Complexe du triéthylchlorosilane avec la 2,2'-bipyridine

Réduction de la bipyridine en présence du triéthylchlorosilane

L'étude par voltammétrie cyclique de la réduction électrochimique de la 2,2'-bipyridine en solution dans l'acétonitrile contenant 0,1 M de Et₄NBF₄ donne un voltammogramme quasi réversible avec des pics de réduction et d'oxydation qui apparaissent respectivement vers -2,35 et - 2,23 V/ECS et un rapport Ipc/Ipa sensiblement égal à l'unité (**fig. II 1**). Par ajout successif de chlorotriéthylsilane dans la solution, on note un changement progressif de couleur allant de l'incolore à la coloration rose. Par ailleurs, l'étude des caractéristiques électrochimiques de cette solution montre, à travers le voltammogramme de la **figure II.1**, une diminution d'intensité des pics d'oxydation et de réduction caractéristiques de la bipyridine et l'apparition d'un nouveau pic anodique vers +1,10 V/ECS et d'un nouveau pic cathodique vers -1,17 V/ECS. Toutes ces modifications peuvent être attribuées à la formation d'un complexe entre la bipyridine et le chlorotriéthylsilane [5-7].

On note aussi un pic anodique vers +1,10 V/ECS attribué à l'oxydation des ions Cl-(fig. II.1). Tandis que le pic cathodique vers -1,17 V/ECS, qui augmente d'amplitude en fonction de la vitesse de balayage (fig. II.2) et en fonction de l'augmentation de la concentration de chlorotriéthylsilane (fig.II.1), pourrait être assigné à la formation du complexe entre le Et₃SiCl et la 2,2'-bipyridine. L'augmentation progressive de l'intensité du pic de réduction du complexe en fonction de l'ajout de chlorotriéthylsilane, accompagnée par une diminution progressive, allant jusqu'à la disparition totale des pics caractéristiques de la bipyridine, montre que la réaction de complexation avec la bipyridine est totale. Ce type de complexe préparé pour la première fois avec un iodosilane, en utilisant une méthode chimique, par West et al. [8] présente une forme géométrique penta ou hexacoordonné autour de l'atome de silicium.



Figure II.1 : Voltammogramme cyclique de la réduction de la 2,2'-bipyridine (3.10^{-2} M) en présence de Et₃SiCl dans CH₃CN contenant 0,1 M de Et₄NBF₄ sur une électrode de CV (\emptyset = 3 mm). ν = 500 mV.s⁻¹.

De plus Dieng [9] a montré la possibilité de formation des complexes entre les chlorosilanes (ou chlorogermanes) et les nucléophiles azotés **(tableau II.1).** Ce tableau montre que les alkoxysilanes tels que le tétraéthoxysilane $[Si(OCH_2CH_3)_4]$ et le (3,3,3-trifluoropropyl)triméthoxysilane $[CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]$ ne forment pas de sels par méthode électrochimique avec ces nucléophiles. Cette méthode électrochimique ne permet pas aussi la formation de sels entre un nucléophile azoté et le triéthylsilane (Et_3SiH).

Par la suite, l'ajout d'un excès de chlorotriéthylsilane (Et₃SiCl), montre l'apparition d'un précipité blanchâtre au fond de la cellule. Ce composé de couleur blanchâtre correspond au chlorure de bipyridinium issu de la réaction entre la 2,2'-bipyridine et le HCl. Ce solide est très stable et peu soluble presque dans tous les solvants organiques. L'étude par voltammétrie cyclique de ce précipité en solution dans l'acétonitrile en présence de 0,1 M de Et₄NBF₄, après une agitation pendant 10 minutes à l'ultrason, décèle un pic de réduction vers -1,06 V/ECS [9]

Ces complexes de chlorosilanes avec les nucléophiles sont très sensibles à l'hydrolyse et la

détermination de leur pic de réduction nécessite une très grande précaution pour ne pas le confondre avec celui du sel entre le nucléophile et HCl.

Après la synthèse de ce complexe, nous avons tenté d'évaporer le solvant pour isoler la forme solide de ce complexe mais ce dernier est très instable et s'hydrolyse très vite pour donner d'autres composés tels que le sel de bipyridinium. L'obtention de ce complexe solide devrait nous permettre de faire les analyses spectroscopiques comme IR, RMN du carbone et du silicium mais malheureusement, on a rencontré des difficultés liées à l'hydrolyse très rapide de ce composé mais aussi à la durée de vie très courte de ces complexes en solution.

Le rapport des courants de pics d'oxydation de Cl⁻ et de réduction de Et₃Si(bipy)Cl, IpCl⁻/Ipcomplexe (I_{pCl}^- étant le pic de Cl⁻ après réduction du complexe), en fonction de la concentration de chlorosilane ajoutée dans la solution est présenté sur la **Figure II.3**. Cette figure montre une atténuation progressive du phénomène d'hydrolyse matérialisé par une diminution du rapport des courants Ip_{Cl}-/Ip_{Complexe} qui tend vers l'unité (1) au fur et à mesure qu'on augmente la concentration de Et₃SiCl dans le milieu. Cette valeur limite de Ip_{Cl}-/Ip_{Complexe}, qui tend vers l'unité (1) à partir d'une certaine concentration pourrait signifier que les ions Cl⁻ proviennent majoritairement de la rupture cathodique de la liaison Si—Cl dans le complexe montrant ainsi une absence d'hydrolyse des halosilanes.

II.1.2. Effet de la vitesse de balayage

Pour examiner la cinétique de réduction du pic cathodique attribué au complexe Et₃SiCl•bipy vers Ep = -1,17 V/ECS, nous avons étudié l'effet de la vitesse de balayage sur les paramètres de ce signal. Les voltammogrammes de la **figure II.2** obtenus avec des concentrations constantes de chlorotriéthylsilane (0,025 M) et de bipyridine $(5.10^{-2}M)$ montrent que le pic de réduction du complexe Et₃SiCl•bipy augmente avec la vitesse de balayage. A grandes vitesses (de l'ordre de 20 V.s⁻¹), on note l'apparition de deux pics anodiques à des potentiels de l'ordre de E = -0,94 V/ECS et E = -1,12 V/ECS (**fig. II.2**). Le pic qui apparait vers -1,12 V/ECS correspond à l'oxydation du radical-anion du complexe (voir **schéma II.1**) sous sa configuration initiale. Alors que le pic aux alentours de -0,94 V/ECS pourrait provenir de l'existence d'une espèce secondaire provenant du changement de configuration et correspondrait ainsi à un système quasi-réversible. Ces espèces sont donc probablement formées à partir d'un équilibre entre deux formes : la forme penta- et la forme hexacoordonnée.

Au cours du balayage retour, on remarque également un nouveau pic qui apparaît à un potentiel moins anodique qui est celui de l'oxydation du chlore. Ce pic apparait de façon plus claire à des vitesses de balayage élevées 20 Vs⁻¹(fig. II.2).



Figure II.2 : Voltammogrammes cycliques de la 2,2'-bipyridine en présence de chlorotriéthylsilane (0,025 M) dans CH₃CN/ 0,1 M Et₄NBF₄ sur une électrode de CV à différentes vitesses de balayage : (1) 0, 5 V/s ; (2) 1 V/s ; (3) 5 V/s ; (4) 10 V/s ; (5) 20 V/s.



Tableau II.1: Réactivité entre halosilanes (ou halogermanes) et les silicophiles azotés.



Figure II.3 : Rapport des courants de pics $I_{pCt}/I_{pcomplexe}$ en fonction de la concentration de chlorotriéthylsilane.

Les voltammogrammes de la **figure II.4** (avec une vitesse de balayage de v = 20 V/s) montrent une diminution de l'intensité des pics caractéristiques du complexe avec le nombre de cycles. Ceci peut être dû soit à une décomposition du complexe soit à un phénomène de passivation partielle de la surface de l'électrode de travail ou encore à un équilibre entre les formes penta et hexacoordonnées autour de l'atome de Si. En effet, le complexe hexacoordonné Et₃SiCl•bipy peut se réduire à un potentiel E = -1,17 V/ECS pour donner le radical-anion qui se dissocie pour produire la 2,2'-bipyridine et le radical triéthylsilyle. Une fois le radical Et₃Si^{*} formé, il peut soit se dimériser avec un autre radical pour donner le disilane, soit subir la réduction homogène (sens 2) ou hétérogène (sens 1) comme cela est illustré dans le schéma 1. Ainsi, l'anion **Et₃Si^{*}** peut attaquer une autre molécule de Et₃SiCl présente dans la solution pour former le disilane correspondant.



Figure II.4 : Voltammogramme cyclique de la 2,2'-bipyridine en présence de chlorotriéthylsilane (0,025 M) dans CH₃CN/ 0,1 M Et₄NBF₄ sur une électrode de CV à v = 20 V/s.



Complexe hexacoordonné (X)



Schéma II.1 : Réduction du complexe de Et₃SiCl[•]bipy.

L'étude de la variation du courant de pic en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) (fig. II.5) donne une droite de très bonne corrélation ce qui pourrait confirmer que la réaction de formation du complexe Et₃SiCl•bipy est régie par un processus diffusionnel [5, 10].

L'évolution du potentiel de pic en fonction de log(v) (fig. IL6) est une droite dont la pente est de 91 mV. Lorsqu'on corrige cette valeur en utilisant le coefficient de transfert α [Ep-Ep/2 = (1,85 RT)/(α *F)], on obtient une valeur corrigée égale à 30 mV, qui correspond à un processus de transfert d'électron réversible suivi par une réaction monomoléculaire [11] (rupture de la liaison Si—Cl et l'élimination de l'anion Cl⁻, selon le schéma II.1).



Figure II.5 : Courant du pic cathodique *Ip* du complexe Et₃SiCl[•]bipy en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage $v^{1/2}$.



Figure II.6 : Potentiel du pic cathodique Ep de réduction du complexe Et₃SiCl[•]bipy en fonction du logarithme de la vitesse de balayage

II.1.3. Effet de l'acide chlorhydrique sur la réduction de la 2,2'-bipyridine

En travaillant avec les chlorosilanes, il devient un peu difficile d'éviter totalement le phénomène d'hydrolyse de ces composés lié à la présence des traces d'eaux résiduelles et conduisant à la formation du chlorure d'hydrogène (HCl) dans la solution. C'est pourquoi, Dieng [9] a examiné l'influence de l'acide chlorhydrique sur les voltammogrammes de la 2,2'-bipyridine. Il a montré que, l'effet de l'addition de l'acide chlorhydrique sur la solution de bipyridine, se traduit par la formation de deux types de sels de bipyridinium représentés ci-dessous; la forme monoprotonée (schéma II.2) avec un potentiel Ep=-0,96 V/ECS et la forme biprotonée (schéma II.3) à un pic Ep = -1,06 V/ECS.



Schéma II.2 : Réduction de la 2,2'-bipyridine en présence de HCl

II. 2. Calculs D.F.T

Dieng et al. [5] ont montré théoriquement la formation du complexe Me₃SiCl•bipy en utilisant les calculs DFT (density functional theory ou théorie fonctionnelle de la densité en francais).

Ces calculs DFT ont permis de mettre en évidence les géométries et les répartitions de la densité électronique dans la molécule neutre de Me₃SiCl•bipy et dans son radical. Avant le transfert de charge, les molécules donneur (bipy) et accepteur (chlorosilane) sont arrangées de manière pratiquement indépendante l'une de l'autre, donc pas de liaison entre l'atome d'azote de la 2,2'-bipyridine et l'atome de silicium du chlorosilane. Ce qui est en accord avec les premiers résultats de West [8]. Par contre, l'injection d'un extra électron sur le LUMO de la bipy (un

ligand électroactif) entraine une restructuration remarquable de ce système : une liaison se crée entre Si et un atome d'azote (**fig. II.7**).



Me₃SiCl•bipy neutre

SOMO de [Me₃SiCl•bipy][•]

Figure II.7: Calcul DFT du complexe Me₃SiCl• bipy

CHAPITRE III :

Greffage des groupements silylés sur une surface de carbone vitreux

Ce greffage a été réalisé en utilisant comme électrode de travail une lame de carbone vitreux. Le contact électrique entre la lame et le circuit a été réalisé par le biais d'une pince crocodile. La lame de carbone vitreux constitue l'électrode de travail et est immergée dans une solution d'acétonitrile contenant du R₃SiCl•bipy, dans une cellule à trois électrodes.

III.1. Complexe Et₃SiCl•bipy

Après formation in-situ du complexe dans les conditions décrites ci-dessus, on fait un balayage de potentiel entre 0 et - 1,75 V/ECS pendant plusieurs cycles (70 cycles) pour étudier l'évolution du pic de réduction du complexe (**fig.III.1**). Dans cette figure, on note à partir du second cycle une diminution du pic de réduction du complexe jusqu'au quatrième cycle où on a une stagnation. Au delà du dixième cycle, ce pic continue à diminuer jusqu'à la passivation totale de l'électrode.

L'étude de la variation du courant de pic en fonction du nombre de cycles (**fig. III.2**) montre qu'à partir du troisième cycle on note une linéarité de ce pic de réduction du complexe avec le nombre de cycle.

Par contre, l'évolution du courant de pic cathodique dans le temps a un caractère complexe (**fig.III.3**). L'étude de cette figure montre plusieurs zones linéaires avec de petites différences, ceci montre que le mécanisme de couverture de la surface d'électrode par une couche organosilicique est assez complexe et se réalise en plusieurs étapes.



Figure III.1 : Voltammogrammes de l'électrodéposition de Et_3SiCl (70 cycles) sur électrode de carbone vitreux dans une solution d'acétonitrile Et_4NBF_4 0,1 M v = 0, 5 V/s.



Figure III.2 : Courant du pic cathodique Ip du complexe de Et₃SiCl[•]bipy en fonction du nombre de cycles (10 cycles).



Figure III.3 : (a) - Courant du pic cathodique *Ip* du complexe Et₃SiCl_•bipy en fonction du nombre de cycle (50 cycle). (b) La variation du courant de pic de réduction normalisé, Ipx(nbre de cycle)^{-1/2} en fonction nombre de cycle (50 cycles), CH₃CN / 0,1 mol.L⁻¹ Et₄NBF₄ sur une électrode en CV.

III.2. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de la couche électrodéposée sur la plaque, formée par voltammétrie cyclique sur l'électrode de carbone vitreux, a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les photos obtenues montrent une modification de la surface de l'électrode après dépôt (**fig. III.4**), confirmant d'avantage une couche chimiquement greffée.



A- plaque de carbone vitreux B- film de poly(silyl)pyridine

Figure III.4 : (A) Photo MEB de la plaque de carbone vitreux (B) Photo MEB, avec le même grossissement, d'un film de poly(silyl)pyridine obtenu dans l'acétonitrile par la méthode de voltammétrie cyclique à v = 50 mV s⁻¹.

III.3. Analyse par la résonance paramagnétique électronique (RPE)

Le spectre RPE du radical du complexe Et₃SiCl•bipy en présence du PNB dans une solution de CH₃CN contenant 0,1 M de Bu₄NPF₆ est présenté dans la **fig. III.5**. Le spectre montre principalement trois doublets ; ce qui confirme la présence d'un radical sillyle [9].



Figure III.5 : Spectre de la RPE expérimental (noir) et simulé (rouge) d'un radical du complexe Et₃SiCl• bipy en présence du PNB dans ACN/ 0,1 M de Bu₄NPF₆.

Tous ces résultats ont permis de montrer que le complexe R₃SiCl•bipy se dissocie pour donner la bipyridine et le radical triéthylsilyle, détecté par la RPE en utilisant le PNB, qui à son tour se fixe sur la lame de carbone vitreux (**schéma III.1**).



Schéma III.1 : Mécanisme de greffage de radicaux silylés sur une surface de carbone vitreux



Les résultats de la voltammétrie cyclique ainsi que les données de la RPE et les calculs DFT ont permis de montrer que les chlorosilanes forment des complexes de coordination avec la bipyridine en solution. Ces complexes subissent une réduction électrochimique réversible mono électronique avec formation d'un anion extra-coordonnée (détecté par RPE). Cet anion va perdre un ion chlorure conduisant à la formation d'un radical, qui à son tour, peut donner la bipyridine et un radical silylé qui peut être détecté par la RPE en utilisant le PNB. Ce radical peut se dimériser, réagir avec un radical ou être immobilisé sur la surface de l'électrode de travail (**schéma IV**). Cette immobilisation est plus facilitée par le fait que la réduction des sites des C_{sp2} sur la surface du carbone vitreux entraine la formation des carbanions.





L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail suggèrent qu'il est possible de former des complexes entre un halosilane avec la bipyridine. La formation de ces complexes se faisant de manière instantanée. En effet, l'étude électrochimique nous a permis de comprendre le mécanisme de réduction de ces complexes d'halosilanes. Mais la véritable reconnaissance de ce travail est la fonctionnalisation de la surface de l'électrode avec le greffage d'un radical silylé. Des études plus poussées dans ce domaine sont en cours.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Zeitouny J. Jouikov, V., Phys. Chem., 11, 2009, 7161.

[2] Bruker WINEPR System, version 2.11, Bruker-Franzen Analytic GmbH, 1990-1996.

[3] SimFonia, version 1. 25, Bruker Analytische Messtechnik GmbH, 1994-1996.

[4] Gaussian 03, Revision B.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria,
M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant,
J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N.
Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa,
M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P.
Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J.
Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P.
Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O.
Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G.
Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I.
Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara,
M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, et J.A.
Pople, *Gaussian Inc. Pittsburgh PA*, **2003**.

[5] M. Dieng , D. Gn. Sall, V. Jouikov, Main Group Metal Chem., 35, 2012, 141.

[6] S. Soualmi, M. Dieng, A. Ourari, D. Gn. Sall, V. Jouikov, Electrochim. Acta, 158, 2015, 457.

[7] M. Dieng, J. Simonet, V. Jouikov, Electrochem. Com., 53, 2015, 33.

- [8] J. Corey, R. West, J. Am. Chem. Soc., 85, 1963, 4034.
- [9] M. Dieng, thèse de doctorat unique, Université Cheikh Anta Diop, Dakar, 2014.
- [10] S. Soualmi, L. Ignatovich, V. Jouikov, J. Organomet. Chem., 24, 2010, 865.
- [11] S. Soualmi, *Thèse de doctorat*, Université de Ferhat Abbas, Sétif, 2007.

<u>Titre</u> : REACTIVITE ELECTROCHIMIQUE DE LA 2,2'-BYPIRIDINE COORDONNEE AVEC UN HALOSILANE

<u>Candidat</u>: M. Abdoulaye DIALLO

<u>Nature du mémoire</u>: Mémoire de master II de Chimie Physique Appliquée à l'Energie et à l'Analyse. **Devant le jury composé de :**

Président : M. Abdou Karim Diagne DIAW

Encadreur : M. Modou FALL **Encadreur** : M. Mamadou DIENG **Examinateur** : M. Moussa MBAYE Professeur Assimilé FST/UCAD Professeur Titulaire FST/UCAD Maitre de Conférences Titulaire FASTEF/UCAD Maitre de Conférences Titulaire FST/UCAD

<u>RESUME</u>

Dans la première partie de notre travail, nous avons montré que le triéthylchlorosilane forme un complexe avec la 2,2'-bipyridine. Ce complexe a été étudié par la voltammétrie cyclique. Ainsi, cette étude a permis de montrer la formation d'une liaison dative, entre le doublet libre de l'azote de la 2,2'-bipyridine et l'atome de silicium du chlorosilane. Le potentiel de réduction de ce complexe diminue de l'ordre de 1 V par rapport au potentiel de réduction de la bipy à l'absence de chlorosilane. L'étude cinétique montre que le courant du pic cathodique *Ip* du complexe Et₃SiCl•bipy en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage $v^{1/2}$ confirme que la formation du complexe Et₃SiCl•bipy en fonction du logarithme de la vitesse de balayage correspond à un processus de transfert d'électron réversible suivi par une réaction monomoléculaire. Tous ces résultats sont confirmés par les calculs DFT.

Dans la deuxième partie nous avons parlé de la fonctionnalisation de la surface de l'électrode de carbone vitreux par greffage des radicaux silyles sur cette dernière. Des analyses telles que la RPE et la MEB sont utilisées pour confirmer ce greffage.

<u>Mots clés</u> : chlorosilane, bipyridine, chlorotriéthylsilane, chlorure d'hydrogène, réduction, oxydation, voltammétrie cyclique, greffage, covalent.