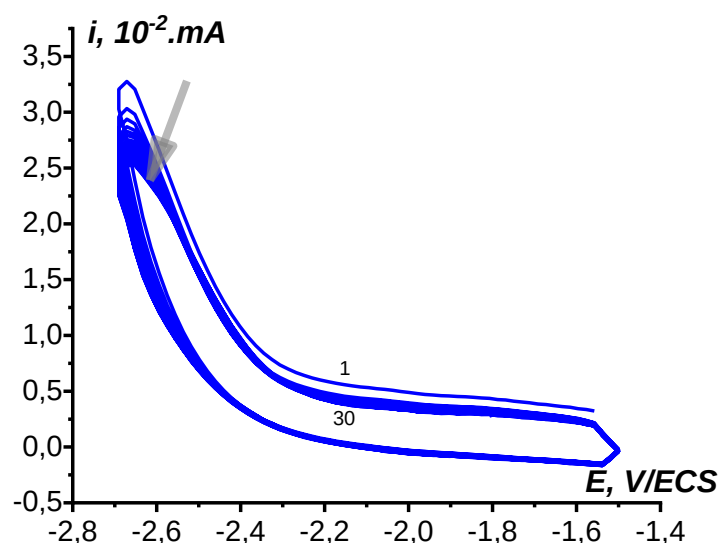


Figure V. 7 : Voltammogrammes de l'électrodéposition de $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ sur électrode de carbone vitreux ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) dans AN contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Et_4NBF_4 à $0,1 \text{ V/s}$ pendant 30 cycles

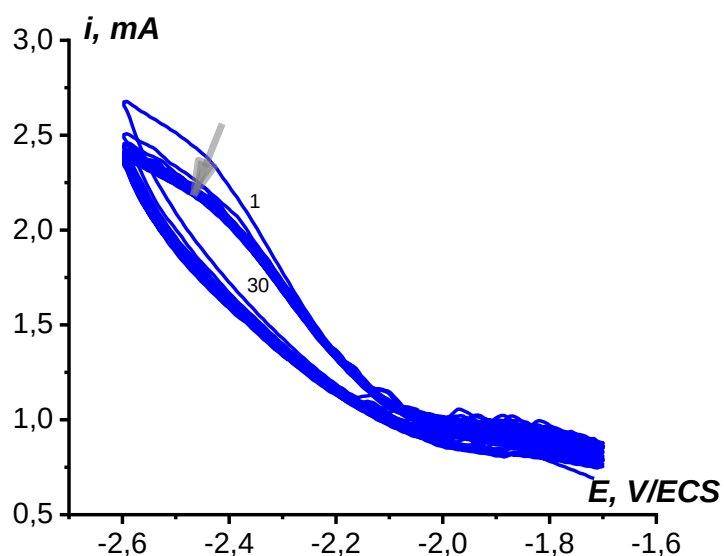


Figure V. 8 : Voltammogrammes de l'électrodéposition des $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ sur électrode de carbone vitreux ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) dans AN contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Et_4NBF_4 à $0,1 \text{ V/s}$ pendant 30 cycles

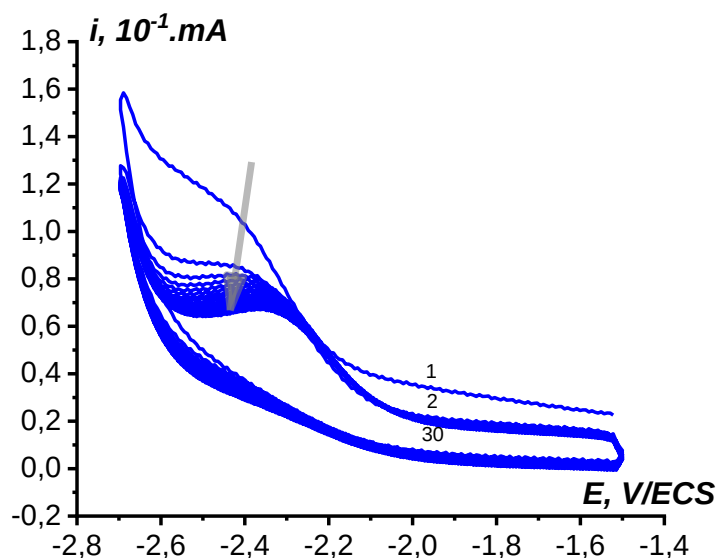


Figure V. 9 : Voltammogrammes de l'électrodéposition de $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ sur électrode de carbone vitreux ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) dans AN contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Et_4NBF_4 à $0,1 \text{ V/s}$ pendant 30 cycles

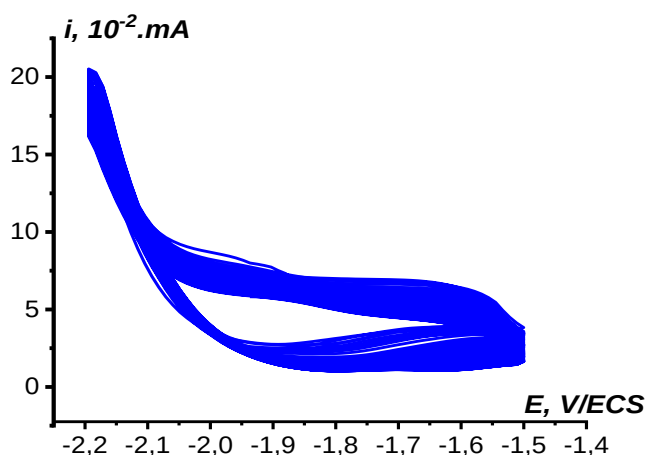


Figure V. 10 : Voltammogrammes de l'électrodéposition du triflate $\text{t-BuMe}_2\text{SiTf}$ (50 cycles) sur l'électrode de CV ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) dans AN contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ d' Et_4NBF_4 à $0,1 \text{ V/s}$ pendant 50 cycles

Les chiffres sur les courbes montrent le nombre du cycle qui indiquent la chute courant qui est plus importante sur l'électrode nue et diminue rapidement du fait du greffage rapide des groupements silyles qui sont électrochimiquement inertes.

Dans des solutions contenant le précurseur silylé, après plusieurs cycles (30 cycles au moins), les voltammogrammes obtenus montrent un blocage de l'électrode de CV de travail

par une couche électrodéposée (Figures V. 7–10). Ce comportement de passivité électrochimique correspond au greffage d'une couche organosilylée sur l'électrode.

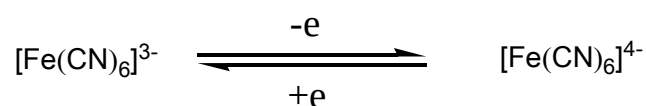
Lorsqu'on effectue un balayage de potentiel cyclique avec $\text{VinMe}_2\text{SiCl}$, on remarque que seulement 20 cycles sont nécessaires pour observer la passivation l'électrode par une couche silylée. Nous avons continué les balayages afin d'augmenter la densité de cette couche jusqu'à $n = 30$ cycles. Cette passivation s'accompagne de la formation d'une couche fortement attachée à la surface de l'électrode de travail (électrode de CV) comme cela a été rapporté récemment dans la littérature [16]. Les films obtenus sont stables et résistent au rinçage dans de nombreux solvants (comme AN, THF, DMF, acétone, etc.) et même sous ultrasons pour les électrodes obtenues par greffage de chlorosilanes comme $\text{VinMe}_2\text{SiCl}$, Et_3SiCl , Ph_3SiCl et Ph_2SiCl_2 . Par contre pour les alcoxysilanes et le triflate, on remarque que les couches ne résistent pas au rinçage à ultrason. Pendant cinq minutes dans la cuve à ultrason (Chapitre II) avec les mêmes solvants, on remarque que la couche électrodéposée se dénude complètement et l'électrode retrouve son état électroactif initial.

V.3. CARACTERISATION DES SURFACES GREFFEES

La caractérisation des électrodes fonctionnalisées peut se faire suivant différentes techniques. L'objectif de ces caractérisations est de confirmer la présence de groupements silyles à la surface des électrodes de CV ainsi modifiée par différentes techniques.

V.3.1. Caractérisation par voltammétrie cyclique

La présence de la couche greffée est caractérisée en utilisant un couple redox comme celui du chloranile $\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4/\text{C}_6\text{O}_2\text{Cl}_4^{\bullet-}$ ou du ferrocène $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dans une solution d'AN contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Et_4NBF_4 . La réduction de ce dernier couple est montrée par l'équation V. 1.



Equation V. 1 : Le couple redox du ferrocène $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

En effet, l'écart entre le potentiel du pic aller et celui du pic de retour de réduction du chloranile passe de 60 mV avant modification à 207 mV après l'électrogreffage de 10 cycles. La réversibilité de la réaction redox diminue après l'électrogreffage de groupements silyles.

La diminution de l'intensité du pic s'explique par l'augmentation de la densité des groupes silylés sur la surface de l'électrode avec le nombre de cycles de balayage. Cette augmentation entraîne une résistance de transfert de charge (R_{TC}) d'où la forme aplatie du voltammogramme [20] (Figure V. 11).

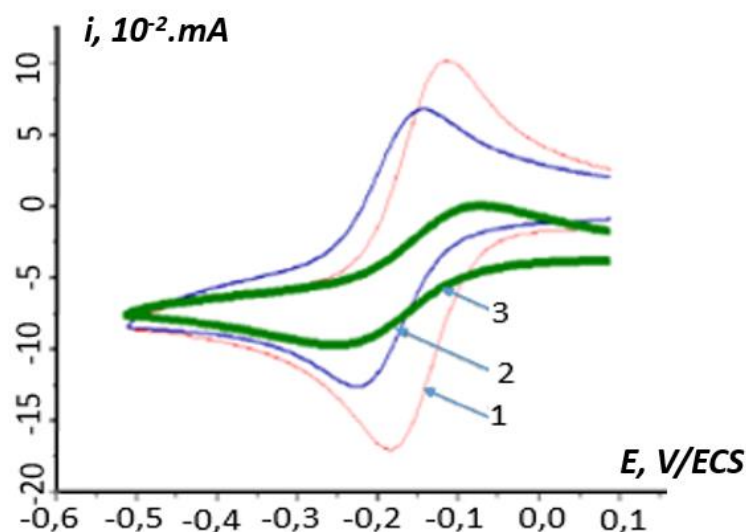


Figure V. 11 : Voltammogrammes de réduction de chloranile (1 mmol.L^{-1}) sur une électrode de CV avant électrogreffage (1), et après sa modification par 5 cycles (2) et 10 cycles (3) de greffage de groupements $\text{Et}_3\text{Si-}$ ($0,1 \text{ V/s}$)

L'utilisation de ces couples, sert à étudier le caractère bloquant du film greffé. Ainsi, une couche épaisse et dense sur la surface d'une électrode agit comme une barrière physique et empêche le transfert d'électrons. Les figures V. 12–13 présentent les voltammogrammes de ces couples sur des électrodes de carbone vitreux nues et greffées ($\varnothing = 3 \text{ mm}$).

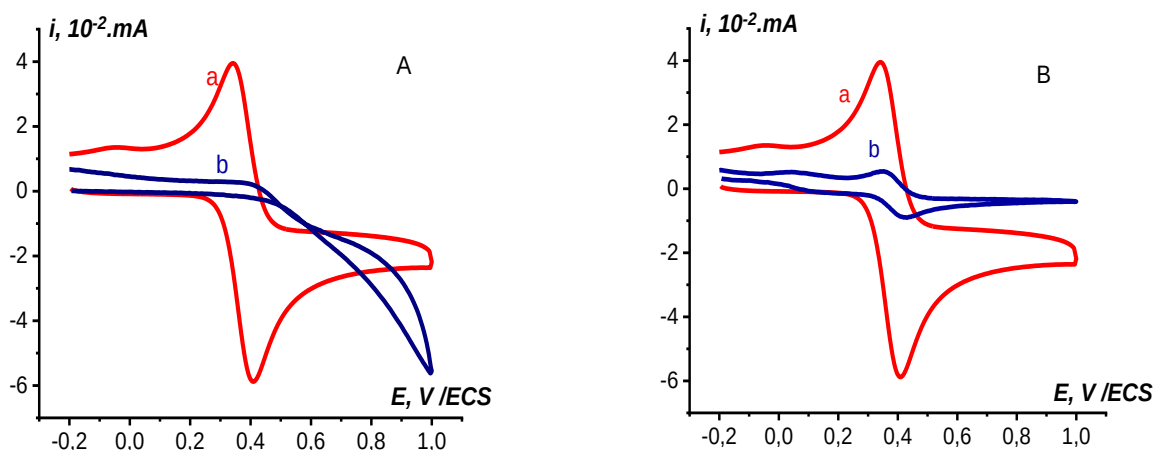


Figure V. 12 : Voltampérogrammes obtenus sur électrodes de CV nues (a) et greffées (b) par $\text{Ph}_2\text{SiCl-}$ (A) et par $\text{VinMe}_2\text{Si-}$ (B) dans AN contenant 1 mmol.L^{-1} de Fe(CN)_6^{3-} et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Bu_4NBF_4 à $0,1 \text{ V/s}$

Le faible signal du ferrocène démontre la compacité de la couche greffée (Figures V. 12A-b et B-b). Ainsi on peut voir que le groupe $\text{Et}_3\text{Si-}$ (Figures V. 13A) a une capacité de se greffer meilleure par rapport au le $\text{Ph}_3\text{Si-}$, $\text{Ph}_2\text{SiCl-}$ pour un nombre de cycles maxiamle de 30 à 50 cycles

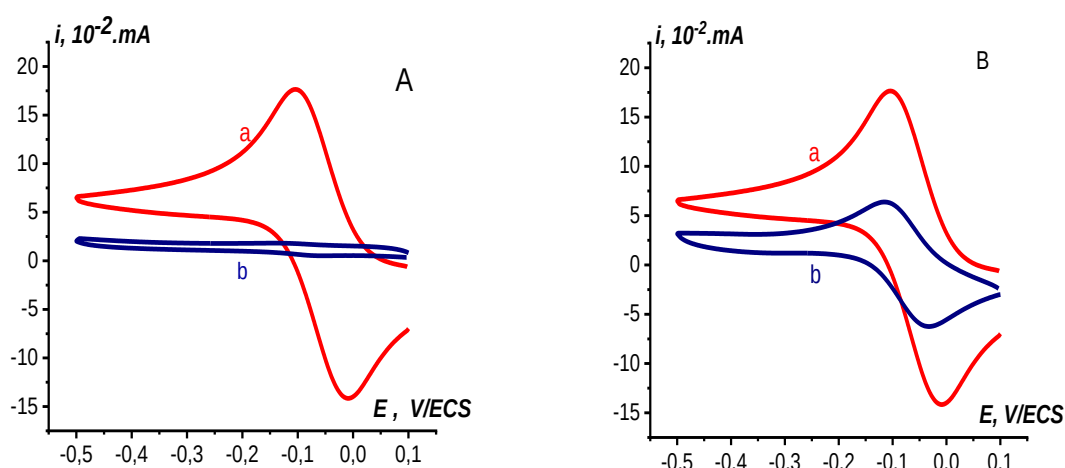


Figure V. 13 : Voltampérogrammes cycliques obtenus sur électrodes de CV nues (a) et greffées (b) par $\text{Et}_3\text{Si-}$ (A) et par $\text{Ph}_3\text{Si-}$ (B) dans AN contenant 1 mmol.L^{-1} de p-chloranile et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Bu_4NBF_4 à $0,1 \text{ V/s}$

La couche greffée agit comme une membrane isolatrice dans la gamme de potentiel usuelle. L'absence de pic du ferrocène (Figure V. 12A-b et B-b) vers $E_p = 0,4 \text{ V}$ ou de chloranile vers $E_p = 0,47 \text{ V}$, met en évidence une électrode modifiée avec un film dense et sans défaut de groupements silyles.

Dans le cas des électrodes fonctionnalisées par les chlorosilanes, aucun signal électrochimique n'est observé, indépendamment de la sonde dans la solution. Ce comportement est conforme à l'absence de propriétés électrochimiques des groupements silyles et confirme implicitement un greffage efficace conduisant à une couche exempte de défaut. Ces résultats sont compatibles à ceux observés dans les cas de greffage utilisant des complexes de chlorosilane avec la bipyridine [13, 21].

V.3.2. Microscopie électronique à balayage des plaques greffées de $\text{Me}_2\text{VinSi-}$

La morphologie de la plaque de CV nue et celle couverte d'une couche de $\text{Me}_2\text{VinSi-}$ électrodéposée par voltammétrie cyclique (30 cycles), a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette étude permet d'observer la présence des couches, leur rugosité et leur homogénéité.

Les photos MEB (Figure V. 14) obtenues montrent une modification de la surface de l'électrode après dépôt. En effet, d'une surface relativement lisse obtenue avec les plaques nues on passe à une surface granuleuse et accidentée après dépôt confirmant ainsi la formation d'une couche de groupements silyles.

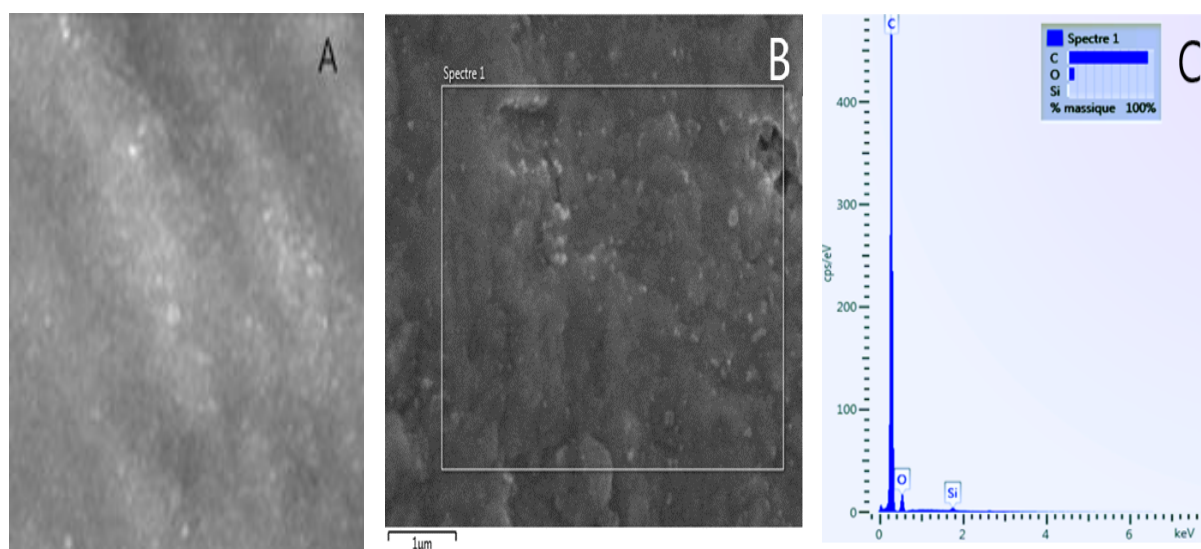


Figure V. 14 : Clichés MEB du CV nu (A) et greffé de $\text{Me}_2\text{VinSi-}$ (B) par la méthode de voltammétrie cyclique ; (C) Spectre 1 : Cartographie EDS de la surface CV après greffage nucléophile des groupements $\text{Me}_2\text{VinSi-}$

V.3.3. Bromation des groupements $\text{Me}_2\text{VinSi-}$ immobilisés sur la surface de CV

La bromation des groupements vinyliques électrogreffés sur les surfaces de carbone vitreux est une méthode originale de caractérisation des surfaces fonctionnalisées par la fonction $\text{Me}_2\text{VinSi-}$. Nous avons analysé ces plaques de CV greffées par EDS-MEB. Elle fournit des images à l'échelle microscopique par balayage électronique permettant de comparer les morphologies des électrodes de CV avant et après bromation (Figure V. 15).

Après bromation, l'analyse par spectroscopie d'électrons rétrodiffusés de la surface de l'électrode de CV greffé par des groupes $\text{Me}_2\text{VinSi-}$ (Figure V. 15B) montre la présence d'atomes de C, de Si et de Br. En effet, cela confirme ainsi la formation d'une couche de

poly(silyl)vinyles électrochimiquement pré-déposée de façon covalente. La morphologie avant la modification ne révèle pas la présence d'atome de brome (Figure V. 15A).

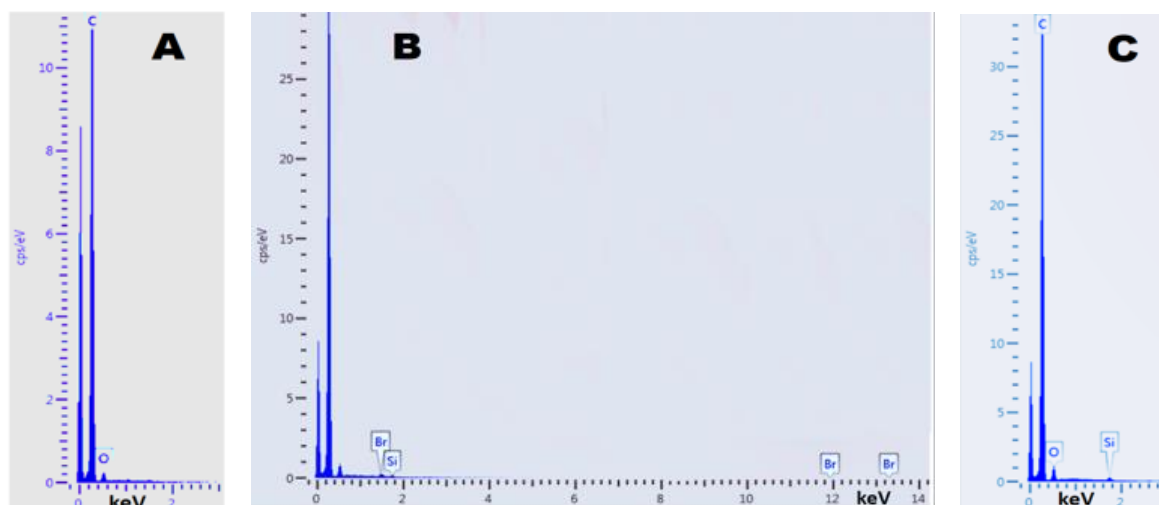


Figure V. 15 : (A) Spectre EDS de la plaque de CV nue, (B) avec greffage d'une couche de $\text{Me}_2\text{VinSi-}$ et (C) après débromation réductrice, de l'interface bromée, obtenus dans AN par la méthode de voltammétrie cyclique à 50 mV.s^{-1}

La bromation des groupes vinyliques dans la couche immobilisée avec Br_2/EtOH se fait par addition de Br_2 sur les liaisons $\text{C}=\text{C}$ des groupes vinyliques $\text{Me}_2\text{VinSi-}$ pré-greffés sur la surface de CV. Ensuite, un balayage cathodique de -1 à $-2,1 \text{ V}$ permet d'éliminer le substituant Br par rupture réductrice de la liaison C-Br (Schéma V. 4).

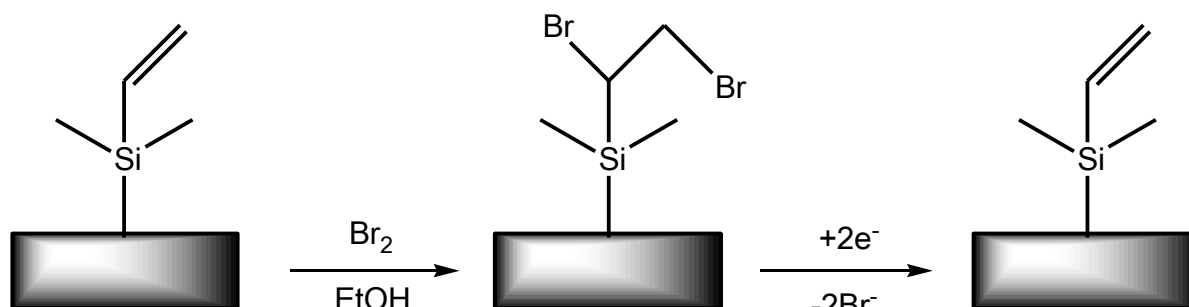


Schéma V. 4 : Bromation avec Br_2/EtOH des groupes vinyle dans la couche greffée sur l'interface de CV et élimination de Br par rupture de C-Br

Après passage de l'électrode couverte d'une couche à l'ultra-son, on note toujours la présence du pic de Si sur le spectre mais pas celui de Br (Figure V. 15C). Cela pourrait indiquer que la couche de $\text{Me}_2\text{VinSi-}$ s'est formée à nouveau à la surface de l'électrode.

V.3.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique des surfaces

Depuis des années, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) [22] s'est imposée comme un outil analytique puissant permettant de sonder les propriétés électriques

de nombreux systèmes. Les mesures d'impédance consistent à imposer à un système électrique une perturbation de potentiel de faible amplitude à différentes fréquences afin d'analyser sa réponse. Les diagrammes d'impédance sont enregistrés dans un large domaine de fréquences comprises entre 10^{-2} à 10^6 Hz. La SIE nous a permis de déterminer la résistance de transfert de charge (R_{TC}), cette valeur est égale au diamètre du demi-cercle du diagramme de Nyquist. Les figures V. 16–19, ci-dessus, représentent les digrammes de Nyquist de l'oxydation réversible du couple Fc^+/Fc sur une électrode de CV fraîchement greffée.

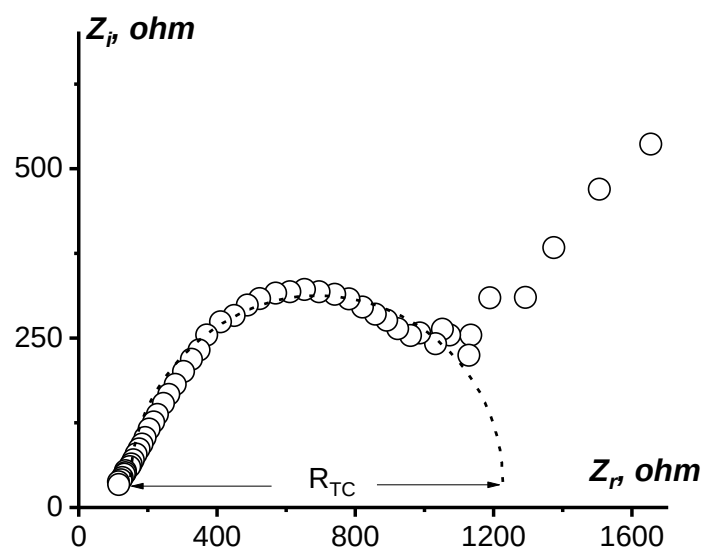


Figure V. 16 : Digramme de Nyquist de VinMe₂Si– fraîchement greffé sur CV dans AN 0,1 mol.l⁻¹ Et₄NBF₄ à E = 0,3 V/ECS et T = 298K

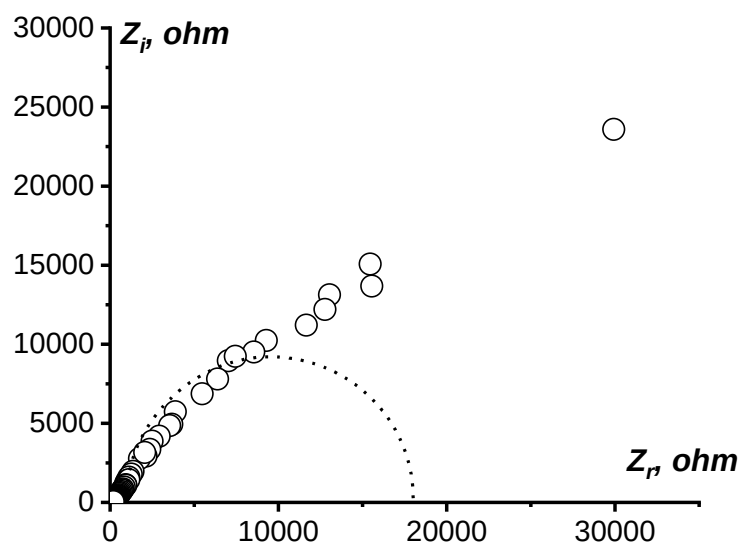


Figure V. 17 : Digramme de Nyquist de Me_3Si –fraichement greffé sur CV dans AN $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ Et_4NBF_4 à $E = 0,3 \text{ V/ECS}$ et $T = 298\text{K}$

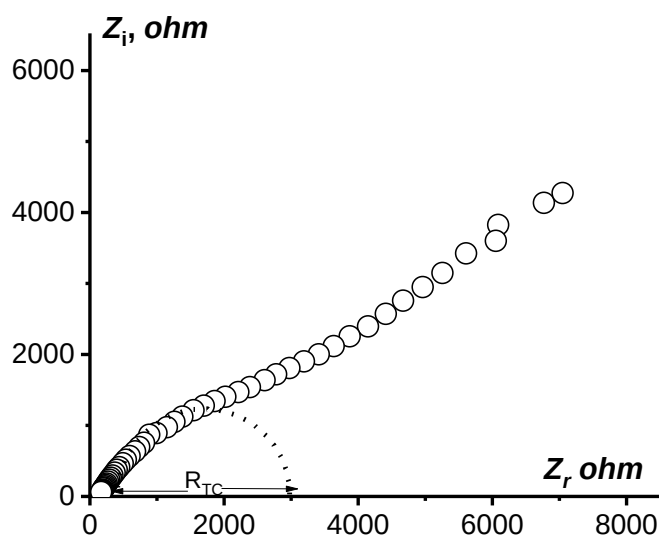


Figure V. 18 : Digramme de Nyquist de Ph_2ClSi – fraîchement greffé sur CV dans AN $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ Et_4NBF_4 à $E = 0,3 \text{ V/ECS}$ et $T = 298\text{K}$

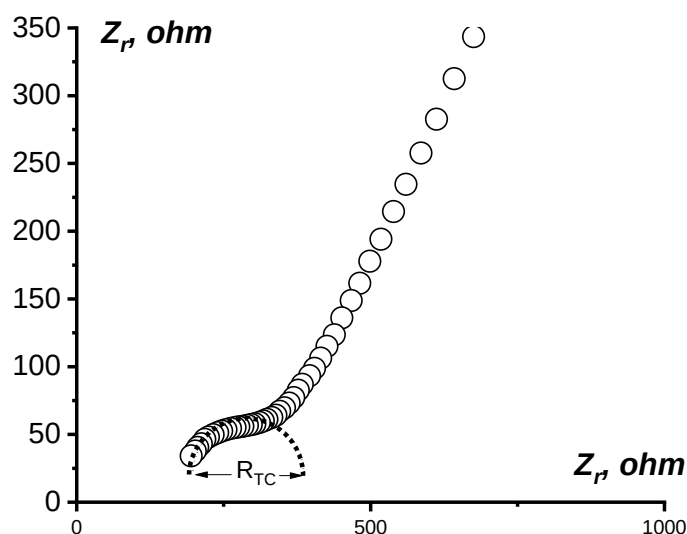


Figure V. 19 : Digramme de Nyquist de Ph_3SiCl – fraîchement greffé sur CV dans $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{AN}$ à $E = 0,3 \text{ V/ECS}$ et $T = 298\text{K}$

R_{TC} a augmenté jusqu'à 1100 ($\text{VinMe}_2\text{Si-CV}$), 32500 ($\text{Me}_3\text{Si-CV}$), 2500 ($\text{Ph}_2\text{ClSi-CV}$) et 150 Ohm ($\text{Ph}_3\text{Si-CV}$), empêchant ainsi un TE à travers cette interface. La présence de la partie semi-circulaire en haute fréquence traduit les propriétés bloquantes de l'électrode rugueuse qui rend extrêmement lent le processus faradique des ions dans l'interface de

l'électrode [13]. Tandis que la partie linéaire, observée aux basses fréquences, est due à l'impédance de diffusion de Warburg [23]. L'analyse du diagramme nous a permis de proposer le circuit équivalent suivant (Figure V. 20). La résistance de la solution est faible et est montée en série avec le bloc constitué par les autres composantes du circuit. L'impédance de Warburg (W) est en série avec R_{TC} et les deux sont en parallèle avec la capacité de double couche. R_{sol} représente la résistance de la solution, C_{DC} la capacité de double couche et W l'impédance de diffusion de Warburg.

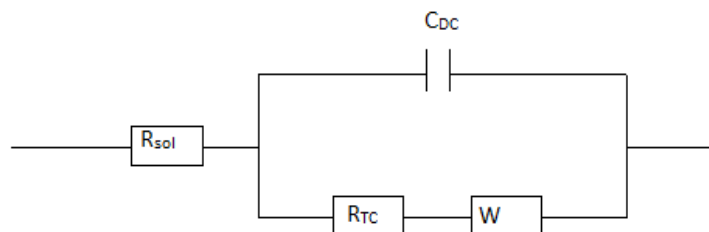


Figure V. 20 : Circuit électrique équivalent de Randles modifié as des électrodes greffées

V.3.6. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infra-rouge permet essentiellement de témoigner l'apparition de bandes de vibration de liaisons dans les couches greffées. Sur ces plaques de CV modifiées, les vibrations observées correspondent aux fréquences des liaisons C–H des substituants aliphatiques liés aux atomes Si, comparé à celui des plaques nues. La figure V. 21 présente les spectres IR à transformée de Fourier des plaques greffées de groupements silyles par la méthode du greffage nucléophile.

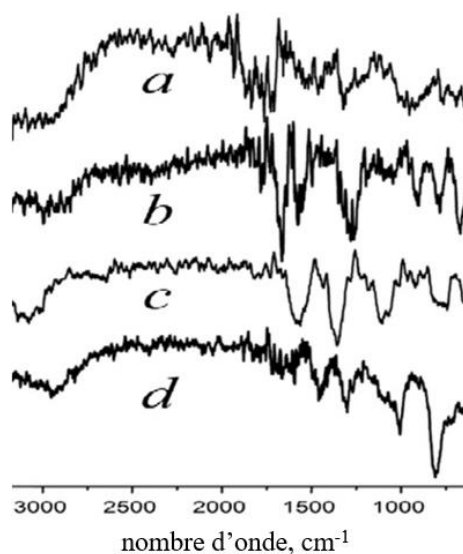


Figure V. 21 : Spectres FTIR de surfaces de CV avec les groupements silyles immobilisés par le greffage nucléophile (*a* : $\text{Ph}_3\text{Si}-$, *b* : $\text{Me}_2\text{VinSi}-$, *c* : $\text{Et}_3\text{Si}-$ et *d* : $\text{MePh}_2\text{Si}-$)

Dans le cas des spectres FTIR des plaques greffées par les groupements silyles (Figure V. 21), on observe des pics vers $1260\text{--}1110\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Si--C})$, $1430\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$ $\delta(\text{C--H})$, $2960\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{CH}_3)$ et 730 cm^{-1} $\delta(\text{C}_{\text{sp}^2\text{--H}})$ et $1620\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C--C})$.

Cette étude nous a montré que les groupements silyles correspondants se sont greffer sous l'attaque des sites nucléophiles issus de la réduction des surfaces de CV, suivant un processus de type $\text{S}_{\text{N}}2$. Ce mécanisme permet de rendre compte du blocage spontanée de la surface qui correspond à une forte densité de la couche isolante électrodéposée sur l'électrode.

Un facteur intéressant est à prendre en compte avec le groupement t-Bu qui est largement utilisé en chimie du silicium pour la protection d'alcools [5]. Le dérivé monochloré t-BuMe₂SiCl, a priori similaire à Me₃SiCl et Et₃SiCl qui sont efficaces pour le greffage nucléophile, ne montre pas de silylation de surface de CV avec ce même processus. En effet les courbes de voltammétrie cyclique du ferrocène et les courbes d'impédance faradique indiquent qu'il n'y a pas d'électrogreffage (l'absence d'une couche isolante et apparente). Donc la surface du carbone vitreux reste nue. En effet, un fort encombrement stérique créé par le groupement t-Bu et la géométrie plane de la surface nucléophile font que la silylation est cinétiquement et stériquement empêchée.

CONCLUSION

Cette partie nous a permis de mettre en évidence le phénomène de greffage de divers groupements silyles sur des supports de CV. Par réduction des surfaces de CV, nous avons obtenues des surfaces polynucléophiles dont les sites actifs sont des silicophiles. Ces sites attaquent les atomes de silicium électrophiles dans ses dérivés organiques. Ces derniers jouant le rôle d'acides de Lewis sont bien choisis. Le mécanisme se fait suivant une substitution nucléophile de type $\text{S}_{\text{N}}2$.

Grâce à l'électrophilie de Si dans ses dérivés organiques (chlorosilanes, triflates et alkoxysilanes), la silylation de la surface de CV a été faite selon une fonctionnalisation covalente. Celle-ci est réalisée par greffage, de type nucléophile, d'une nouvelle fonction chimique (groupements silyles) sur la surface carbonée. De cette technique de greffage, les matériaux de carbone vitreux sont devenus désormais l'un des supports les plus favorables à la fonctionnalisation de surface. Le CV fait ainsi l'objet d'une attention particulière pour la fonctionnalisation de surface : le greffage nucléophile en utilisant le silicium électrophile dans ses dérivés organiques appropriés.

REFERENCES

- [1] «Noir de carbone (FT 264) - Fiche toxicologique - INRS, (n.d.),» INRS, (n.d.), 2021.
- [2] V. Adam, J. Zehnalek, J. Petrolova, D. Potesil, B. Sures, L. Trnkova, F. Jelen, J. Vitecek et R. Kizek, «Phytochelatins modified electrode surface as a sensitive heavy-metal ion biosensor, Sensors,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 5, pp. 70-84, 2005.
- [3] T. Florence, «Determination of trace metals in marine samples by anodic stripping voltammetry,» *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 35, pp. 237-245, 1972.
- [4] W. Zhang, S. Zhu, R. Luque, S. Han, L. Hu et G. Xu, «Recent development of carbon electrode materials and their bioanalytical and environmental applications,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, pp. 715-752, 2016.
- [5] A. Barry, «Micro-particle surface modification, technical information,» Gelest Inc., 27 Jan. 2015. [En ligne]. Available: https://www.gelest.com/wp-content/uploads/Good-Products-brochures-Hydrophobicity_Catalog.pdf. [Accès le 04 Juil 2021].
- [6] M. A. Brook, *Silicon in organic, organometallic and polymer chemistry*, New York : Wiley & Sons, 2000.
- [7] D. Vennerberg, Z. Rueger et M. R. Kessler, «Effect of silane structure on the properties of silanized multiwalled carbon nanotube-epoxy nanocomposites,» *Polymer*, vol. 55, pp. 1854-1865, 2014.
- [8] D. Lorcy, K. S. Shin, M. Guerro et J. Simonet, « π -Donor layer coverage onto glassy carbon by electrochemical means. Reduction of ω -iodoalkyl-tetrathiafulvalenes,» *Electrochim. Acta*, vol. 89, pp. 784-791, 2013.
- [9] V. Jouikov et J. Simonet, «Electrochemical conversion of glassy carbon into a polynucleophilic reactive material. Applications for carbon chemical functionalization,» *J. Appl. Electrochem.*, vol. 42, pp. 527-537, 2012.
- [10] T. Akasaka, T. Suzuki, Y. Maeda, M. Ara, T. Wakahara, K. Kobayashi, S. Nagase, M. Kako, Y. Nakadaira, M. Fujitsuka et O. Ito, «Photochemical Bissilylation of C_{60} with Disilane,» *J. Org. Chem.*, vol. 64, pp. 566-569, 1999.
- [11] T. Hemraj-Benny et S. Wong, «Routes towards separating metallic and semiconducting nanotubes,» *Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 5, pp. 841-855, 2005.
- [12] C. Peureux et V. Jouikov, «Covalent grafting of silatranes to carbon interfaces,» *J. Eur. Chem.*, vol. 20, pp. 9290-9294, 2014.
- [13] M. Dieng, J. Simonet et V. Jouikov, «silylation of carbon surfaces through electroréchemical réduction of 2,2-bipy R_3SiCl adducts,» *Electrochem. Com.*, vol. 53, pp. 33-36, 2015.
- [14] S. Soualmi, M. Dieng, A. Ourari, D. G. Sall et V. Jouikov, «Nucleophilic displacement versus electron transfer in the reactions of alkyl chlorosilanes with electrogenerated aromatic anion radicals,» *Electrochim. Acta*, vol. 158, pp. 457-469, 2015.

- [15] J. Simonet et V. Jouikov, «An innovative anodic approach for efficient immobilization of an acetylenic triple bond via silicon-carbon bond scission,» *electrochem. Commun.*, vol. 93, pp. 49-52, 2018.
- [16] V. Jouikov et J. Simonet, «Electrochemical conversion of glassy carbon into a polynucleophilic reactive material. Applications for carbon chemical functionalization.reactive material. A mini-review,» *Electrochem. Commun.*, vol. 45, pp. 32-36, 2014.
- [17] D. Pally, Fonctionnalisation électrochimique de matériaux carbonés : application à la détection de micropolluants métalliques : nickel et plomb, Thèse de doctorat, Orléans : Université d'Orléans, 2019.
- [18] V. V. Jouikov, «Electrochemical reactions of organosilicon compounds» *Russ. Chem. Rev.*, vol. 66, pp. 509-540, 1997.
- [19] A. Ambrosi, C. Chua, A. Bonanni et M. Pumera, «Graphene and its electrochemistry – an update» *Chem. Rev.*, vol. 114, pp. 50-71, 2014.
- [20] C. L. Bentley, A. M. Bond, A. F. Hollenkamp, P. J. Mahon et J. Zhang, «Concentration and electrode material dependence of the voltammetric response of iodide on platinum, glassy carbon and boron-doped diamond in the room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide,» *Electrochem. Acta*, vol. 109, pp. 554-561, 2013.
- [21] M. Dieng, D. G. Sall et V. Jouikov, «Complexes of germanium chlorides ($R_n\text{GeCl}_{4-n}$; $n = 0-3$; $R = \text{Me, Ph}$) with redox active N-heteroaromatic ligands : an electrochemical study,» *Main Group Met. Chem.*, vol. 35, pp. 141-151, 2012.
- [22] A. Farhati, Fonctionnalisation covalente des conducteurs solides (matériaux carbonés) pour les applications électrochimiques, Thèse de doctorat, Rennes : UR1, 2019.

CHAPITRE VI : Sels de fond non-coordinants et non-nucléophiles en électrochimie des espèces électrophiles du silicium

INTRODUCTION

L'importance d'assurer la conductivité de l'électrolyte en électrochimie par des sels de fond est bien reconnue et n'a pas besoin d'être expliquée [1]. Le passage du courant électrique à travers un liquide non métallique dépend des ions. Le choix de l'électrolyte dépend, d'une part, de propriétés telles que sa solubilité, sa constante de dissociation, sa mobilité, son potentiel de décharge, sa stabilité chimique et électrochimique et son activité protique. Il est souhaitable d'utiliser un sel avec une solubilité élevée, une dissociation complète, une mobilité élevée des ions et un potentiel redox élevé. L'électrolyte peut influencer la constante de vitesse pour le transfert d'électrons d'une électrode à un substrat.

D'autre part, on ne peut pas oublier la facilité de séparation des produits d'électrolyse et, dans de nombreux cas, les interactions spécifiques avec les substrats électroactifs, les intermédiaires électrogénérés ou avec l'électrode (Li^+ , Me_4N^+) et les plus gros sels de tétraalkylammonium, les liquides ioniques, Ph_4B^- , arylborates perfluorés $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ et $[(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4\text{B}^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{CO}_4\text{Al}^-$, etc. [1].

VI.1. INTERET ELECTROCHIMIQUE DU SEL DE FOND

VI.1.2. Limites des électrophiles support usuels

Comme souligné précédemment dans les parties I. 2.2, III. 2 et IV. 1.1, les agents silicophiles peuvent remarquablement influencer la réactivité des dérivés électrophiles du Si. Cela concerne aussi les anions des sels de fond utilisés couramment en électrochimie.

A part cela, la stabilisation et l'observation d'intermédiaires électrophiles électrogénérés n'est souvent possible qu'en utilisant le sel de fond avec un anion non-nucléophile approprié. Dans le cas d'interactions faibles des anions de l'électrolyte support avec les espèces de l'analyte de grande taille et de charge délocalisée, un appariement d'ions se produit.

Ce phénomène a été largement exploré par voltammétrie cyclique à travers la modification des potentiels ΔE des transferts d'électrons successifs [2]. Lorsque le centre électrophile est plus localisé, des interactions de coordination et même covalentes se produisent.

En chimie des composés organiques du Si, le rôle des interactions de coordination est plus important qu'en chimie du carbone. Le choix d'un contre-ion approprié est donc crucial.

A titre d'exemples, on note la formation d'un composé covalent du silicium tétraédrique $\text{Ph}_3\text{SiOCIO}_3$ lors de la préparation du perchlorate de triphénylsilicénium $\text{Ph}_3\text{Si}^+(\text{ClO}_4^-)$ [3] et lors de la complexation du cation $(i\text{-Pr})_3\text{Si}^+$ avec l'anion non-nucléophile $\text{Br}_6\text{CB}_{11}\text{H}_6^-$. Mais ce cation se lie avec l'un des atomes Br de l'anion utilisé [4]. Un véritable cation silicénium, $(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3\text{Si}^+$ a finalement été cristallisé avec l'anion non nucléophile tétrakis(pentafluorophényl)borate. Du côté électrochimique, Yoshida et ses collaborateurs [5] ont rapporté un cation silicénium persistant (Schéma VI. 1), stabilisé une par N-chélation interne. Il est obtenu par oxydation redox du disilane symétrique correspondant dans CH_2Cl_2 et en utilisant $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ comme sel de fond.

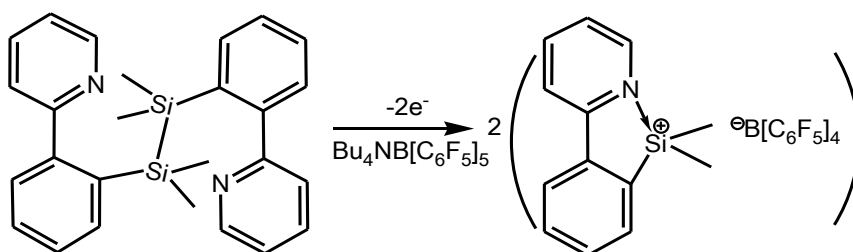


Schéma VI. 1 : Cation silicénium persistant stabilisé par N-chélation interne généré en présence d'un anion $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$

Les anions faiblement coordinants principalement utilisés dans les électrolytes supports peuvent être arbitrairement divisés en quatre groupes (Schéma VI. 2) :

- Ceux avec un atome central acide de Lewis portant les atomes substituants accepteurs d'électron (Schéma VI. 2a : BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^-) ;
- Ceux avec des groupements organiques délocalisants volumineux (Schéma VI.2b: Ph_4B^-) ;
- Ceux combinant les deux caractéristiques (Schéma VI. 2c : groupes délocalisants volumineux avec des substituants électroattracteurs, $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4\text{B}^-$, $[(\text{CF}_3)_3\text{CO}]_4\text{Al}^-$) ;
- Et les carboranes icosaédriques CB_{11} ne contenant pas de π -orbitales (Schéma VI. 2d : $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{X}_6^-$ avec $\text{X} = \text{Cl}$ ou Br).
- Les systèmes « en forme de hochet » (Schéma VI. 2e) dans lesquels un atome ou un ion est piégé à l'intérieur d'une cavité creuse, sans liaison covalente entre eux.

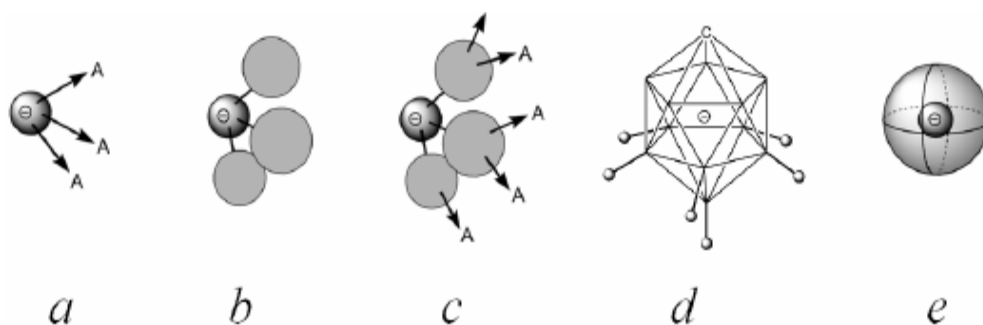


Schéma VI. 2 : Différents types d'anions d'électrolyte support à faible coordination

Les métaux à l'intérieur des fullerènes ($M@C_{60}$), l'atome d'hydrogène dans les silsesquioxanes octaédriques ($H@T_8$) et l'anion fluorure dans les zéolites fournissent des exemples de cette dernière catégorie. En 2003, Bassindale *et al.* [6] ont découvert une nouvelle classe de structures de silsesquioxane, avec un anion F^- encapsulé à l'intérieur de la cage T_8Ph_8 . La charge négative dans ces systèmes est cachée au centre d'une cage de siloxane inerte coupant la coordination directe avec les électrophiles externes au profit d'interactions purement électrostatiques.

Comme l'ont montré les calculs DFT B3LYP/Lanl2DZ, il n'y a pas de transfert de charge substantiel de l'anion F^- central aux atomes environnants de la cage de silsesquioxane : la charge sur F^- passe de -1 à -0,89 lors du passage de la forme libre à la forme piégée T_8 .

En même temps, l'utilisation des sels fond avec les anions $F^-@T_8$ est soumise aux limitations imposées par la cinétique. Les systèmes où le fluorure est libre (en dehors de l'exahédre) sont thermodynamiquement plus favorables que la forme endo encapsulée, l'interférence de F^- se produira. L'utilisation de solvants polaires devrait plutôt être exclue, car ils déstabiliseront les systèmes $F^-@T_8$ par solvation de l'anion F^- échappé de la cage.

VI.1.2. Sel de fond à anion non-coordinant et non-nucléophile

L'utilisation du sel de fond est une priorité générale en électrochimie. Dans les réactions cathodiques, le choix du cation a la priorité la plus élevée, et l'anion est généralement choisi sur la base de la solubilité du sel ou de la capacité de l'anion à faciliter la dissolution du substrat. Le choix de l'anion est de la plus haute importance dans les réactions anodiques dans lesquelles il peut influencer la distribution du produit. A moins que l'anion oxydé soit recherché dans une oxydation électrolytique indirecte, on choisit un anion difficilement oxydable, tel que le perchlorate, le tétrafluoborate, l'hexafluorophosphate ou le

nitrate. En solution aqueuse, le choix de l'anion est moins critique que dans les solvants non aqueux dans lesquels nous travaillons.

Malgré l'effet électrophile et coordonnant des anions fluorés comme BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- ou $\text{F}^-@T_8$ (électrophile seulement), on peut dire qu'ils ne sont pas très adaptés à l'électrochimie du silicium anodique en raison d'une très forte affinité de Si avec F. Ces facteurs conduisent à la formation de liaisons Si–F défavorisant, entre autres, la formation des liaisons Si–C. Ainsi nous proposons un système anionique non-nucléophile et électrochimiquement stable qui pourrait servir d'alternative à un d'électrolyte support dans les solvants peu nucléophiles et apolaires couramment utilisés en électrochimie.

C'est ainsi qu'on a synthétisé un nouveau type de sel de fond. Par le biais des calculs DFT, nous avons réalisé les premières études théoriques de l'anion amidotris(pentafluorophényl)diborate $\{\text{H}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}^-$ stabilisé par l'anion tétrapropylammonium $[\text{Pr}_4\text{N}]^+$ (Figure VI. 1). Le sel $[\text{Prop}_4\text{N}]\{\text{H}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}$ est caractérisé par sa grande stabilité électrochimique et chimique. D'autre part son anion ne contient pas d'ions fluorures libres F^- . Cela montre leur aptitude prometteuse comme électrolyte support pour l'électrochimie anodique des chlorosilanes.

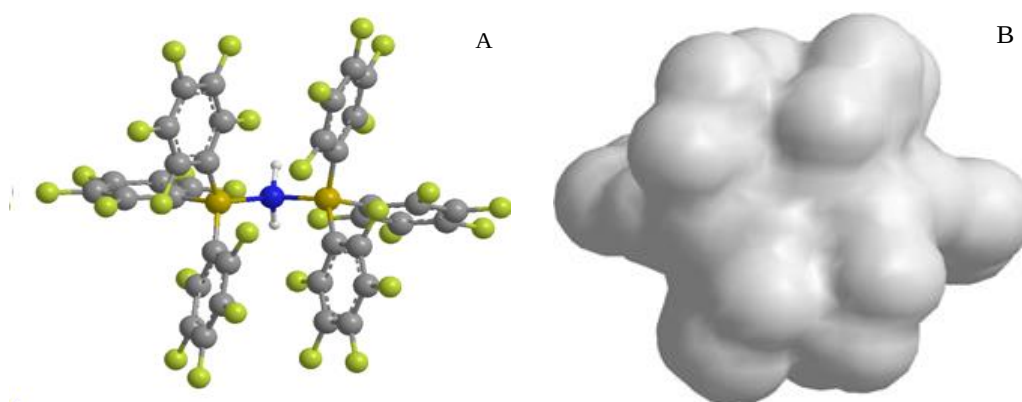


Figure VI. 1 : (A) Structure optimisée calculée DFT/B3LYP/Lanl2DZ et (B) Surface de $\{\text{H}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}^-$ disponible au solvant

L'isosurface de l'anion amidotris(pentafluorophényl)diborate (Figure VI. 1A) a été optimisée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide de la méthode B3LYP.

La figure VI. 1B montre l'isosurface disponible au solvant et donc pour toutes les interactions extérieures avec les molécules plus larges que celles du solvant. Le contre cation Bu_4N^+ n'est pas montré. Les calculs DFT obtenus par B3LYP avec les ensembles de base Lanl2DZ et 6311G(d,p) montrent une gêne stérique empêchant l'accessibilité directe au site

N-donneur. Cet isosurface montre une impossibilité de coordination chimique avec les autres espèces en solution.

VI.2. EXPERIENCE

Toutes les expériences voltammétriques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat PAR - 263 fonctionnant sous le logiciel PowerSuite. Comme électrodes de travail, des disques de CV et de Pt ont été utilisés et $\text{Ag}/0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ AgNO}_3$ dans l'AN a servi d'électrode de référence.

Des cellules électrochimiques divisées conventionnelles ont été utilisées dans toutes les expériences. Les mesures de conductivité ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre CDM-230 (*Radiometer Anal. SAS*) avec une sonde à deux points. La cellule a été calibrée en utilisant les solutions de Bu_4NBF_4 et les données mesurées ont été corrigées en fonction de la conductivité résiduelle du solvant.

Dans les solvants aprotiques comme AN, le toluène C_7H_8 , dichlorométhane DCM et le tétrahydrofurane THF, le sel de $\{\text{Prop}_4\text{N}\}\{\text{H}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}$ subit une dissociation ionique. Les valeurs limites de conductivité molaire de ces anions, λ_0 , ont été mesurées et estimées en utilisant l'équation de Stokes $\lambda_0 = N_A e^2 / (6 \pi \eta r)$ et dans le modèle plus avancé de Kuznetsova (Equation VI. 1) en tenant compte des fluctuations des trous de solvant, rayon de la sphère de solvation et la résistance frontale au mouvement d'un complexe ionique volumineux dans ces milieux [7].

$$\lambda_0 = eFx/r_h\eta[0,5y\left(\frac{y}{x}\right)^2(1+r_s+4r_s\sqrt{2}/(r+r_s)^2(1+M_w/M_s)^{1/2})]$$

Equation VI. 1 : Modèle avancé de Kuznetsova permettant de calculer la conductivité molaire

Ici, x est une distance moyenne entre les molécules de solvant, r_h et r_s sont les rayons du "trou" et du solvant, y est le rayon du complexe ionique en mouvement, M_w et M_s sont respectivement les masses d'ions et de solvant, et η est la viscosité du solvant.

VI.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

VI.3.1. Conductivité du sel $\{\text{Pr}_4\text{N}\}\{\text{H}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}$

La conductivité du sel de $\text{TPA}\{\text{H}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}$ est environ 1000 fois supérieure dans les autres solvants (comme AN, THF et DCM) que dans le toluène (Figure VI. 2). Il est intéressant de noter que dans le toluène, les anions $\{\text{H}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}^-$ présentent un minimum profond correspondant à la formation de paires d'ions.

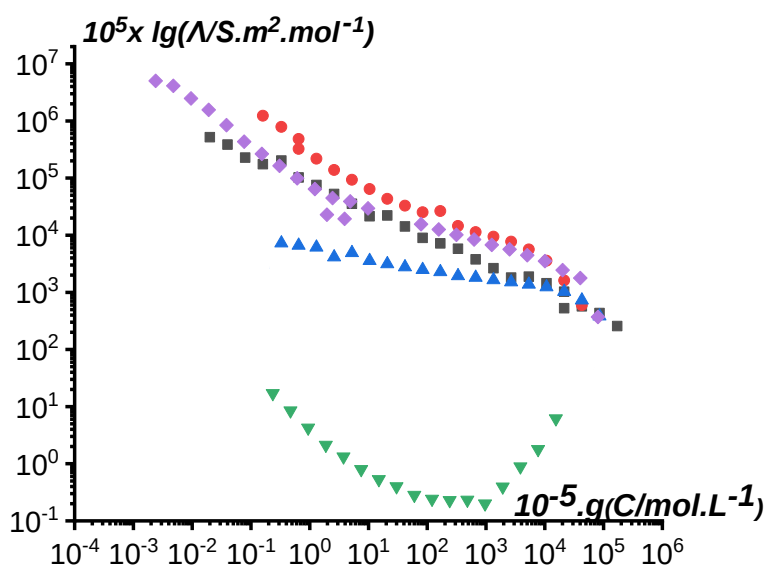


Figure VI. 2 : Conductivité du sel $\{\text{Pr}_4\text{N}\}\{\text{H}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}$ en fonction la concentration dans ($\diamond$) AN, (∇) toluène, ($\blacktriangle$) THF, DCM distillé ($\blacksquare$) et DCM non distillé ($\bullet$)

Dans les autres solvants, le sel présente une conductivité meilleure. L'absence de minimum montre qu'il n'y a pas de formation de paires d'ions. Le non-appariement ionique de l'anion $\{\text{H}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}^-$ avec les cations silicénium, dans la zone des concentrations utilisées pratique ($C \cong 10^{-5} \text{ M}$), témoigne une bonne conductivité du sel donc non-coordinant.

Les valeurs de conductivité apparente du sel dans le DCM non distillé (protique) sont supérieures à ceux dans le DCM distillé fraîchement. Cela se justifie par l'additivité des conductivités partielles du sel de fond et des protons fréquents dans les solvants non distillés.

$$\lambda_{\text{sel}} + \lambda_{\text{proton}} = \lambda_{\text{app}}$$

Le sel de fond $\{\text{Pr}_4\text{N}\}\{\text{H}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}$ est chimiquement stable et peut être stocké sans aucune décomposition lorsqu'il est cristallisé. Les solutions dans les solvants testés sont également stables, au moins pendant la durée d'expériences électrochimiques typiques. Ainsi, après distillation en présence de CaH_2 , on mesure la conductivité apparente du sel de fond :

$$\lambda_{\text{sel}} = \lambda_{\text{app}}$$

VI.3.2. Silicophilie de l'anion amidotris(pentafluorophényl)diborate

La silicophilie des dérivés neutres N-donneurs n'est plus à démontrer (Partie IV. 1). Vu l'électrophilie de Si dans ses dérivés (Partie I. 1.2), l'anion amido(perfluorophényl)diborate possède une bonne affinité avec les radicaux silyles électrogénérés en solution lors des processus cathodiques. La figure VI. 3 montre la répartition de la charge négative (zones sombres marquées par les flèches) cartographiée sur la surface disponible au solvant pour les anions. Cette cartographie obtenue par les calculs DFT B3LYP/Lanl2DZ montre que l'amidotris(pentafluorophényl)diborate est un faiblement coordonnant voire même non-coordinant.

Par projection de l'HOMO (orbital donneur d'électron) sur le potentiel électrostatique de l'anion, on voit que la charge négative de l'anion $\{\text{H}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}^-$ n'apparaît pratiquement pas sur l'isosurface de l'espace limitée par le volume accessible pour les interactions externes. Cette densité de charge surfacique très faible atteste ainsi une absence de nucléophilie de l'amidotris(pentafluorophényl)diborate.

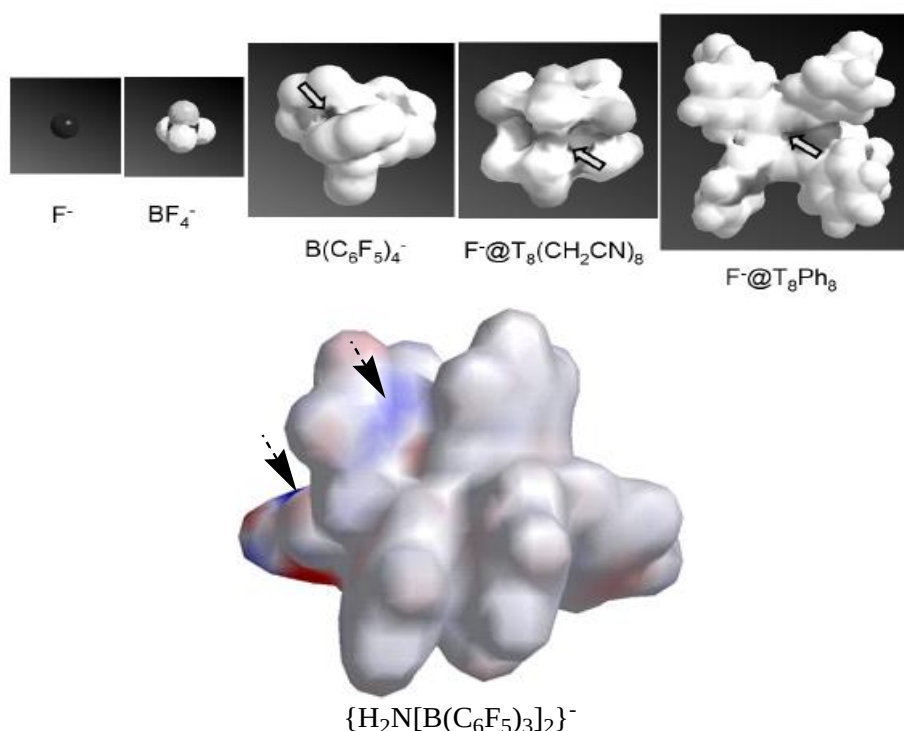


Figure VI. 3 : Charge négative (zones noires ou indiquées par des flèches) cartographiée sur la surface disponible au solvant (calculs DFT B3LYP/6-311G(d,p) et DFT B3LYP/Lanl2DZ) pour $\{H_2N[B(C_6F_5)_3]_2\}^-$

La structure s'approchant de celle sphérique et la charge négative cachée à l'intérieur de cette sphère en font que cet anion ne manifeste presque pas de nucléophilie tout en gardant une bonne solubilité dans les solvants usuels. La charge négative est pratiquement indisponible pour les interactions externes de coordination et nucléophiles. Ce qui rend cet anion adapté à la stabilisation d'espèces super-électrophiles (cations silicéniums, carbocations, acides de Lewis, etc.). Sur ce critère de nucléophile, on peut dire que le sel tétrapropylammonium amidotris(pentafluorophényl)diborate est parfaitement convenable pour l'électrochimie des dérivés organiques de Si hautement électrophiles.

VI.3.3. Propriété coordinante du sel de fond

Pendant l'électrolyse, il est conseillé d'obtenir des indications sur ce qui se passe dans la cellule. Un intermédiaire plus facilement réductible que le substrat, par exemple, peut être détecté comme un petit prépic. Son potentiel demi-pic et d'autres caractéristiques voltamétriques sont utilisés pour son identification. D'une part, les courbes polarographiques ou voltamétriques cycliques mesurées lors de l'électrolyse présentent un moyen de suivre le processus.

D'autre part, l'électrochimie RPE en temps réel a été largement utilisée pour l'étude des espèces radicalaires produites dans les processus électrochimiques, avec des électrodes conçues spécifiquement [8]. Elle est implicitement adaptée à l'étude des processus électrochimiques qui produisent des espèces paramagnétiques.

Une approche élégante pour générer les radicaux silyles, vu leur absence lors de la réduction cathodique directe (Partie V. 1.2), est l'inversion du potentiel d'une électrode à percolation (RPE couplée à la voltammétrie) [9]. Ainsi, en partant de polysilane de Gilman TMS_4Si , on peut former un radical silyle par une suite de processus d'oxydation-réduction présentée sur le schéma VI. 3.

Dans les expériences oxydation/réduction $+2e/e$ avec polysilane de Gilman utilisé comme précurseur pour générer des radicaux silyles ($1,8 \cdot 10^3 \text{ mol.L}^{-1}$, la vitesse de percolation d'électrolyse est de $8,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $U_G = 3,2 \text{ V}$, $E_w = -0,5 \text{ V}$), aucune espèce paramagnétique n'a été détectée (Schéma VI. 4). L'absence de détection de produits radicalaires dans ce cas est

attribuée aux réactions rapides dans la solution soit des cations $(\text{TMS})_3\text{Si}^+$ qui sont complètement consommés, soit des radicaux $(\text{TMS})_3\text{Si}^\bullet$ s'ils se sont formés.

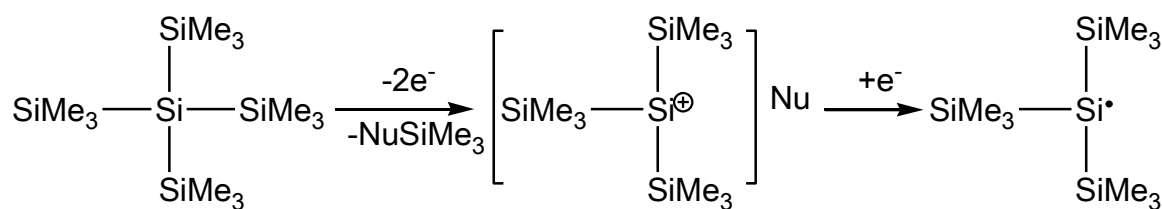


Schéma VI. 3 : Génération de radical silyle par une séquence d'oxydation-réduction (2e/1e)

De nombreuses espèces de silicium électrophiles avec différentes charge(s) positive(s) sur l'atome de Si sont connues mais il existe peu de données électrochimiques sur la formation de telles espèces [10]. Le sel du fond avec son anion amidotris(pentafluorophényl)diborate non-coordinant permet de stabiliser ces cations silicéniums dans le milieu électrolytique.

Récemment, Yoshida *et al.* [11] ont signalé des cations silicéniums persistants issus de l'oxydation diélectronique (2e) du disilane correspondant et stabilisés par des interactions intramoléculaires donneur-accepteur avec le groupe pyridyle. En revanche, les chlorosilanes, composés fortement électrophiles de Si lié de manière covalente au Cl, sont réductibles, bien qu'à des potentiels plutôt négatifs. Par conséquent, même associé à un nucléophile externe ou interne, les espèces de type silicénium électrogénérées devraient également être réductibles dans la gamme de potentiels cathodiques disponibles.

Le milieu électrolytique est $\text{AN}/0,07 \text{ mol.l}^{-1} \{ \text{Pr}_4\text{N} \} \{ \text{H}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2 \}$. Avec une électrode de forme de micro-spirale de Pt, aux potentiels E_w variant entre 1,5 V et -0,5 V et avec la puissance de microonde 2,48 mW, d'amplitude de modulation 100 Hz et à $T = 253 \text{ K}$, le radical tris(triméthylsilyl)silyle est électrogénéré par la réaction du Schéma VI. 3 à partir du polysilane de Gilman dans la cavité du spectromètre.

Le cation $(\text{TMS})_3\text{Si}^+$ formé par la rupture oxydative biélectronique de la liaison Si–(TMS) dans $(\text{TMS})_4\text{Si}$ est stabilisé par l'anion amidotris(pentafluorophényl)diborate. Cela a permis la détection de leurs radicaux par la RPE (Schéma VI. 4). En effet la formation de ces radicaux ne serait possible qu'à partir des cations silicéniums c'est-à-dire par leur réduction monoélectronique. Le comportement électrochimique et RPE de ce système (anion amidotris(pentafluorophényl)diborate) a montré une nette différence lors de l'utilisation des anions BP_6^- et BF_4^- habituel faiblement coordonnants.

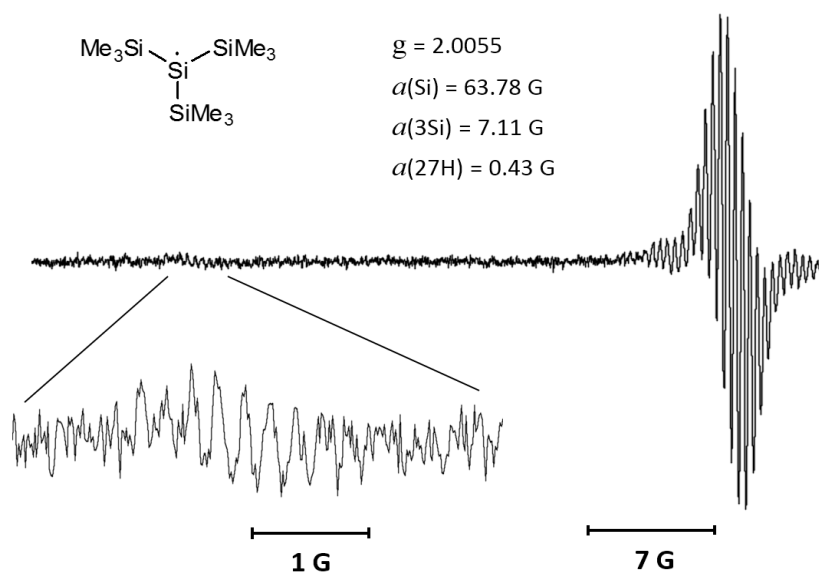


Schéma VI. 4 : Spectre RPE du radical généré tris(triméthylsilyl)silyle par séquence de percolation

CONCLUSION

Le sel de tétrapropylammonium et l' amidotris(pentafluorophényl)diborate a subi plusieurs tests électrochimiques sur son aptitude en tant qu'électrolyte support non-nucléophile et faiblement coordinant. Avec sa faible nucléophilie, il offre une bonne conductivité ionique dans les solvants apolaire (AN, DCM, THF et toluène) et permet de réaliser des expériences de voltammétrie, de RPE et de percolation (la RPE couplée à la voltammétrie) sur des espèces électrophiles et radicalaires électrogénérées instables.

Contrairement aux sels de fond usuels comme le $\text{Bu}_4\text{N} [\text{F}^- @ \text{T}_8\text{R}_8]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{CH}_2\text{CN}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$), le Bu_4NBF_4 et Bu_4NPF_6 , le $\{\text{Pr}_4\text{N}\}\{\text{H}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}$ est dépourvu d'ions fluorures F^- libres lesquels présentent une grande affinité avec le silicium. Les aromatiques fluorés ne montrent pas de tendance à relâcher les ions F^- en solution comme le font les anions non-aromatiques de type BF_4^- et PF_6^- . L'absence de F^- en solution favorise d'avantage la stabilité des intermédiaires qui ont une électrophilie prononcée du silicium. L'utilisation du $\{\text{Pr}_4\text{N}\}\{\text{H}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}$ constitue aussi une bonne alternative lors des synthèses électrochimiques, par exemple à partir des chlorosilanes et les RA carbonylés comme le 9,9'-bis[(triméthylsilyl)oxy]-9H,9'H-9,9'-bifluorène, le 9,9'-[(diméthylsilyl)oxy]-

9,9'-bifluorène, le 9-[(triméthylsilyl)oxy]-9H,9'H,9'H-diphényle et 9,9'-bis[(tri)méthylsilyl]oxy]-9H,9'H-9,9'-biphényle (Chapitre III. 1). Les premiers résultats de l'utilisation du sel comme électrolyte support sont très prometteurs. D'autres travaux allant dans ce sens sont en cours.

REFERENCES

- [1] M. Syroeshkin, Y. Wang, M. Dieng et V. Jouikov, «Octaorganosilsesquioxanes with encapsulated fluoride anion, TBA(F@T₈), as a new class of non-coordinating non-nucleophilic supporting electrolytes,» *ECS Trans.*, vol. 45, pp. 29-38, 2013.
- [2] S. M. Mansell, C. J. Adams, G. Bramham, M. F. Haddow, W. Kaim, N. C. Norman, E. McGrad, C. A. Russell et S. J. Udeen, «Synthesis and characterisation of the persistent radical [BCl₂(bipy)],» *Chem. Commun.*, vol. 46, pp. 5070-5072, 2010.
- [3] J. B. Lambert, J. A. Mc-Connell et W. J. Schulz, «Triethylsilyl cations,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, pp. 2482-2487, 1986.
- [4] Z. Xie, J. Manning, R. W. Reed, R. Mathur, P. D. Boyd, A. Benesi et C. A. Reed, «Approaching the Silylium (R₃Si⁺) Ion : Trends with Hexahalo(Cl, Br, I)Carboranes as Counterions,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 2922-2928, 1996.
- [5] A. R. Bassindale, M. Sohail, P. G. Taylor, A. A. Korlyukov et D. E. Arkhipov, «Four independent structures of a pentacoordinate silicon species at different points on the Berry pseudorotation pathway,» *Chem. Commun.*, vol. 46, pp. 3274-3276, 2010.
- [6] A. Bassindale, M. Pourny, P. G. Taylor, M. B. Hursthouse et M. E. Light, «Fluoride-ion encapsulation within a silsesquioxane cage,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 42, pp. 3488-3494, 2003.
- [7] E. M. Kuznetsova, «Model calculations of limiting electrical conductivity values for hydrogen ions in various solvents at 298.15 K,» *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 84, pp. 94-97, 2010.
- [8] F. Hartl, R. P. Groenestein et T. Mahabiersing, «Air-tight three-electrode design of coaxial electrochemical-EPR cell for Redox studies at low temperatures,» *Collect. Czech. Chem. Commun.*, vol. 66, pp. 52-66, 2001.
- [9] J. Zeitouny et V. Jouikov, «Reversed redox generation of silyl radicals in a four-electrode flow-through EPR spectroelectrochemical cell,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, pp. 7161-7170, 2009.
- [10] J. B. Lambert, L. Kania et S. Zhang, «Modern approaches to silylium cations in condensed phase,» *Chem. Rev.*, vol. 95, pp. 1191-1201, 1995.
- [11] T. Nokami, R. Soma, Y. Yamamoto, T. Kamei, K. Itami et J. Yoshida, «Generation of pyridyl coordinated organosilicon cation pool by oxidative Si-Si bond dissociation,» *Beilstein J Org Chem*, vol. 3, pp. 1-5, 2007.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse s'inscrit dans le contexte fondamental de l'électrochimie moderne du silicium, dans le domaine synthétique, de la fonctionnalisation des surfaces carbonées et des méthodes électrochimiques. Cette chimie demande des performances analytiques et synthétiques de plus en plus sensibles et rapides. Les travaux de cette étude sont consacrés à l'utilisation des chlorosilanes comme réactifs électrochimiques à la fois sensibles et sélectifs pour la synthèse de nouveaux composés et à la préparation de matériaux carbonés fonctionnalisés. Les résultats obtenus ont montré qu'il est possible, en jouant sur l'acidité de Lewis, la complexation et la variation d'électrophilie du silicium dans ses dérivés d'améliorer la sensibilité et la sélectivité des processus électrochimiques avec les chlorosilanes, les triflates et les alkoxy-silanes. Ainsi la maîtrise de la réactivité de ces composés est une voie envisagée pour résoudre cette problématique. Ils possèdent les qualités requises pour compléter voir remplacer les réactifs silylés classiques. Pour répondre à cette demande, nous avons réparti notre travail en six chapitres traités comme suit :

Dans le premier chapitre, nous avons passé en revue les diverses méthodes de synthèse de composés organosilylés, les complexes entre nucléophiles azotées et chlorosilanes, les différents types de la fonctionnalisation des allotropies de carbone par des groupements silyles et les études de sels de fond. Dans cette partie l'accent est mis sur les méthodes de synthèse électrochimiques classiques.

Le chapitre II porte sur les techniques, protocoles et conceptions expérimentales. Des prises de photos en temps réels (lors des expérimentations) des cellules, des électrodes, des appareils et de la verrerie et des schémas de principes ont été montrées. La miniaturisation des échantillons a permis de réaliser des essais sur des volumes de solutions relativement faibles.

Dans cette partie on a aussi décrit de façon succincte les méthodes électrochimiques utilisées, comme la voltammétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, l'électrolyse et les caractérisations morphologiques et chimiques (MEB, RPE, CCM, CG-SM, IR, DRX, etc.).

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse de composés organiques silylés par voie électrochimique. L'électrolyse de molécules carbonylées comme la fluorénone et la benzophénone en présence de chlorosilane (triméthylchlorosilane ou le diméthylchlorosilane) a été réalisée. Ces travaux conduisent à la formation de nouvelles

molécules silylées comme le 9,9'-bis[(triméthylsilyl)oxy]-9H,9'H-9,9'-bifluorène, le 9,9'-bis[(diméthylsilyl)oxy]-9,9'-bifluorène, le 9-[(triméthylsilyl)oxy]-9H,9'H,9'H-diphényle et le 9,9'-bis[(triméthylsilyl)oxy]-9H,9'H-9,9'-biphényle. Des produits secondaires non silylés ont été obtenus parmi lesquels le fluorène, le bifluorène, le bifluorénylidiène, le diphénylcarbinol et les pinacols de la fluorénone et de la benzophénone. Ces composés ont été caractérisés en utilisant les techniques suivantes : CCM, CG-SM, RMN ^1H , RMN ^{13}C et par diffraction aux rayons-X. Le protocole expérimental de ces synthèses nécessite plus d'études afin d'améliorer les rendements chimiques.

Dans le chapitre IV, nous avons pu montrer l'extracoordination de Si dans ses dérivés organiques et l'effet de la gêne stérique sur la synthèse *in situ* des complexes de silicium en coordonnant l'atome de silicium des chlorosilanes avec un ou deux atome(s) d'azote et de soufre d'une base azotée au moyen de technique électrochimique (la voltammétrie cyclique). Les ligands, dérivés de la pyridine, utilisés sont 2,2'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1,1-diphényléthanethiol) (L_1), la 3,3'(bipyridine-2,6-diyl)bis(1,1-diphénylpropane-1-thiol) (L_2) et la 2,2'-([2,2'-bipyridine]-6,6'-diyl)bis(1,1'-diphényléthanethiol) (L_3). Lors de ces travaux, nous avons réalisé la synthèse de complexes du silicium hétérocoordonné entre Me_2SiCl_2 et L_1 , L_2 , et L_3 . Malgré les substituants alkyles en position ortho (1,6) de l'atome d'azote des noyaux pyridiniques qui peuvent créer un encombrement stérique, la formation du complexe a été visualisée par voltammétrie cyclique. Cette complexation avec des ligands tétravalents chélatants s'est réalisée avec extension de la sphère de coordination de l'atome de Si central. Ces complexes se réduisent à des potentiels moins cathodiques leurs chlorosilanes permettant ainsi d'obtenir plus facilement des radicaux silyles détectables par RPE.

Dans le cinquième chapitre de ce manuscrit, des électrodes de carbone vitreux ont été fonctionnalisées pour les diverses applications des fonctions silylées surfaciques. Le choix des fonctions greffées est porté sur les groupements organosilyles des chlorosilanes (Me_3SiCl , Et_3SiCl , Ph_3SiCl et Ph_2SiCl_2), des alkoxysilanes ($\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ et $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$) et du triflate ($\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$), connus dans la littérature pour leur affinité avec les nucléophiles carbonés. Ces dérivés organiques de Si sélectionnés, n'avaient jamais été utilisés en électrogreffage de surfaces carbonées particulièrement à celles de CV. Ainsi, une étude portant sur leur électrodéposition, a été menée avec un double objectif : déterminer d'abord le mécanisme de réduction des substrats de CV et ensuite caractériser les surfaces fonctionnalisées par des groupements organosilyles via différentes techniques. Il a été montré par voltammétrie cyclique, RPE, par MEB et par IR que l'atome de Si se greffe de façon

covalente sur les sites nucléophiles carbonés issues d'une électroréduction monoélectronique. Cette silylation est facilitée par le fait que la réduction, moins cathodique, de CV entraîne la formation des carbanions qui, selon une S_N2 , substituent Cl dans le dérivé organique silylé non activé. La fonctionnalisation des surfaces carbonées, avec les alkoxysilanes et triflates, devra être améliorée car la limite de fonctions obtenue est encore en dessous de nos attentes.

Dans le chapitre VI, les tests conductimétriques et les calculs DFT du sel de fond, le amidotris(pentafluorophényl)diborate de tétrapropylammonium de formule chimique $\{\text{Pr}_4\text{N}\}\{\text{H}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}$ ont été réalisés. Une cristallisation et séchage ont précédé cette étude pour une bonne mise au point de ce composé en tant que sel de fond. L'anion amidotris(pentafluorophényl)diborate offre une bonne conductivité ionique dans les solvants de faible polarité comme le tétrahydrofurane, le toluène, le dichlorométhane et l'acétonitrile. Ces résultats permettent de réaliser des expériences de voltammétrie et d'EPR sur des espèces très électrophiles électrogénérées instables comme les cations silicéniums. Avec l'absence d'anion F^- en solution sous forme libre, l'utilisation d'électrolyte support d'anion $\{\text{H}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}^-$ a élargi d'autres domaines de synthèse permettant ainsi de conserver afin d'étudier les cations silicéniums naturellement électrophiles. Ce qui est difficile de mettre au point avec les sels de fond classiques. Les premiers résultats sur l'utilisation de cet électrolyte support sont très prometteurs, bien que des études plus approfondies sur leurs avantages et sur la diversité du cation stabilisateur soient en cours.

Nous espérons qu'après avoir parcouru le manuscrit, le lecteur reconnaîtra que la chimie et les propriétés électrophiles du silicium dans ses dérivés organiques étendent les domaines traditionnels de la chimie inorganique, organique et des polymères et qu'il y a un avantage considérable à créer et à utiliser les composés organosilylés.

Liste des figures

Figure II. 1 : Forme de rampe de polarisation potentiel-temps au cours d'un cycle de voltammétrie cyclique [1].....	62
Figure II. 2 : Voltammogramme d'une réaction réversible à l'électrode linéaire [1]	63
Figure II. 3 : Forme de rampe de polarisation potentiel-temps pour n (>2) cycles de balayage en voltammétrie cyclique [1].....	64
Figure II. 4 : Expérience chronoampérométrie: (a) forme de rampe de polarisation potentiel-temps; b) modification des concentrations au fil du temps; (c) la réponse intensité du courant-temps résultante [2]	65
Figure II. 5 : Principe de la conception d'un système de chromatographie en phase gazeuse: [4]..	67
Figure II. 6 : Chromatographe -Spectromètre de Masse (CG-SM)	67
Figure II. 7 : Diffractomètre aux rayons X.....	69
Figure II. 8 : Spectromètre RMN	69
Figure II. 9 : Potentiostat de type PAR-263.....	70
Figure II. 10 : Cellule d'électrolyse configuration à trois électrodes contenant du fluoréne dissous dans de l'AC.....	70
Figure II. 11 : Cellule pour CCM	70
Figure II. 12 : Lampes UV 254 nm et 365 nm révélatrices	70
Figure II. 13 : Cellule à trois cols	71
Figure II. 14 : Colonne de silice	71
Figure II. 15 : Dispositif de distillation des solvants sous gaz inerte (argon ou azote)	72
Figure II. 16 : Représentation d'une électrode de CV enrobée de résine isolante	76
Figure II. 17 : Bain à ultra-son Retsch UR1	77
Figure III. 1 : Voltammogrammes cycliques de la réduction de la fluorénone (7 mmol.L ⁻¹) dans du DMF/ 0,1 mol.L ⁻¹ Bu ₄ NClO ₄ à une vitesse de balayage de 1 V.s ⁻¹ . E ₀ = -0,5 ; E ₁ = -2,5 et E ₃ = 0,25	83
Figure III. 2 : Variation de l'intensité de pic I _{1c} de réduction de la fluorénone (7 mmol.L ⁻¹) dans AN/0,1 mol.L ⁻¹ Bu ₄ NClO ₄ sur électrode de CV (Ø = 3 mm) en fonction de la vitesse de balayage	84
Figure III. 3 : Variation de l'intensité de pic I _{1c} de réduction de la fluorénone (7 mmol.L ⁻¹) dans AN/0,1 mol.L ⁻¹ Bu ₄ NClO ₄ sur électrode de CV (Ø = 3 mm) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage v ^{1/2}	84

Figure III. 4 : Dépendance de i_{1a}/i_{1c} par rapport au logarithme de (C_1/v^{-1}) : expérimentale (cercles) et théorique (ligne) pour le processus de diffusion.....	85
Figure III. 5 : Intensités des courants des courbes CA (2 s après l'application de l'impulsion) pour 10 mmol.L ⁻¹ de fluorénone dans une solution de Bu ₄ NClO ₄ à 0,1 mol.L ⁻¹ dans AN (cercles) par rapport à une courbe simulée (ligne)	86
Figure III. 6 : Courbes CA de 2 mmol.L ⁻¹ de fluorénone dans AN 0,1 mol.L ⁻¹ Bu ₄ NClO ₄ à un potentiel de courant limite : expérimentale (ligne) et simulée (cercles)	86
Figure III. 7 : Structure ORTEP du 9,9'-bis[(triméthylsilyl)oxy]-9H,9'H-9,9'-bifluorène ...	88
Figure III. 8 : Spectre RMN ¹ H du bis[(triméthylsilyl)oxo]-9,9-bifluorène.....	91
Figure III. 9 : Spectre RMN ¹³ C du bis[(triméthylsilyl)oxo]-9,9-bifluorène.....	91
Figure III. 10 : Voltammogrammes de réduction de la fluorénone (7 mmol.L ⁻¹) dans AN/0,1 mol.L ⁻¹ Bu ₄ NClO ₄ en présence de 0 (1), 3,5 (2) et 10,0 (3) mmol.L ⁻¹ LiClO ₄ . Courbe Bleue : fluorénone (7 mmol.L ⁻¹) dans DMF/0,1 mol.L ⁻¹ LiClO ₄ à la vitesse de balayage $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$	96
Figure III. 11 : Spectre RMN ¹ H du bifluorénylidiène.....	101
Figure III. 12 : (a) : Spectre RMN ¹³ C du bifluorénylidiène. (b) : Estimation théorique des déplacements chimiques en ppm.	101
Figure III. 13 : Structure ORTEP du bifluorène par la diffraction aux rayons X (Vue sous deux angles différents)	103
Figure III. 14 : Comportement visible du milieu réactionnel juste après ajout de 10 % de Me ₂ SiCl ₂ ..	105
Figure III. 15 : Structure ORTEP du 9,9'-[(diméthylsilyl)oxy]-9,9'-bifluorène.....	106
Figure III. 16 : Voltammogrammes de 5 mmol.L ⁻¹ de benzopinacol (—) et de 5 mmol.L ⁻¹ de benzophénone (---) dans 0,1 mol.L ⁻¹ Bu ₄ NClO ₄ /DMF sur une électrode CV, $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$	108
Figure III. 17 : Voltammogrammes de la réduction de 5 mmol.L ⁻¹ de benzopinacol (—) et de 5 mmol.L ⁻¹ de benzophénone (---) en présence de 5 mmol.L ⁻¹ de PhOH dans 0,1 mol.L ⁻¹ Bu ₄ NClO ₄ /DMF sur une électrode de CV, $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$	109
Figure III. 18 : Réduction de la fluorénone dans une solution d'AN 0,1 mol.L ⁻¹ Bu ₄ NClO ₄ sur une électrode de CV, $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$ en présence de 1,89 mmol (1), 4,01 mmol (2) et 7,39 mmol (3) de phénol : expérimentale (en cercles) et modélisation (ligne) .	111
Figure III. 19 : Réduction de la benzophénone dans une solution d'AN 0,1 mol.L ⁻¹ Bu ₄ NClO ₄ sur une électrode de CV, $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$ en présence de 0 mmol (noire), 1,89 mmol (bleue), 4,01 mmol (rouge), 7,39 mmol (mauve) et 11,8 mmol (verte) de phénol. Réduction du phénol seul (grise).....	111
Figure III. 20 : Image ORTEP du 1,1,2,2-tétraphényl-2-(triméthylsiloxy)éthanol	113

Figure III. 21 : Image ORTEP du 1,1,2,2-tétraphényl-1,2-(triméthylsiloxy)éthane	113
Figure III. 22 : Image ORTEP du diphenylcarbanol	113
Figure IV. 1 : Spectre RPE expérimental (a) et simulé (b) d'un radical issu de la réduction de la 2,2'-bipy dans AN/0,1 mol.l ⁻¹ de Bu ₄ NPF ₆ à E = -2,35 V sur une électrode de Pt à T = 22 °C.....	122
Figure IV. 2 : (A) Voltammogrammes de la 2,2'-bipy dissoute dans AN contenant 0,1 mol.l ⁻¹ de Et ₄ NBF ₄ en fonction de l'ajout successif d'Et ₃ SiCl. (B) Voltammogramme d'une solution d'HCl (0,0125 M) dissout dans AN contenant 0,1 mol.l ⁻¹ de Et ₄ NBF ₄ sur électrode de CV (Ø = 3 mm) à v = 0,5 V.s ⁻¹	124
Figure IV. 3 : Voltammogrammes cycliques de l'imidazole en présence d'Et ₃ SiCl (0,05 M) dans AN/0,1 mol.l ⁻¹ de Me ₄ NBF ₄ sur une électrode de CV (Ø = 3 mm) à 0,5V/s. E ₀ = 0 ; E ₁ = -3 ; E ₂ = 1,5 et E ₄ = 0.	126
Figure IV. 4 : Spectre RPE expérimental (a) et simulé (b) d'un radical issu de la réduction d'Et ₃ SiCl•bipy en présence de PBN dans AN/0,1 mol.l ⁻¹ de Bu ₄ NPF ₆ à E = -1,17 V sur une électrode de Pt à T = 22 °C. g = 2,0034 ; 2 x a(N) = 7,5 G et a(²⁹ Si) = 79 G.....	128
Figure IV. 5 : Oxydation de 7 mmol du ligand L ₁ dans AN/0,1 mol.l ⁻¹ de sur une électrode de CV (Ø = 3 mm) à 0,1 V/s	131
Figure IV. 6 : Oxydation de 7 mmol du ligand L ₂ dans AN/0,1 mol.l ⁻¹ de Bu ₄ NPF ₆ sur une électrode de CV (Ø = 3 mm) à 0,1 V/s.....	131
Figure IV. 7 : Oxydation de 7 mmol du ligand L ₃ dans AN/0,1 mol.l ⁻¹ de Bu ₄ NPF ₆ sur une électrode de CV (Ø = 3 mm) à 0,1 V.s ⁻¹	132
Figure IV. 8 : (a) Ligne de base, (b) réduction du complexe Me ₂ SiCl ₂ •L ₁ (1 mmol.L ⁻¹) dans AN/0, mol.l ⁻¹ d'Et ₄ NBF ₄ sur électrode de CV (Ø = 3 mm) à 0,1 V.s ⁻¹	132
Figure IV. 9 : (a) Ligne de base, (b) réduction du complexe Me ₂ SiCl ₂ •L ₂ (1 mmol.L ⁻¹) dans AN/0,1 mol.l ⁻¹ de Et ₄ NBF ₄ sur électrode de CV (Ø = 3 mm) à 0,1 V.s ⁻¹	133
Figure IV. 10 : (a) Ligne de base, (b) réduction de Me ₂ SiCl ₂ •L ₃ (1 mmol.L ⁻¹) dans AN/0,1 mol.l ⁻¹ d'Et ₄ NBF ₄ sur une électrode de CV (Ø = 3 mm) à 0,1 V.s ⁻¹	133
Figure V. 1 : Courbes de polarisation d'électrodes à base de carbone montrant la réduction du (1) du graphène, (2) du HOPG et (3) du CV dans DMF/0,1 mol.l ⁻¹ Bu ₄ NBF ₄ , à 50 mV.s ⁻¹ et à 22 °C	143
Figure V. 2 : Réduction de Et ₃ SiCl (10 ⁻² mol.L ⁻¹) dans AN contenant 0,1 mol.l ⁻¹ de Me ₄ NBF ₄ sur électrode de CV (Ø = 0,3 mm) à 1 V.s ⁻¹	144
Figure V. 3 : Voltammogrammes de l'électrogreffage de VinMe ₂ SiCl sur électrode de CV (Ø = 3 mm) dans AN contenant 0,1 mol.l ⁻¹ de Et ₄ NBF ₄ à 0,1 V/s pendant 30 cycles.....	146

- Figure V. 4 :** Voltammogrammes de l'électrogreffage de Ph_2SiCl_2 sur électrode de CV ($\varnothing = 3$ mm) dans AN contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Et_4NBF_4 à $0,1 \text{ V/s}$ pendant 50 cycles.... 147
- Figure V. 5 :** Voltammogrammes de l'électrogreffage d' Et_3SiCl sur électrode de CV ($\varnothing = 3$ mm) dans AN contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Et_4NBF_4 à $0,1 \text{ V/s}$ pendant 50 cycles.... 147
- Figure V. 6 :** Voltammogrammes de l'électrogreffage de Ph_3SiCl sur électrode de CV ($\varnothing = 3$ mm) dans AN contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Et_4NBF_4 à la vitesse de balayage v $0,1 \text{ V/s}$ pendant 50 cycles 148
- Figure V. 7 :** Voltammogrammes de l'électrodéposition de $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ sur électrode de CV ($\varnothing = 3$ mm) dans AN contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Et_4NBF_4 à $0,1 \text{ V/s}$ pendant 30 cycles149
- Figure V. 8 :** Voltammogrammes de l'électrodéposition des $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ sur électrode de CV ($\varnothing = 3$ mm) dans AN contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Et_4NBF_4 à $0,1 \text{ V/s}$ pendant 50 cycles.....149
- Figure V. 9 :** Voltammogrammes de l'électrodéposition de $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ sur électrode de CV ($\varnothing = 3$ mm) dans AN contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Et_4NBF_4 à $0,1 \text{ V/s}$ pendant 50 cycles.....150
- Figure V. 10 :** Voltammogrammes de l'électrodéposition du triflate $t\text{-BuMe}_2\text{SiTf}$ (50 cycles) sur l'électrode de CV ($\varnothing = 3$ mm) dans AN contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ d' Et_4NBF_4 à $0,1 \text{ V/s}$ pendant 50 cycles 150
- Figure V. 11 :** Voltammogrammes de réduction de chloranile (1 mmol.L^{-1}) sur une électrode de CV avant électrogreffage (1), et après sa modification par 5 cycles (2) et 10 cycles (3) de greffage de groupements $\text{Et}_3\text{Si-}$ ($0,1 \text{ V/s}$) 152
- Figure V. 12 :** Voltampérogrammes cycliques obtenus sur électrodes de CV nues (a) et greffées (b) par $\text{Ph}_2\text{SiCl-}$ (A) et par $\text{VinMe}_2\text{Si-}$ (B) dans AN contenant 1 mmol.L^{-1} de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Bu_4NBF_4 à $0,1 \text{ V/s}$ 153
- Figure V. 13 :** Voltampérogrammes cycliques obtenus sur électrodes de CV nues (a) et greffées (b) par $\text{Et}_3\text{Si-}$ (A) et par $\text{Ph}_3\text{Si-}$ (B) dans AN contenant 1 mmol.L^{-1} de $p\text{-chloranile}$ et $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de Bu_4NBF_4 à $0,1 \text{ V/s}$ 153
- Figure V. 14 :** Clichés MEB du CV nu (A) et greffé de $\text{Me}_2\text{VinSi-}$ (B) par la méthode de voltammétrie cyclique ; (C) Spectre 1 : Cartographie EDS de la surface CV après greffage nucléophile des groupements $\text{Me}_2\text{VinSi-}$ 154
- Figure V. 15 :** (A) Spectre EDS de la plaque de CV nue, (B) avec greffage d'une couche de $\text{Me}_2\text{VinSi-}$ et (C) après débromation réductrice, de l'interface bromée, obtenus dans AN par la méthode de voltammétrie cyclique à 50 mV.s^{-1} 155
- Figure V. 16 :** Digramme de Nyquist de $\text{VinMe}_2\text{Si-}$ fraîchement greffé sur CV dans AN $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ Et_4NBF_4 à $E = 0,3 \text{ V/ECS}$ et $T = 298\text{K}$ 156

Figure V. 17 : Digramme de Nyquist de Me ₃ Si–fraichement greffé sur CV dans AN 0,1 mol.l ⁻¹ Et ₄ NBF ₄ à E = 0,3 V/ECS et T = 298K	157
Figure V. 18 : Digramme de Nyquist de Ph ₂ ClSi– fraîchement greffé sur CV dans AN 0,1 mol.l ⁻¹ Et ₄ NBF ₄ à E = 0,3 V/ECS et T = 298K	157
Figure V. 19 : Digramme de Nyquist de Ph ₃ SiCl– fraîchement greffé sur CV dans 0,1 mol.l ⁻¹ Et ₄ NBF ₄ /AN à E = 0,3 V/ECS et T = 298K	157
Figure V. 20 : Circuit électrique équivalent de Randles modifié dans le cas des électrodes greffées.	158
Figure V. 21 : Spectres FTIR de surfaces de CV avec les groupements silyles immobilisés par le greffage nucléophile (<i>a</i> : Ph ₃ Si–, <i>b</i> : Me ₂ VinSi–, <i>c</i> : Et ₃ Si– et <i>d</i> : MePh ₂ Si–	158
Figure VI. 1 : (A) Géométrie optimisée (DFT/B3LYP/Lanl2DZ) et (B) Surface disponible au solvant de {H ₂ N[B(C ₆ F ₅) ₃] ₂ } ⁻ au niveau	166
Figure VI. 2 : Conductivité du sel {Prop ₄ N}{H ₂ N[B(C ₆ F ₅) ₃] ₂ } en fonction la concentration dans (◇) AN, (▼) toluène, (▲) THF et DCM distillé (■) ou non (●).....	168
Figure VI. 3 : Charge négative (zones sombres pour F ⁻ et BF ₄ ⁻ , et celles marquées par des flèches pour les autres anions) cartographiée sur la surface disponible au solvant pour les anions à faible coordination (calculs DFT B3LYP/6-311G(d,p) et DFT B3LYP/Lanl2DZ pour {H ₂ N[B(C ₆ F ₅) ₃] ₂ } ⁻)	170

Liste des schémas

Schéma I. 1 : Différence d'électrophilie entre le silicium et le carbone	12
Schéma I. 2 : Electrosynthèse de disilanes à partir de chlorosilanes (R_3SiCl) dans un solvant aprotique : mécanismes radicalaire et/ou nucléophile.....	17
Schéma I. 3 : Comparaison des intermédiaires réactifs du silicium et du carbone	18
Schéma I. 4 : Structures des orbitales des composés silylés divalentes	19
Schéma I. 5 : Mécanisme de formation mixte de disiloxane couplée à la transformation d' Et_3SiH avec formation d' Et_3SiCl et de Me_3Cl	19
Schéma I. 6 : Etat de transition en chimie du carbone (un processus S_N2) et stabilité d'intermédiaire pentacoordonné de silicium avec un ligand supplémentaire Y sur Si	21
Schéma I. 7 : Coordination du carbone et du silicium	22
Schéma I. 8 : Vitesses de réaction relatives avec les nucléophiles	23
Schéma I. 9 : Mécanisme hypothétique de réaction pour une substitution nucléophile monomoléculaire S_N1 sur le silicium.	24
Schéma I. 10 : Substitution bimoléculaire (S_N2), une seule étape	25
Schéma I. 11 : Silicophilie intramoléculaire des groupes carbonyles.....	25
Schéma I. 12 : Réaction de trichlorosilane avec les pyridines substituées	29
Schéma I. 13 : Complexes d'iodure du triphényl(bipyridyl)silicium.....	29
Schéma I. 14 : Réduction du benzonitrile en présence du chlorotriméthylsilane	30
Schéma I. 15 : Protonation (par un donneur de proton HD) et silylation du carbanion résultant de la réduction du radical silyle intermédiaire	31
Schéma I. 16 : Attaque nucléophile sur Et_3SiCl de l'anion radicalaire de l'anthracène	32
Schéma I. 17 : Deuxième silylation par la substitution nucléophile sur le chlorosilane.....	32
Schéma I. 18 : Réaction de nucléophiles tautomères aromatiques électrogénérés du naphthalène avec le chlorosilane	33
Schéma I. 19 : Réduction classique des polyhalosilanes par les métaux alcalins conduisant aux oligo- et polysilanes.....	36
Schéma I. 20 : Réduction électrochimique des polyhalosilanes par les métaux alcalins conduisant aux oligo- et polysilanes	37
Schéma I. 21 : Réduction directe homogène et catalytique homogène d'un substrat A	38
Schéma I. 22 : Mécanisme de catalyse électrochimique	38
Schéma I. 23 : Transfert d'électrons séquentiel.....	39
Schéma I. 24 : Transfert d'électrons dissociatif	39

Schéma I. 25 : Mécanisme d'immobilisation des RA silylés activés par la 2,2'-bipy après réduction....	40
Schéma I. 26 : Introduction de ligands redox (cyanopyridine) dans la sphère de coordination de Si dans son complexe bis-catecholate	42
Schéma I. 27 : Préparation d'un silocane persilylé.....	43
Schéma I. 28 : Formation réductrice des disilanes à partir de chlorosilanes	45
Schéma I. 29 : Synthèse d'oligosilanes silatranyles substitués à partir de bis (triméthylsilyl) silatranylsilanide.....	47
Schéma I. 30 : Greffage de radicaux éthyléniques à partir d'un précurseur silylé	49
Schéma III. 1 : Fluorénone et ses espèces électrogénérés lors de sa réduction	82
Schéma III. 2 : Mécanisme de formation de bis[(triméthylsilyl)oxo]-9,9-bifluorène	94
Schéma III. 3 : Formation du bifluorène et du bifluorénylidiène	103
Schéma III. 4 : Réaction du dichlorosilane sur le dianion pinacolique électrogénérés	106
Schéma III. 5 : Rétro-formation de la benzophénone et du diphenylcarbinol par voie chimique	109
Schéma III. 6 : Rétro-formation par voie électrochimique de la benzophénone initiée par le RA pinacol dans AN 0,1 mol.l ⁻¹ Bu ₄ NClO ₄ sur une électrode de carbone vitreux, $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$	110
Schéma III. 7 : Réduction de la benzophénone en présence d'un donneur de proton (BH) et d'un chlorosilane (Me ₃ SiCl).....	112
Schéma IV. 1 : Ligands N-hétéroaromatiques silicophiles pour la complexation de chlorosilanes....	121
Schéma IV. 2 : Réduction du RA de la 2,2'-bipy	121
Schéma IV. 3 : Numérotation des atomes dans la molécule de la 2,2'-bipyridine.....	122
Schéma IV. 4 : Formation et réduction du complexe Et ₃ SiCl•bipy	127
Schéma IV. 5 : Sphère de coordination attendu du silicium par les ligands L ₁ , L ₂ et L ₃	129
Schéma IV. 6 : Ligands N-hétéroaromatiques dérivés de la pyridine (L ₁ et L ₂) et de la 2,2-bipyridine (L ₃)	130
Schéma V. 1 : Dépôt sec du silane sur les matériaux à base de silice.....	141
Schéma V. 2 : Réduction d'un chlorosilane catalysée par la 2,2'-bipy.....	142
Schéma V. 3 : Electrogreffage par réduction de substrat carboné [14] et processus modélisé en chimie moléculaire	142
Schéma V. 4 : Bromation avec Br ₂ /EtOH des groupes vinyle dans la couche greffée sur l'interface de CV et élimination de Br par rupture de C–Br.....	155

Schéma VI. 1 : Cation silicénium persistant stabilisé par N–chélation interne généré en présence d’un anion $B(C_6F_5)_4^-$	164
Schéma VI. 2 : Différents types d'anions d'électrolyte support à faible coordination	165
Schéma VI. 3 : Génération de radical silyle par une séquence d’oxydation–réduction (2e/1e). 171	
Schéma VI. 4 : Spectre RPE du radical généré tris(triméthylsilyl)silyle par séquence de parcolation... 172	

Liste des équations

Equation I. 1 : Première synthèse directe d'un halosilane	11
Equation I. 2 : Réduction (a) du triphénylchlorosilanes et (b) du diphenylchlorosilanes dans DMF (les valeurs de E sont données par rapport à 0,001 mol.l ⁻¹ Ag/AgClO ₄).....	15
Equation I. 3 : Protonation des anions formés lors de la réduction du triphénylchlorosilane	16
Equation I. 4 : Réaction acido-basique (selon Lewis) des dérivés silylés	17
Equation I. 5 : Formation d'intermédiaires extracoordonnés	27
Equation I. 6 : 1 ^{ère} synthèse de complexes entre Ph ₃ SiCl et bipy obtenue à partir d'un mélange équimolaire de 2,2'-bipy et de iodotriphénylsilane dissous dans du dichlorométhane (DCM, CH ₂ Cl ₂)	28
Equation I. 7 : Réaction entre le tmeda et le HSiCl ₃	28
Equation I. 8 : Phénylation d'Et ₃ SiCl.....	30
Equation I. 9 : Processus de réduction diélectronique du chlorotriéthylsilane.....	35
Equation I. 10 : Réduction d'halosilane avec des groupements aromatiques	36
Equation I. 11 : Réduction du médiateur	37
Equation I. 12 : Réduction des chlorosilanes en présence de 2,2'-bipyridine.....	41
Equation II. 1 : Différence d'E _p en fonction de n et V pour une réaction réversible	63
Equation II. 2 : Expression l'intensité du courant de pic I en fonction de n, A, D ₀ , v et C ₀ ..	63
Equation II. 3 : Equation de Cottrell donnant l'expression de l'intensité du courant instantané i _i en fonction n, F, A, D, C et t	65
Equation III. 1 : Réduction électrochimique mono- et diélectronique.....	81
Equation III. 2 : Hydrolyse chlorotriméthylsilane formant le disiloxane	94
Equation III. 3 : Hydrolyse du diméthylchlorosilane et formation des polysiloxanes.....	98
Equation III. 4 : une réduction indirecte du dianion 2 ²⁻	105
Equation IV. 1 : Dismutation d'halosilanes en présence d'une base azotée.....	125
Equation V. 1 : Oxydation du couple K ₃ Fe(CN) ₆ /K ₄ [Fe(CN) ₆]	151
Equation VI. 2 : Modèle avancé de Kuznetsova permettant de calculer la conductivité molaire	167

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Caractéristiques d'électroréduction des chlorosilanes et des polychlorosilanes [13] et ses références indiquées en dernière colonne	14
Tableau I. 2 : Caractéristiques de l'électroréduction des chlorosilanes	35
Tableau I. 3 : Energie de dissociation et longueur de liaison approximative pour Si-X et C-X [5] ..	46
Tableau I. 4 : Les principales voies de greffage covalent.....	52
Tableau III. 1 : Fragments du bis[(triméthylsilyl)oxo]-9,9-bi fluorène détectés en CG-SM en fonction de leurs masses	89
Tableau III. 2 : Données expérimentaux du cristal bis[(triméthylsilyl)oxo]-9,9-bifluorène..	93
Tableau III. 3 : Energie libre de GIBBS (kJ.mol ⁻¹) pour des réactions de protonation (obtenue par le calcul DFT B3LYP/6-311++G(d,p) CSC-PCM).....	95
Tableau III. 4 : Equations de réduction et de protonation des RA et de ses dérivés de la fluorénone.....	95
Tableau III. 5 : Fragments du bifluorène détectés en CG-SM en fonction de leurs masses molaires en g/mol.	100
Tableau III. 6 : fragments du bifluorénylidiène détectés en CG-SM en fonction de leurs masses molaires en g/mol.....	100
Tableau III. 7 : Les données sur le cristal bifluorène	102
Tableau III. 8 : Comparaison des enthalpies libre de Gibbs de dimérisation et de protonation des RA de la benzophénone et de la fluorénone.....	110
Tableau IV. 1 : Paramètres du spectre RPE du RA de la 2,2'-bipyridine [13]	122
Tableau IV. 2 : Potentiels de réduction des complexes entre un chlorosilane et la DCPy .	124
Tableau IV. 3 : Potentiels de réduction des complexes entre un chlorosilane et la 2,6-DCPy.....	125
Tableau IV. 4 : Potentiels de réduction des complexes entre un halosilane et l'imidazole..	125
Tableau V. 1 : Facilité de silylation de différents matériaux : https://www.gelest.com/wp-content/uploads/Goods-PDF-brochures-Hydrophobicity_Catalog.pdf [5]	140
Tableau V. 2 : Potentiels de réduction de quelques chlorosilanes	145

Glossaire

Les abréviations et notions utilisées dans ce document :

δ	déplacement chimique
AN	acétonitrile
bipy	bipyridine
Bu ₄ NBF ₆	hexafluorophosphate de tétrabutylammonium
Bu ₄ NClO ₄	perchlorate de tétrabutylammonium
C	concentration molaire
CA	chronoampérométrie
CCM	chromatographe à couche mince
CDCl ₃	chloroforme-D
CDIFX	centre de Diffractométrie X
Cl ₂ Py	dichloropyridine
HMPT	hexaméthylphosphoriquetriadamide ([(CH ₃) ₂ N] ₃ PO)
HOPG : acronyme anglais pour	graphite polypyrotique hautement orienté
CI	cation intermédiaire
CIF : acronyme anglais pour	fiche d'informations cristallographiques
CG/SM :	chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse
CNT : acronyme anglais pour	nanotube de carbone
CV	carbone vitreux
¹³ C RMN	RMN du carbone 13
DA	dimère anionique
DFT : acronyme anglais pour	théorie fonctionnelle de la densité
DME	diméthoxyéthane
EDS : acronyme anglais pour	spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
Dim	dimérisation
DMF	N,N-diméthylformamide
DRX	diffraction aux rayons X
ECS :	électrode au calomel saturé
Ep	potentiel de pic
FTIR : acronyme anglais pour	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

HAP	hydrocarbures aromatiques polycycliques
^1H RMN	RMN du proton
i-Pr	isopropyl
IR	infrarouge
LI	liquide ionique
ME	méthoxyéthane
Me	méthyl
MEB	microscopie électronique à balayage
MWCNT : acronyme anglais pour	nanotubes de carbone multi-parois
R	alkyl
RA	radical anion
RMN	résonnance magnétique nucléaire
RPE	résonance paramagnétique électronique
R_{TC}	résistance de transfert de charge
R_u	résistance non compensée
PBN	α -phényl-N-tertbutylnitron
Py	pyridine
ppm	partie par million
Q_R	rendement faradique
SIE	spectroscopie d'impédance électrochimique
S_N1	substitution nucléophile monomoléculaire
S_N2	substitution nucléophile bimoléculaire
Bu_4N	tétrabutylammonium
t-Bu	tertiobutyle
TE	transfert d'électron
THF	tétrahydrofurane
TMS	triméthylsilyl
TMSCl	triméthylchlorosilane
TPA	tétrapropylammonium
UV	ultra-violet
v	vitesse de balayage
VC	voltamétrie cyclique
VSEPR : acronyme anglais pour	valence shell electron pair repulsion

Les unités couramment utilisées :

A	Ampère
Å	Angstrom
°C	degrés de Celsius
eV	Electron-Volt
F	Constante de Faraday (C/mol)
Hz	Hertz
K	Kelvin
mmol	Millimole
mol	Mole
mV.s ⁻¹	MilliVolt par seconde
V	Volt
V.s ⁻¹	Volt par seconde
°	Degrés (angle)

Titre : Électrophilie du silicium dans ses dérivés organiques : de la coordination aux réactions redox.

Mots clés : silicium, électrophilie, chlorosilane, composés organiques carbonylés, électrode carbonée, intermédiaires électrogénérés

Résumé : Ce travail est consacré au développement d'approches électrochimiques permettant la silylation de composés organiques carbonylés et de surfaces carbonées. Par le biais de l'électrophilie prononcée du silicium, nous avons fait recours à trois types de réactivités du Si dans ses dérivés organosilylés et ou électrogénérés : i) Interception de radicaux anions (RA) et dianions (DA) carbonylés de la fluorénone et de la benzophénone. Ces RA sont obtenus par la réduction monoélectronique directe ($n_{app} = 1,01 \pm 0,02$) à -1,3 V/ECS. Tandis que pour les DA, la réduction est suivie d'une dimérisation réversible qui peut, dans le cas de la benzophénone, entrer en compétition avec l'appariement des ions de petite taille comme H^+ et Li^+ . ii) Greffage de groupements silyles de chlorosilanes ($Me_2VinSiCl$, Et_3SiCl , Ph_2SiCl_2 et Ph_3SiCl), d'al-koxysilanes ($NH_2(CH_2)_3Si(OEt)_3$, $MeSi(OEt)_3$ et $Ph_2Si(OEt)_2$) et de triflate ($t-BuMe_2SiOTf$) sur des surfaces polynucléophiles du carbone vitreux (GC).

Ces dernières sont obtenues par la réduction du GC aux potentiels environnant -1,7 V/Ag/AgCl. Cette méthode constitue un nouveau paradigme de greffage électrochimique aux interfaces carbonées. iii) Immobilisation sur GC de radicaux silyles issues du Me_2SiCl_2 et du Me_3SiCl activés par complexation avec des ligands non-innocents dérivés de la pyridine en vue de les activer afin d'abaisser leur potentiel de réduction électrochimique d'environ 1 V. Ils ont été réalisés dans un milieu universel $CH_3CN / 0,1 M Bu_4NPF_6$ et suivant un mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire S_N2 . Le sel $[Prop_4N]\{H_2N[B(C_6F_5)_3]_2\}$ a été testé vis-à-vis de son usage en tant qu'électrolyte de support. Les calculs DFT ont montré que cet anion est non-nucléophile. Les mesures conductimétriques révèlent une bonne conductivité de ce nouveau dans les solvants peu polaires, comme le toluène, l'acétonitrile, le dichlorométhane et le THF.

Title: Electrophilicity of silicon in its organic derivatives: from coordination to redox reactions.

Keywords : silicon, electrophilicity, chlorosilane, organic carbonyl compounds, carbonaceous electrodes, electrogenerated intermediates

Abstract: This work is devoted to development of electrochemical approaches allowing the silylation of carbonyl organic compounds and carbonaceous interfaces. Through the pronounced electrophilicity of silicon, we have made use of three types of Si reactivities in its organosilicon derivatives and/or electrogenerated intermediates: i) Interception of anion radicals (RA) or dianions (DA) of fluorenone and benzophenone. These RA are obtained by a direct one-electron reduction ($n_{app} = 1.01 \pm 0.02$) towards -1.3 V/SCE. While for DA, the reduction is followed by reversible dimerization which can, in the case of benzophenone, compete with the pairing of small ions like H^+ and Li^+ . ii) Grafting of silyl groups of chlorosilanes ($Me_2VinSiCl$, Et_3SiCl , Ph_2SiCl_2 and Ph_3SiCl), of alkoxysilanes ($NH_2(CH_2)_3Si(OEt)_3$, $MeSi(OEt)_3$ and $Ph_2Si(OEt)_2$) and of triflate ($t-BuMe_2SiTf$)

on polynucleophilic surfaces of GC cathodically activated at -1.7 V vs Ag/AgCl. This method constitutes new paradigm of electrochemical grafting on carbon interfaces. iii) Immobilization on GC of silyl radicals of Me_2SiCl_2 and Me_3SiCl activated by complexation with non-innocent ligands derived from pyridine in order to activate them which permits one to lower the potentials of their electrochemical reduction by about 1 V. They were carried out in a universal medium $CH_3CN / 0.1 M Bu_4NPF_6$ and following an S_N2 -like mechanism. The $[Prop_4N]\{H_2N[B(C_6F_5)_3]_2\}$ salt has been tested for use as supporting electrolyte. DFT calculations showed that its anion is quasi non-nucleophilic. Conductimetric measurements reveal good conductivity of this new supporting salt in slightly polar solvents such as toluene, acetonitrile, dichloromethane and THF.